

Profielen van enkele elementen in het sediment van het Schelde-estuarium

[Profiles of some elements in the sediment of the Scheldt estuary]

Verkennd onderzoek naar het voorkomen en het verloop van de concentraties van enkele weinig onderzochte elementen in het sediment van het Schelde-estuarium van Vlissingen tot Rupelmonde.

Werkdocument: RIKZ/AB-96.835x

**Tim van Hattum
Rijkshogeschool IJssel
Afstudeerverslag mei 1996**

Werkdocument

Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Kust en Zee / RIKZ

Aan

Projectgroep SAP

Rijkshogeschool IJsselmeer

Van

Tim van Hattum

Datum

22-05-1996

Nummer

RIKZ/AB-96.835x

Onderwerp

Profielen van enkele elementen in het sediment van het Schelde-estuarium.

Doorkiesnummer

294

Bijlage(n)

8

Project

SAP

Dit werkdocument beschrijft de resultaten van een verkennend onderzoek naar het voorkomen en het verloop van de concentraties van enkele weinig onderzochte elementen in het sediment van het Schelde-estuarium van Vlissingen tot Rupelmonde.

Vestiging Middelburg

Postbus 8039, 4330 EA Middelburg

Bezoekadres Grenadierweg 31

Telefoon (0118) 67 22 00

Telefax (0118) 61 65 00

Bereikbaar 20 minuten loopafstand vanaf station Middelburg richting Industriegebied Arnhem, treintaxi

Voorwoord

Dit werkdocument is het resultaat van een afstudeeronderzoek dat ik heb gedaan bij het Rijksinstituut voor Kust en Zee te Middelburg. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van een afstudeerstage voor vierdejaars milieuchemie-studenten van Rijkshogeschool IJsselland in Deventer. De afstudeerperiode liep van 22 januari tot en met 7 juni 1996.

In opdracht van het Rijksinstituut heb ik onderzoek gedaan naar weinig onderzochte elementen in het sediment van het Schelde-estuarium. Het was een boeiende opdracht en ik heb er met plezier aan gewerkt.

Gedurende het onderzoek ben ik in aanraking gekomen met een voor mij vrij onbekend natuurgebied. Met de monsternamen was het mogelijk om dit gebied beter te leren kennen. Ik vond het een schitterende ervaring om op alle locaties monsters te nemen, in het bijzonder de monsterlocaties op de platen in de Westerschelde.

De stageperiode is een leerzame en boeiende tijd geweest. Een aantal mensen zou ik persoonlijk willen bedanken voor hun bijdrage aan mijn onderzoek. Om te beginnen Belinda Kater voor de begeleiding tijdens mijn stageperiode. Daarnaast wil ik Albert Holland bedanken voor enkele inhoudelijke adviezen. Cees Joosse van de Meetdienst bedank ik voor de hulp bij het zoeken naar geschikte monsterlocaties en -methoden. Verder wil ik iedereen die hier niet vermeld wordt en toch een bijdrage heeft geleverd aan de toffe tijd die ik in Middelburg heb gehad hierbij bedanken.

Tim van Hattum.

Samenvatting

Dit afstudeerverslag beschrijft de resultaten van een verkennend onderzoek naar het voorkomen en het verloop van de concentraties van enkele elementen in het sediment van het Schelde-estuarium. De nadruk ligt hierbij op elementen waarnaar weinig onderzoek wordt verricht. Voor de meeste van deze elementen zijn er nog geen normen en ze staan niet op de lijst met milieugevaarlijke stoffen. Mogelijk horen enkele van deze elementen wel op deze lijst thuis gezien het voorkomen in hoge concentraties of de hoge toxiciteit. Aan de hand van een verkennend onderzoek worden deze elementen nader bekeken in het estuarium.

De elementen Al, Ca, Mg, Tl, Sb, Ba, Be, Bi, Co, La, Mn, Mo, Ni, Sc, Sr, Sn, Ag, V, W, en Zr zijn hiervoor geanalyseerd in sedimentmonsters van de toplaag van 39 lokaties. Daarnaast is er over de genoemde elementen literatuur verzameld. De monsters zijn genomen op slikken en platen, tussen Vlissingen en Rupelmonde. Er zijn profielen (lengtedoorsnede) gemaakt van het verloop van de concentraties van de elementen door het estuarium. Zo wordt een mogelijke toe- of afname richting Rupelmonde zichtbaar waarvoor verklaringen gezocht worden. De gehalten zijn vergeleken met de gegevens uit eerdere onderzoeken in het estuarium.

Er zijn twee hoofdredenen te noemen voor de afname van concentraties in het sediment in zee-waartse richting. Het zijn de desorptie van elementen bij toenemend zoutgehalte en de menging van relatief schoon marien slib met fluviaal slib. Daarnaast kunnen antropogene ingrepen invloed hebben op het verloop van de element profielen. Er is een afname gevonden voor de elementen calcium, magnesium en strontium richting Rupelmonde veroorzaakt door menging van marien slib, met relatief hoge concentraties, en fluviaal slib. De concentraties van cobalt, nikkel, zilver en barium blijken toe te nemen richting Rupelmonde door desorptie bij toenemende saliniteit. Mangaan en yttrium nemen toe richting Rupelmonde door menging van fluviaal slib, met relatief hoge concentraties, en marien slib. De berylliumconcentraties nemen af richting Rupelmonde. Hiervoor is geen verklaring gevonden. Titaan geeft geen duidelijk verloop door het estuarium.

De concentratie van barium is duidelijk toegenomen sinds 1988. De concentraties van cobalt, mangaan, nikkel, titaan en vanadium zijn duidelijk afgenomen sinds 1988 mogelijk door een veranderd beleid ten aanzien van lozingen.

De elementen zilver, cobalt, beryllium, lanthaan, yttrium en scandium zijn even toxisch of zelfs toxischer dan lood en zink. Deze elementen komen in lage concentraties voor in het sediment maar worden wel geloosd op het estuarium. Ze kunnen in de toekomst voor problemen gaan zorgen.

Verder onderzoek zou kunnen aantonen of er inderdaad een toename is van deze elementen in het sediment in de toekomst. Daarbij kan onderzoek naar deze elementen in de waterfase nuttig zijn ter verklaring van eventuele verhoogde concentraties. Met behulp van toxiciteitstoetsen kan de werkelijke toxiciteit van deze elementen bepaald worden. Hieruit kunnen dan weer normen afgeleid worden. Voor de besproken toxische elementen is het aan te raden ze op te nemen op de aandachtstoffenlijst. Schadelijke effecten in de toekomst zijn niet uit te sluiten.

Inhoudsopgave

1.	Inleiding	2
	1.1 Algemeen	2
	1.2 Gebiedsbeschrijving	3
2.	Werkwijze	5
	2.1 Algemeen	5
	2.2 Monsternamen	5
	2.3 Analyses	7
	2.4 Standaardisatie	7
	2.5 Uitwerking analyse resultaten	8
3.	Resultaten	9
	3.1 Granulometrische gegevens	9
	3.2 Standaardisatie	10
	3.3 Analyse resultaten	12
	3.3.1 Barium	12
	3.3.2 Beryllium	13
	3.3.3 Lanthaan	14
	3.3.4 Scandium	15
	3.3.5 Yttrium	16
	3.3.6 Mangaan	17
	3.3.7 Cobalt	19
	3.3.8 Nikkel	20
	3.3.9 Vanadium	21
	3.3.10 Zilver	22
	3.3.11 Zirkonium	23
	3.3.12 Strontium	24
	3.3.13 Titaan	25
	3.3.14 Magnesium	26
	3.3.15 Calcium	27
	3.3.16 Overige elementen	27
4.	Discussie en conclusies	28
	4.1 Granulometrische gegevens	28
	4.2 Standaardisatie	28
	4.3 Analyse resultaten	29
	4.3.1 Profielen	29
	4.3.2 Vergelijking met eerder onderzoek	31
	4.3.3 Toxiciteit	31
5.	Eindconclusies	32
6.	Aanbevelingen	33
7.	Literatuur	34
	7.1 Literatuurlijst	34
	7.2 Achtergrondinformatie	36

Bijlagen

- Bijlage I** : Afstanden van de monsterlokaties tot Vlissingen, namen van de lokaties en de datum van monsternamen (tabel 1).
- Bijlage II** : Kaartje met monsterlokaties en methode van afstandbepaling d.m.v. middel-lijn.
- Bijlage III** : Toestemming voor de monsternamen in de Zeeschelde.
- Bijlage IV** : De afkortingen van de elementen met de volledige namen en de detectielimieten (tabel 2).
- Bijlage V** : De fracties $< 63\mu\text{m}$ en $< 23\mu\text{m}$ en het percentage droge-stof van de sedimentmonsters (tabel 3).
- Bijlage VI** : De analyseresultaten over het totaal-sediment (tabel 4 en 5).
- Bijlage VII** : De gemiddelde concentraties van de elementen in het hele estuarium, de Westerschelde en de Zeeschelde (tabel 6).
- Bijlage VIII** : Profielen van zink en lood door het estuarium.

1. Inleiding

1.1 Algemeen

In het kader van het project SAP (Schelde Actie Plan) wordt onderzoek verricht naar, en advies uitgebracht over, het functioneren van het Schelde-estuarium onder het huidige en toekomstige waterbeheer. Er wordt onder andere onderzocht in welke mate het estuarium verontreinigingen bevat en er worden oplossingen gezocht om deze verontreinigingen te reduceren.

Vanuit België via de Schelde en in mindere mate vanuit de Noordzee worden veel stoffen getransporteerd naar de Westerschelde. Veel van deze stoffen hechten zich aan het zwevend slib, dat vervolgens weer sedimenteert. Om een beeld te krijgen welke stoffen en in welke mate deze stoffen zich in het sediment bevinden wordt onderzoek verricht. Slechts weinig onderzoek richt zich op het sediment, voornamelijk de waterfase wordt bekeken. Bij deze onderzoeken kijkt men naar de zogenaamde milieugevaarlijke stoffen die in de derde nota waterhuishouding worden beschreven. Maar het periodiek systeem der elementen bestaat uit veel meer elementen waarnaar weinig onderzoek wordt verricht.

Sporen-elementen zijn elementen die van nature voorkomen in bodem, grondwater en oppervlaktewater. De concentraties van deze stoffen zijn niet overal gelijk en zijn vaak van nature zo hoog dat beïnvloeding van de in bodem of in het water levende organismen niet kan worden uitgesloten. Steeds rijst de vraag of een hoge concentratie van nature aanwezig is of dat deze door antropogene beïnvloeding is veroorzaakt [Bruijn & Denneman, 1992]. Hoofd-elementen komen van nature in zeer hoge concentraties voor in het sediment.

In dit onderzoek worden juist die sporen-elementen en hoofd-elementen onderzocht die in 'standaard' sedimentonderzoeken niet worden geanalyseerd. Er is geen reden om aan te nemen dat enkele van deze elementen minder schadelijk zijn dan bijvoorbeeld zware metalen voor organismen [Annema, 1990]. Met het oog op de toenemende toepassing in de industrie als alternatief op de milieugevaarlijke stoffen is het zinvol om te bekijken in welke mate deze stoffen in het sediment voorkomen [Botterweg *et al*, 1993].

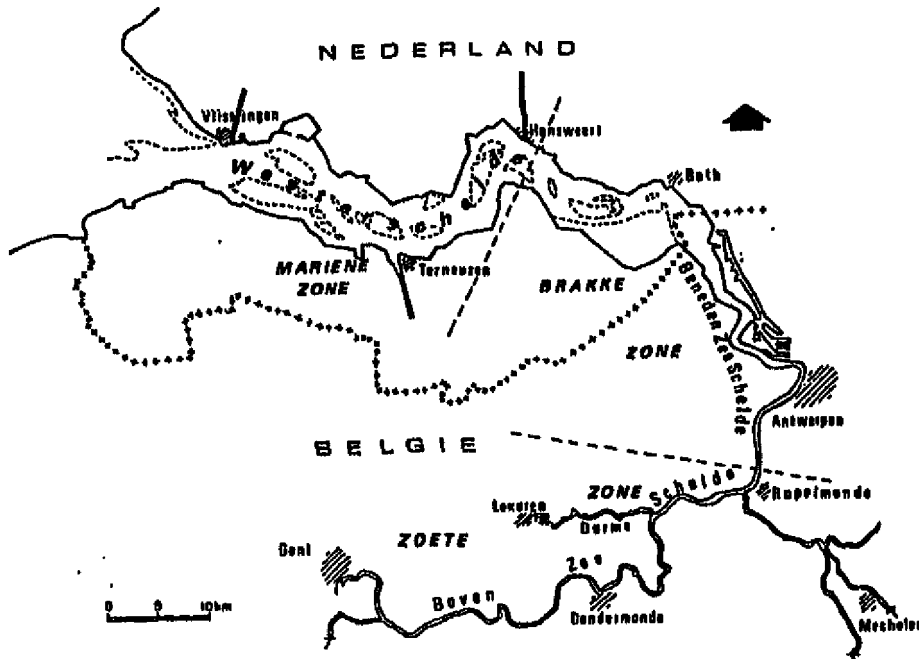
Dit verslag beschrijft een verkennend onderzoek naar de gehalten van enkele elementen in het sediment van het Schelde estuarium. Het doel van het onderzoek is inzicht krijgen in het voorkomen van enkele weinig onderzochte elementen en het verloop van de concentraties van deze elementen in het sediment van het Schelde-estuarium van Vlissingen tot Rupelmonde. Daarbij is er gezocht naar eerder gemeten gehalten van deze elementen ter vergelijking en is er gekeken naar de toxiciteit van de elementen, met als doel een indruk te krijgen van de schadelijkheid van deze elementen in verhouding tot enkele bekende zware metalen. Er zijn verklaringen gezocht voor eventuele toe- of afnames van de element-concentraties richting Rupelmonde.

Er is weinig onderzoek gedaan naar de meeste elementen die niet tot de milieugevaarlijke stoffen worden gerekend. Daarom zijn er weinig gegevens over deze elementen te vinden in de literatuur. Mogelijk komen enkele van deze elementen in hoge concentraties voor en gaan deze concentraties in de toekomst toenemen. Mogelijk zijn er andere redenen voor verhoogde of verlaagde concentraties richting Rupelmonde, dan verontreiniging. Met een verkennend onderzoek wordt dit onderzocht.

Dit werkdokument is onderverdeeld in 7 hoofdstukken. In hoofdstuk 1 wordt een gebiedsbeschrijving gegeven van het estuarium. Hoofdstuk 2 beschrijft de werkwijze van het onderzoek. In hoofdstuk 3 worden de resultaten beschreven en in hoofdstuk 4 worden de resultaten kritisch besproken en worden enkele conclusies getrokken. De eindconclusies staan in hoofdstuk 5, gevolg door enkele aanbevelingen in hoofdstuk 6. De geraadpleegde literatuur is samengevat in hoofdstuk 7.

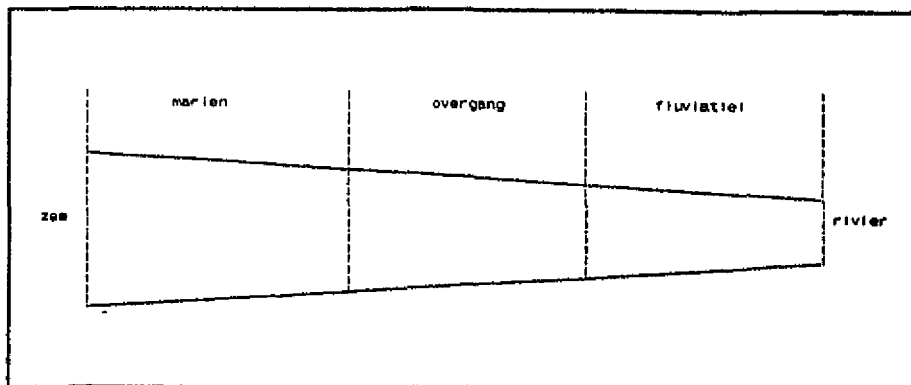
1.2 Gebiedsbeschrijving

Het Schelde-estuarium bestaat uit de overgang tussen de rivier de Schelde en de baai van de Noordzee. Een estuarium is een gebied waar rivierwater in de zee stroomt. Door menging en getijdebeweging ontstaat er een gebied met een wisselende salinitet. Het estuarium wordt onderverdeeld in de Nederlandse Westerschelde, de Beneden Zeeschelde en de Boven Zeeschelde. Het gebied strekt zich uit van Vlissingen tot aan de stuwen bij Gent. Het estuarium staat deels onder invloed van de Noordzee en deels onder invloed van de Schelde. De Schelde ontspringt in Frankrijk.



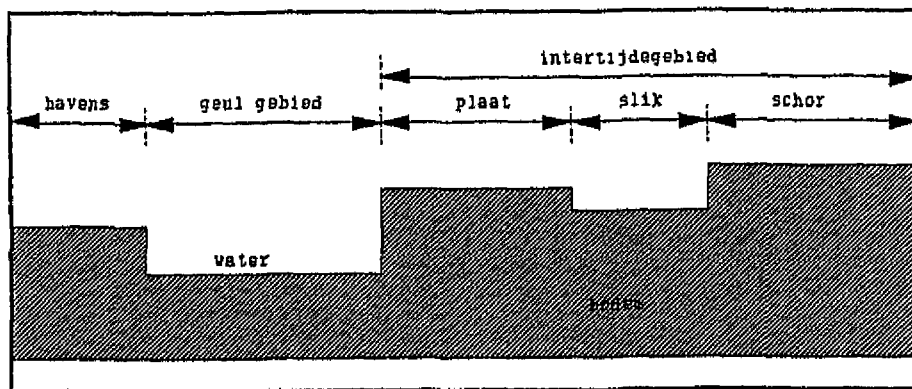
Afbeelding 1.1: Globale indeling van het estuarium.

Het estuarium is te splitsen in een marien gebied (westelijk deel Westerschelde), een overgangsged (oostelijk deel Westerschelde en Beneden Zeeschelde) en een fluviatied gebied (Boven Zeeschelde). Er wordt zoet water en fluviatied slob aangevoerd door de Schelde. Daarnaast wordt er water met een hoge salinitet en relatief "schoon" marien slob aangevoerd door de Noordzee [Maldegem, 1993]. Dit wordt schematisch weergegeven in afbeelding 1.2.



Afbeelding 1.2: Globale indeling van het estuarium.

Het Schelde-estuarium is een sedimenterend bekken, dat netto slib en zand accumuleert, waardoor er op lange termijn een zeewaartse verschuiving van het estuarium optreedt [Maldegem, 1993]. Dit betekent dat er in de huidige situatie meer slib sedimenteert dan erodeert. De kwaliteit van het aangevoerde slib heeft daarmee gevolg voor de concentratie vervuild slib in de waterbodem. In het estuarium worden schorren, slikken, platen en geulen onderscheiden. Sedimentatie vindt voornamelijk plaats op de slikken en de platen. De schorren staan soms onder water (bij springtij met storm), de slikken en platen staan voortdurend onder invloed van het tij, deze gebieden worden intergetijdgebieden genoemd. De hoeveelheid marien slib neemt in de richting van Rupelmonde af op de slikken en platen. De hoeveelheid fluviatiel slib neemt richting Rupelmonde toe [Maldegem, 1993]. Op de Nederlands-Belgische grens blijkt dat zich hier ongeveer evenveel marien als fluviatiel slib bevindt [Paepe, 1991].



Afbeelding 1.3: Indeling naar morfologische eenheden.

In dit onderzoek zijn enkel de slikken en platen onderzocht op het voorkomen van enkele elementen omdat de schorren en de geulen nauwelijks slib bevatten. Ook is het gedeelte van Gent tot Rupelmonde niet meegenomen in het onderzoek, gezien dit gebied niet tot het onderzoeksgebied van het project SAP behoort. Het gebied van Rupelmonde tot de Noordzee is de estuariene mengzone [Zwolsman & Eck, 1993].

Het estuarium wordt voor diverse functies gebruikt zoals beroepsscheepvaart, lozingen door de industrie, zoet water afvoer, delfstoffenwinning, visserij en recreatie. Deze activiteiten hebben gevolgen voor de kwaliteit van het water en daarmee voor het sediment in het estuarium.

Naast deze diverse functies heeft het estuarium als natuurgebied een grote waarde. Het is een foerageergebied voor diverse vogelsoorten, er komen diverse vissoorten voor en er leven enkele bodemdieren zoals kokkels en wadpieren in het sediment van het estuarium. Achteruitgang van de kwaliteit van het water en het sediment kan dus schadelijke gevolgen hebben voor de ecologische functie van het estuarium.

2. Werkwijze

2.1 Algemeen

Voor de uitvoering van dit onderzoek zijn diverse stappen ondernomen. Allereerst zijn de monsters genomen. Vervolgens zijn de monsters bewerkt en geanalyseerd op diverse elementen. Er is een literatuuronderzoek uitgevoerd naar gegevens over deze elementen. De resultaten van de analyses en het literatuuronderzoek zijn weergegeven in § 3.3. Verder is er onderzocht hoe de analyse resultaten gestandaardiseerd kunnen worden.

2.2 Monstername

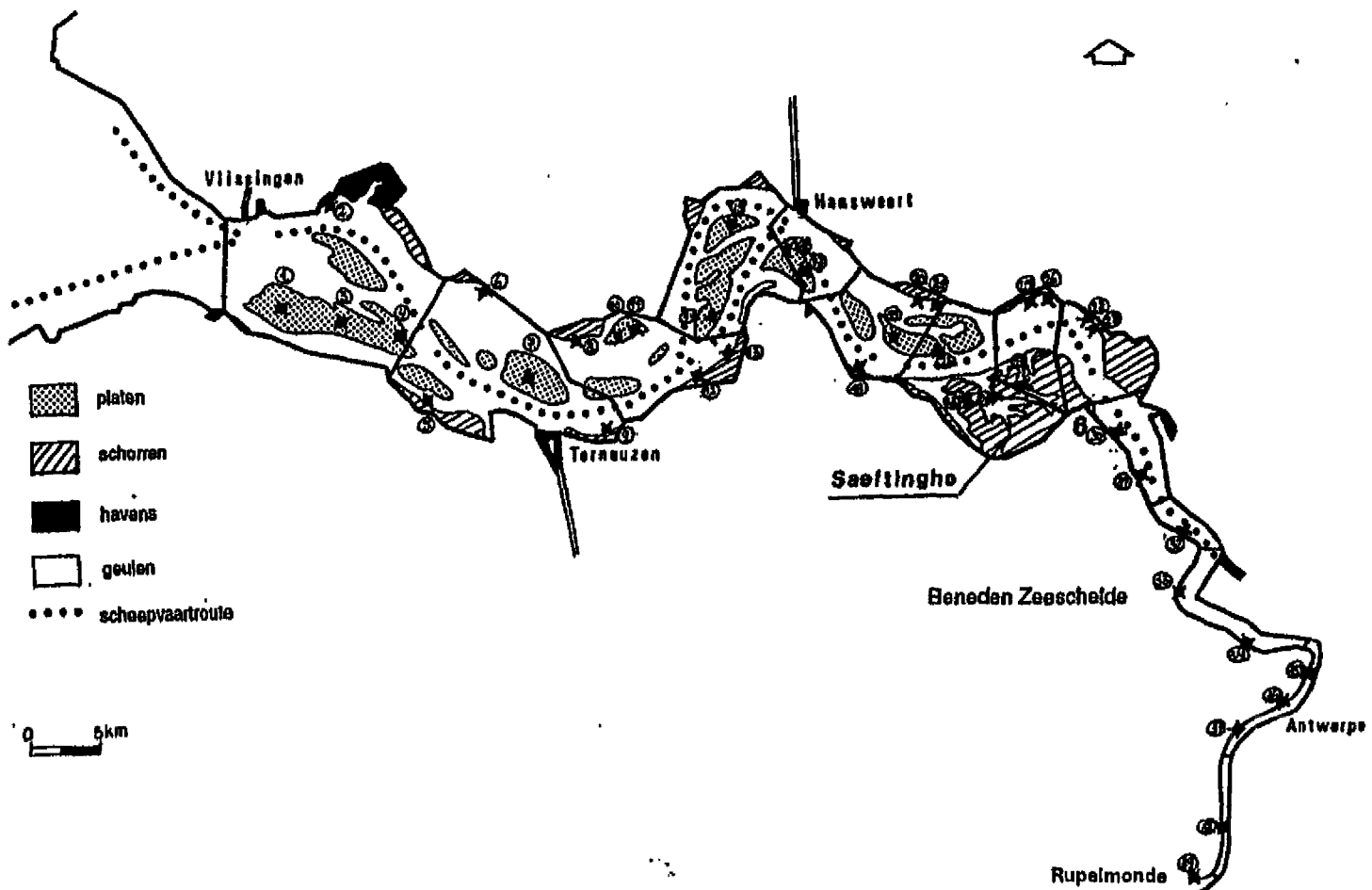
De bemonstering van de sedimentmonsters is in twee gedeelten uitgevoerd. Het eerste gedeelte betrof monstername van de Westerschelde, het tweede gedeelte monstername van de Beneden Zeeschelde. Alle monsters zijn genomen bij laagwater (eb), omdat de lokaties dan eenvoudiger te bereiken zijn.

De monstername in de Westerschelde is uitgevoerd in overleg met de Meetdienst van Directie Zeeland. Er zijn vaste meetraaien op de platen en slikken van de Westerschelde die elk uit meerdere meetpunten bestaan. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van deze raaien. De platen midden in de Westerschelde zijn met een boot bereikt. Deze bemonstering is in de periode van 5 februari tot 9 februari 1996 uitgevoerd met behulp van 'de Schenge', een boot van de Meetdienst. De raaien op de slikken zijn bemonsterd in de periode van 13 februari tot 23 februari 1996.

De bemonstering is uitgevoerd met behulp van een steekbuisje dat twee centimeter het sediment in gestoken werd. Zo werd een monster verkregen dat altijd ongeveer even diep gestoken is. Dit werd in monsterpotten van polyetheen gedaan. Op het laboratorium werden de deelmonsters van de lokaties samengevoegd en gehomogeniseerd tot mengmonsters om toevalligheden zoveel mogelijk uit te sluiten.

De monsters in de Zeeschelde zijn genomen vanaf de linkeroever van de Schelde. Hiervoor is toestemming gevraagd bij de Antwerpse Havendienst (bijlage III). Bij laagwater staat een gedeelte van de oever droog en zijn de lokaties eenvoudig te bereiken. De monsters zijn genomen op 12 maart 1996. Gezien de sedimentmonsters uit erg slap materiaal bestonden is geen gebruik gemaakt van een steekbuisje maar zijn de monsters met een plastic lepel in monsterpotten gedaan. Er zijn ter plekke mengmonsters gemaakt.

Hieronder volgt een kaartje (afbeelding 2.1) met de monsterlokatie-aanduidingen. In bijlage I staat een tabel met de afstanden van de lokaties tot Vlissingen en de namen van de lokaties. De afstanden zijn bepaald door een lijn in het midden van het estuarium te trekken en de monsterpunten met lijnen loodrecht op de middellijn te verbinden [Blom, 1983]. Dit is weergegeven in bijlage II.



Afbeelding 2.1: Kaartje met monsterlokaties.

2.3 Analyses

Vóór de uitvoering van de analyses zijn de mengmonsters gedurende ca. 70 uur gedroogd in een stoof bij 60°C. Hieruit is het droge-stofgehalte bepaald. Na het drogen is van ieder monster een gedeelte gemalen met een porseleinen mortier en vervolgens opgestuurd naar BOWAGEMI BV voor de chemische analyses. Van het overige gedeelte is in het laboratorium van het RIKZ de fractie < 63 µm bepaald.

De chemische analyses zijn uitgevoerd over het totale sedimentmonster omdat scheiding tussen bepaalde fracties niet op korte termijn mogelijk was.

Voor de chemische analyses zijn de volgende elementen bepaald: Al, Sb, Ba, Be, Bi, Ca, Co, La, Mn, Mg, Mo, Ni, Sc, Sr, Sn, Ag, Ti, V, W, Y, Zr, Pb en Zn. Deze zijn bepaald met een een-gangs-ICP-AES (Induced Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) analyse aan 0,5 gram aliquots van monsters sediment. Van 4 sedimentmonsters zijn duplo-bepalingen gedaan (lokatie 4, 7, 21 en 30). De detectielimieten per element zijn gegeven in bijlage IV. Hierin worden ook de scheikundige namen bij de afkortingen gegeven.

De fractie < 63 µm is bepaald volgens een interne methode van het RIKZ.

2.4 Standaardisatie

De analyses zijn uitgevoerd over het totale sedimentmonster. De monsters van de verschillende lokaties verschillen onderling sterk in korrelgrootte. Er zijn monsters met een hoog slibgehalte (fractie < 63 µm) en monsters met een laag slibgehalte. De geanalyseerde elementen adsorberen voor het grootste gedeelte aan de slibfractie. Monsters met een hoog slibgehalte zullen ook hoge concentraties van de elementen geven en omgekeerd. Hierdoor kunnen de concentraties van de elementen op de verschillende lokaties moeilijk met elkaar vergeleken worden.

Om de invloed van het verschil in korrelgrootte per monster uit te sluiten kunnen de monsters gestandaardiseerd worden aan een conservatief element. Om dit te doen moet er een element gezocht worden dat in dit gebied conservatief is. Onder een conservatief element verstaat men een element dat gecorreleerd is aan de fractie < 20 µm. Wanneer de correlatiecoëfficiënt (r) groter of gelijk is aan 0,90 mag er gesproken worden van een conservatief element [Schneider & Weller, 1984].

In dit onderzoek was het niet mogelijk om per monster de fractie < 20 µm te bepalen omdat de monsters al gedroogd waren, waardoor de klei deeltjes aan elkaar zijn gaan 'klitten' en als het ware grotere deeltjes zijn gaan vormen. Hierdoor zou de bepaling van de fractie < 20 µm een onecht beeld opleveren. Wel kon de fractie < 63 µm bepaald worden van alle monsters. Uit de literatuur is gebleken dat er een lineair verband bestaat tussen de fractie < 63 µm en de fractie < 23 µm [Kerdijk *et al.*, 1993]. Dit is onderzocht met de korrelgroottegegevens van het McLaren onderzoek uit 1993 en 1994 [McLaren, 1993]. In dit onderzoek is er over het Schelde estuarium een grid gelegd van 500 bij 500 meter. Op elk hoekpunt van deze grid is een sedimentmonster genomen van de toplaag waarvan de korrelgroottes zijn bepaald. Uit deze dataset zijn de korrelgroottegegevens van de slikken, platen en de Zeeschelde geselecteerd omdat enkel deze gebieden in dit onderzoek zijn bemonsterd. Om te onderzoeken of er een verband is tussen de eerder genoemde fracties is gebruik gemaakt van regressie-analyse met behulp van het programmapakket SYSTAT 5.05.

Met dit pakket is een omrekeningsmodel gebouwd uitgaande van een lineaire relatie (volgens $[23\mu\text{m}] = a \cdot [63\mu\text{m}] + b$). De voorwaarden van het regressiemodel zijn getest door na te gaan of de residuen van het regressiemodel normaal waren verdeeld, de residuen random en homogeen verdeeld waren en er geen storende uitbijters werden geconstateerd.

Met dit omrekeningsmodel zijn uit de fracties < 63 µm van de bemonsterde lokaties de fracties < 23 µm per lokatie berekend. Door deze fracties uit te zetten tegen enkele elementen kon onderzocht worden of er een conservatief element aanwezig was ($r > 0,90$).

Door de concentraties van de elementen in het totale sediment per lokatie te delen door het gehalte van het conservatieve element worden deze waarden onafhankelijk van de korrelgrootte waardoor ze met elkaar vergeleken kunnen worden.

2.5 Uitwerking analyse resultaten

Per element zijn profielen gemaakt van de element/standaard-verhoudingen per lokatie uitgezet tegen een kilometerschaal. Deze schaal loopt van Vlissingen (0 km.) tot en met Rupelmonde (90,1 km.) in België. Met behulp van het statistische programma SYSTAT is er een lijn berekend door deze punten. Wanneer de helling van de lijn significant afwijkt van 0 (bij een betrouwbaarheid van 95%) kan gesproken worden over een significante toe- of afname richting Rupelmonde. Bij iedere lijn is de overschrijdingskans (p) weergegeven. Is deze p kleiner dan 0,05, dan wordt aan het betrouwbaarheids criterium van 95% voldaan en kan de helling significant genoemd worden. In dit geval is de helling weergegeven d.m.v. een stippellijn. Wanneer de helling van de lijn niet significant is, kan er geen toe- of afname geconstateerd worden en wordt er geconcludeerd dat de concentratie over het bemonsterde traject niet veranderd. In deze gevallen is er gekeken naar de platen, noordelijke- en zuidelijke slikken en de Zeeschelde afzonderlijk. Werd in deze gevallen een significante toe- of afname gevonden dan zijn deze grafieken ook weergegeven.

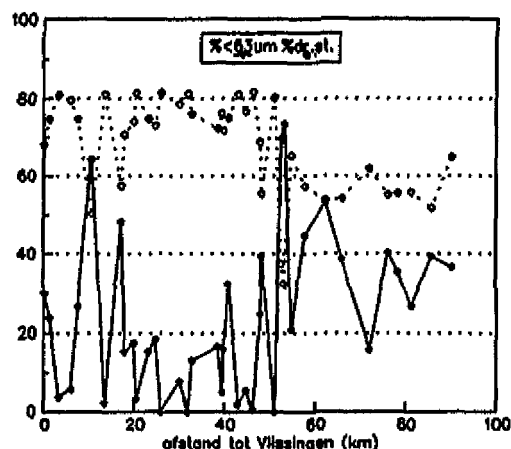
In enkele profielen is opvallend verschil tussen het verloop in het Nederlandse deel en het Belgische deel. In deze gevallen is er een stippellijn weergegeven om de grens tussen Nederland en België (ca. 60 km.) aan te geven. Op enkele lokaties werden opvallend hoge concentraties gevonden. In dat geval zijn ter verduidelijking de lokatienummers vermeld.

Bij de analyse resultaten in § 3.3 worden ook de resultaten van het literatuuronderzoek per element besproken. Er zijn vergelijkingen gemaakt met onderzoeken uit 1987 en 1988. Verder zijn de toxiciteits gegevens, voor zover bekend, vermeld. De toxiciteit is vergeleken met die van lood, nikkel of zink en ter vergelijking zijn de gemiddelde waarden van deze elementen vermeld. Daarnaast zijn er verklaringen gezocht voor een eventuele toe- of afname richting Rupelmonde en voor opvallend hoge concentraties.

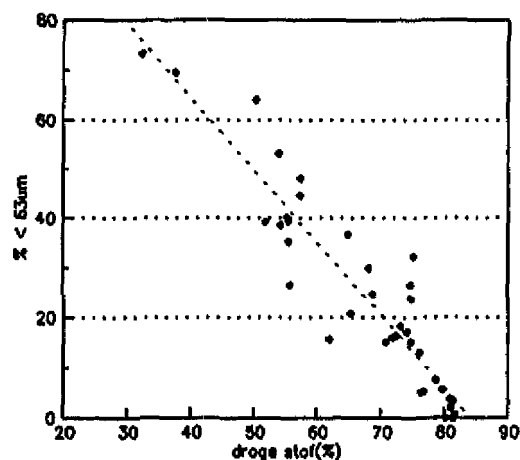
3. Resultaten

3.1 Granulometrische gegevens

De slibfracties (fractie $< 63\mu\text{m}$), de fracties $< 23\mu\text{m}$ en het percentage droge stof zijn gegeven in bijlage V. Figuur 3.1 geeft het slibgehalte en het droge stof gehalte door het estuarium weer.



Figuur 3.1: Het % $< 63\mu\text{m}$ en het % droge stof door het estuarium.



Figuur 3.2: Relatie tussen % $< 63\mu\text{m}$ en % droge stof.

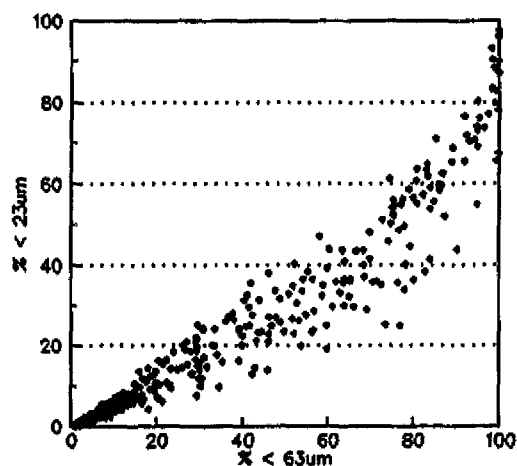
In figuur 3.1 is te zien dat het slibgehalte (fractie $< 63\mu\text{m}$) in de richting van de Noordzee afneemt. In het Belgische deel zijn de slibgehalten gemiddeld hoog. In de Westerschelde worden de gehalten lager met uitzondering van twee lokaties. Het percentage droge-stof daarentegen wordt hoger richting de Noordzee. Er is een correlatie tussen het slibpercentage en het percentage droge stof [Kerdijk *et al*, 1993]. Deze correlatie is weergegeven in figuur 3.2. De correlatiecoëfficiënt (r^2) voor dit verband is significant en bedraagt 0,866.

De reden voor dit verband is dat een monster met zeer weinig slib, en dus veel zand, nauwelijks water vasthoudt. Dit monster zal dus een hoog percentage droge stof bevatten. Anderzijds is het zo dat een monster met veel slib ook veel water kan vasthouden. Het percentage droge stof zal dan ook veel lager liggen.

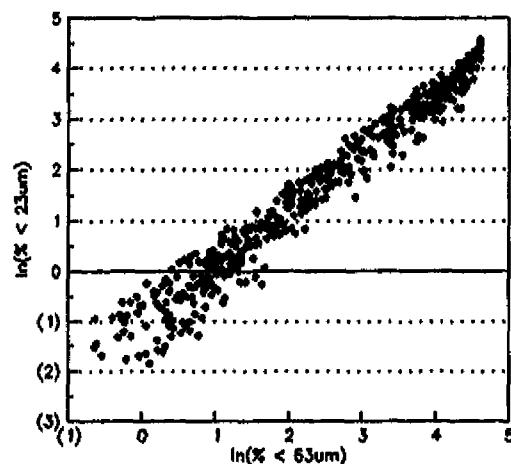
Uit deze grafiek (3.2) kunnen eventuele foutieve bepalingen van de slibfractie worden waargenomen. In dit geval zijn er geen punten die sterk afwijken van de correlatielijn. Er is geen reden om enkele punten niet mee te nemen bij het zoeken naar een conservatief element in § 3.2.

3.2 Standaardisatie

Om een indruk te krijgen welk element in dit onderzoek conservatief is wordt onderzocht of er een verband is tussen de fractie $< 23\mu\text{m}$ en een element. Hiervoor zijn eerst de fracties $< 23\mu\text{m}$ berekend uit de fracties $< 63\mu\text{m}$ met behulp van een omrekeningsmodel. Dit model is gebaseerd op korrelgroottegegevens van het McLaren onderzoek uit 1993 en 1994. Onderstaande grafieken geven het verband tussen de fracties uit het onderzoek weer.



Figuur 3.3: Verband tussen % $< 63\mu\text{m}$ en het % $< 23\mu\text{m}$.



Figuur 3.4: Logaritmisch verband tussen % $< 63\mu\text{m}$ en het % $< 23\mu\text{m}$

De fracties uit figuur 3.3 zijn logaritmisch getransformeerd om aan de voorwaarden van regressie analyse te voldoen. Met het lineaire verband uit figuur 3.4 is een omrekeningsmodel gebouwd. De correlatiecoëfficiënt (r^2) bij dit model bedroeg 0,965. Het omrekeningsmodel voldoet aan de eisen voor regressie-analyse.

De formule voor de omrekening van de percentages $63\mu\text{m}$ naar de percentages $23\mu\text{m}$ luidt:

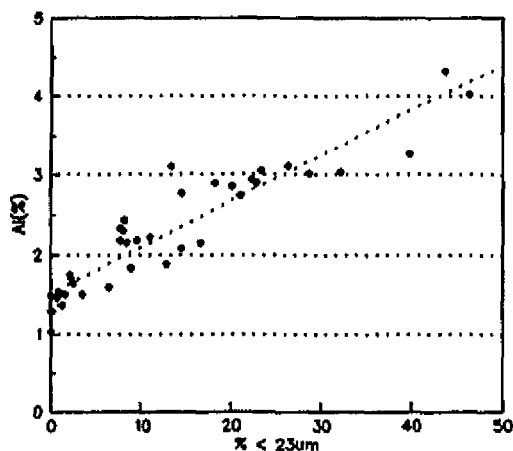
$$[23\mu\text{m}] = e^{(1,138 \cdot \ln[63\mu\text{m}] - 1,053)}$$

Waarin:

$[23\mu\text{m}]$ = % $< 23\mu\text{m}$ berekend

$[63\mu\text{m}]$ = % $< 63\mu\text{m}$ bepaald

Deze berekende waarden zijn in een grafiek uitgezet tegen de gehalten van enkele elementen. Figuur 3.5 geeft het verband tussen de fractie $< 23\mu\text{m}$ en aluminium.



Figuur 3.5: Verband tussen % $< 23\mu\text{m}$ en het conservatieve element (Al).

In het onderzoek zijn twee stoffen gevonden die als conservatief kunnen worden beschouwd. Het zijn scandium en aluminium.

De correlatiecoëfficiënt (r) van scandium is 0,9484. Voor aluminium bedraagt deze waarde 0,9315. De waarde voor scandium is hoger en geeft ook aan dat dit element conservatiever is dan aluminium. Er is toch voor gekozen om te standaardiseren aan aluminium gezien dit in de literatuur ook veelvuldig gebruikt wordt. Eventuele gegevens uit de literatuur van elementen gestandaardiseerd aan aluminium kunnen zo worden vergeleken met de element/aluminium-verhoudingen uit dit onderzoek. Zo kan een indruk worden verkregen of de gehalten zeer hoog of laag liggen.

Aluminium komt voor in kleimineralen en heeft daardoor dezelfde specifieke affiniteit voor de fijne sedimentfracties als de spoorelementen terwijl het metaal niet door de mens op het estuarium wordt geloosd. Door te delen door het aluminiumgehalte worden de spoorelement-gehalten onafhankelijk van de korrelgrootteverdeling van het sediment [Brinke, 1994].

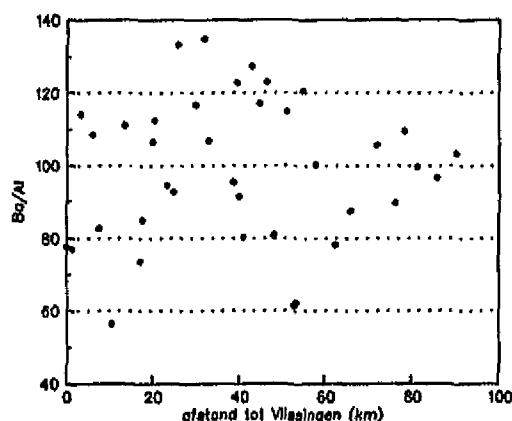
De geanalyseerde elementen worden gestandaardiseerd aan het conservatieve element. Dit betekent dat de gehalten per lokatie worden gedeeld door het conservatieve element waardoor het korrelgrootte-effekt te niet gedaan wordt.

De analyseresultaten voor alle elementen zijn opgenomen in bijlage VI. In bijlage VII staan de gemiddelde concentraties in mg/kg. door het hele estuarium, in de Westerschelde en in de Zeeschelde.

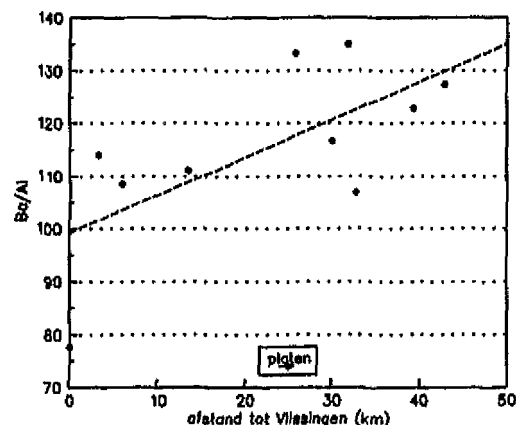
3.3 Analyse resultaten

3.3.1 Barium

Voor barium is geen significante toe- of afname richting Rupelmonde aan te tonen wanneer alle lokaties bekeken worden. Dit wordt weergegeven in figuur 3.6. Op de platen blijkt een significante toename te zijn van barium richting Rupelmonde (helling: $p=0,000$).



Figuur 3.6: Profiel van barium door het estuarium.



Figuur 3.7: Profiel van barium op de platen.

De toename van Ba richting Rupelmonde op de platen (figuur 3.7) is te verklaren door het feit dat Ba zich sterk aan zand bindt. De platen bevatten relatief veel zand waaraan dit element zich kan binden. Daarnaast is de invloed van de industriële lozingen niet uit te sluiten. Barium wordt geloosd door diverse bedrijven op het estuarium. Vanaf de rechteroever is een sterke toename van de bariumconcentratie in het estuarium gevonden in het water. De bariumconcentraties in het water op de middellijn van het estuarium nemen toe richting Rupelmonde. Bij Antwerpen zijn de concentraties relatief hoog [Blom, 1983]. Uit onderzoek is gebleken dat er een exponentiële afname is van de Ba-concentratie in het zwevend materiaal met toenemende saliniteit. Dit is te verklaren door de toenemende mate van desorptie met toenemende saliniteit [Zwolsman & Eck, 1993]. De sterke afname van Ba, op de platen, richting zee valt hiermee te verklaren.

De gemiddelde achtergrondconcentraties van barium voor zee- en rivierwater zijn ongeveer gelijk namelijk 10 mg/l. [Förstner, 1979].

Achtergrondwaarde in standaardbodem is 155 mg/kg. [Bruijn & Denneman, 1992]. De gemiddelde concentratie in het estuarium bedraagt 214 mg/kg. en is duidelijk hoger.

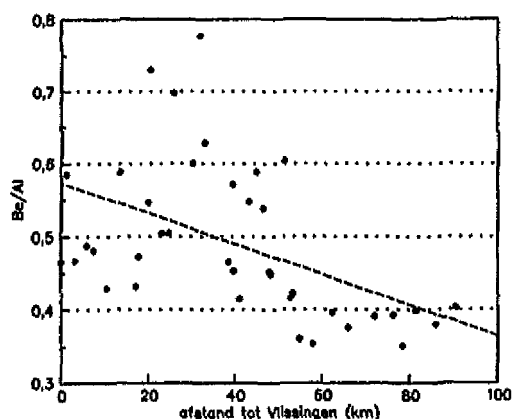
In 1987 is er nabij lokatie 23 (zie afbeelding 2.1) een Ba/Al-verhouding gevonden van 60 in de toplaag. Nabij lokatie 20 werd een verhouding van 49 gevonden in de toplaag [Zwolsman *et al*, 1991].

In dit onderzoek werden voor de lokaties 23 en 20 Ba/Al-verhoudingen gevonden van resp. 117 en 91. Deze waarden liggen duidelijk hoger en duiden mogelijk op een toename van lozing van dit element.

Ba is toxisch maar slecht opneembaar voor organismen [Wittman, 1979]. Daardoor zal barium niet snel schadelijke effecten veroorzaken.

3.3.2 Beryllium

In figuur 3.8 is te zien dat er een afname van beryllium is in de richting van Rupelmonde. De afname is significant (helling: $p=0,001$). In het Belgische deel, vanaf 60 km. veranderen de verhoudingen niet meer. Er zijn opvallend hoge verhoudingen tussen 20 en 40 km. gevonden.



Figuur 3.8: Profiel van beryllium door het estuarium.

De afname van Be richting Rupelmonde is moeilijk te verklaren. De hoge concentraties tussen 20 en 40 km. zijn mogelijk te verklaren door een lozingspunt in dat gebied. Hierover zijn in de literatuur geen gegevens gevonden.

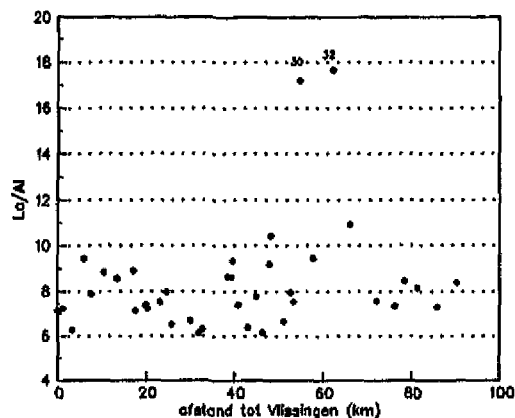
De berylliumconcentratie in het zwevend materiaal is onafhankelijk van het zoutgehalte in het water [Zwolsman & Eck, 1993]. Achtergrondwaarde van Be in rivierwater is ongeveer 1,5 maal hoger dan in zeewater [Förstner, 1979]. De afname van Be is hiermee niet te verklaren.

In 1987 werden nabij lokatie 23 en 20 Be/Al-verhoudingen gevonden van 0,3 in de toplaag van het sediment [Zwolsman *et al.*, 1991]. In dit onderzoek bedragen deze verhoudingen resp. 0,6 en 0,5. Er is dus een lichte stijging van deze concentraties sinds 1987. Achtergrondwaarde in standaardbodem is 1,1 mg/kg. [Bruijn & Denneman, 1992]. In het estuarium liggen de gevonden concentraties rond deze waarde.

Be is een zeer toxische stof en is goed beschikbaar (opneembaar) voor organismen. Dit element is toxischer dan Zn [Wittman, 1979]. Be komt echter in veel lagere concentraties voor dan Zn in het estuarium. De gemiddelde concentratie van beryllium in het estuarium bedraagt 1,1 mg/kg., voor zink bedraagt deze waarde 121 mg/kg. (bijlage VII en VIII).

3.3.3 Lanthaan

De elementen lanthaan, scandium en yttrium behoren tot de zeldzame aardmetalen. Zeldzame aarden zijn persistente verbindingen, die zich voornamelijk ophopen in de waterbodem. Gegevens over deze elementen in de literatuur zijn schaars en vaak weinig onderbouwd [Botterweg & Maas, 1993]. Voor La is geen significant verband in de richting van Rupelmonde waargenomen (helling: $p=0,138$).



Figuur 3.9: Profiel van lanthaan door het estuarium.

Een significante toe- of afname richting Rupelmonde is er niet. Wel zijn er op de lokaties 30 en 32 (figuur 3.9) duidelijk hoge concentraties van het element aanwezig. Dit is mogelijk een gevolg van lozingen.

Over het algemeen zijn concentraties van zeldzame aardmetalen in de Nederlandse waterbodems laag. Uitzondering hierop zijn de waterbodems op lokaties nabij lozingspunten. Zeldzame aardmetalen worden in de wereld bij een breed scala aan processen gebruikt en in een groot aantal produkten verwerkt. In Nederland vindt een relatief omvangrijke import van zeldzame aarden plaats. Ze worden voor het grootste deel verwerkt in FCC-katalysatoren, in verlichtingsapparatuur en in kleurentelevisie [Annema, 1990].

Lanthaan wordt geloosd op de Rijn door Kamira met een hoeveelheid van 94 ton/jaar. Gehaltes gemeten in de Rijn in 1992 liggen een factor 4 hoger dan de waarden in het Schelde estuarium. Dat is te verklaren door een veel grotere omvang van de lozingen in de Rijn.

Lanthaan bindt zich sterk aan sediment en komt nauwelijks, slechts 1%, in opgeloste vorm voor in estuaria. Hierdoor is lanthaan geschikt als tracer voor marien sediment in het Eems-Dollard estuarium [Salomons, 1978]. In dit onderzoek is het voorgaande niet zichtbaar gezien lanthaan geen duidelijk verloop heeft door het estuarium. Daarnaast zijn er lozingen bekend van lanthaan. Een eis voor een tracer is dat het niet door antropogene effecten beïnvloed mag worden.

De achtergrondconcentratie in zoet sediment is 23 mg/kg. In zout sediment bedraagt deze waarde 28 mg/kg. [Duijts *et al*, 1993]. Dit is tegenstrijdig met de gemiddeldes in de Zeeschelde en de Westerschelde. Deze bedragen resp. 28,4 en 16,9 mg/kg. (bijlage VII). Het hoge gemiddelde in de Zeeschelde is mogelijk een gevolg van industriële lozingen. Alleen de waarden op de lokaties 30 (35,9 mg/kg.) en 32 (53,5 mg/kg.) wijken hier sterk vanaf en liggen ook duidelijk boven de achtergrondwaarde.

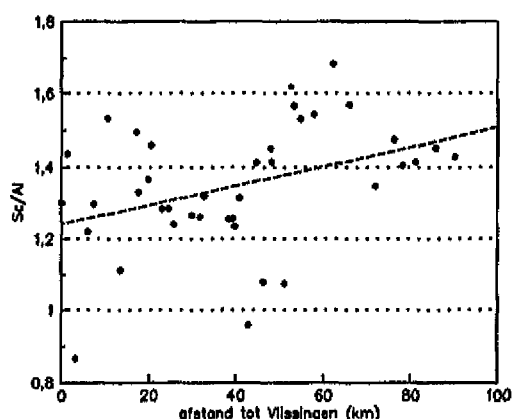
Uit een toxiciteitsonderzoek, uitgevoerd met vissen en kreeftachtigen, is gebleken dat zeldzame aardmetalen acuut matig tot zeer toxisch zijn (opgeloste concentraties). Deze acute toxiciteit (LC50) is te vergelijken met de toxiciteit van andere toxische metalen zoals cadmium, nikkel en zink. Indicatieve MTR's (Maximaal Toelaatbaar Risico) voor de getoetste zeldzame aardmetalen liggen in de orde van grootte van 0,2 - 1 µg/l (opgelost). Dit is vergelijkbaar met de MTR's voor de zware metalen chroom, lood en zink (1,3 - 2,0 µg/l) [Botterweg & Maas, 1993].

Uit deze toetsen blijkt dat de zeldzame aardmetalen niet minder toxisch zijn dan de beter bekende zware metalen. De indicatieve MTR in de bodem (mg/kg) voor lanthaan bedraagt 900.

De gemiddelde concentratie van La in het sediment bedraagt 20 mg/kg., en ligt dus ruim onder de MTR. De gemiddelde waarde voor nikkel is 10,2 mg/kg., voor lood bedraagt deze waarde 42,7 mg/kg.

3.3.4 Scandium

Scandium behoort tot de zeldzame aarden en wordt voor dezelfde toepassingen gebruikt als lanthaan. In figuur 3.10 is een significante toename van scandium te zien in de richting van Rupelmonde (helling: $p=0,018$).



Figuur 3.10:Profiel van scandium door het estuarium

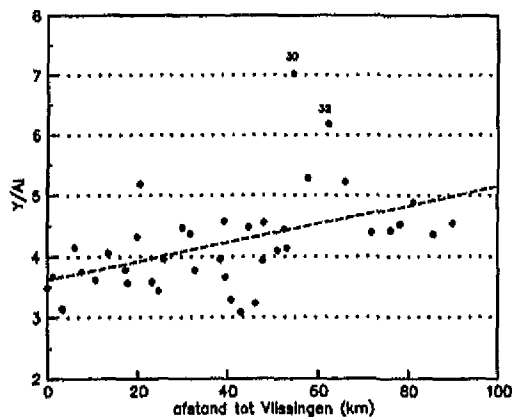
De achtergrondconcentratie in zoet sediment is 7,5 mg/kg. In zout sediment bedraagt deze waarde 10,5 mg/kg. [Duijts *et al*, 1993]. Marien slib bevat dus van nature hogere concentraties dan fluviaal slib. Dit is geheel tegenstrijdig met het resultaat in dit onderzoek. Aan de hand van dat gegeven zou er een toename van Sc moeten zijn richting zee. Door lozingen zou een dergelijk beeld kunnen zijn ontstaan, maar hierover zijn geen gegevens bekend.

De gemiddelde concentratie van Sc in het estuarium bedraagt 3,2 mg/kg. De hoogste concentratie bedraagt 5,1 mg/kg. Deze waarde ligt nog beneden de achtergrondconcentratie, dus een invloed van de industrie valt sterk te betwijfelen.

De saliniteit heeft geen invloed op de concentraties van Sc in het zwevend materiaal [Allersma, 1976]. Scandium is ongeveer net zo toxisch als lanthaan, maar komt gemiddeld in veel lagere concentraties voor in het estuarium (3,2 mg/kg.).

3.3.5 Yttrium

Ook Yttrium behoort tot de zeldzame aardmetalen. Voor dit element is een significante toename richting Rupelmonde te zien in figuur 3.11 (helling: $p=0,002$).



Figuur 3.11: Profiel van yttrium door het estuarium.

De toename van de Y/Al-verhouding is waarschijnlijk een gevolg van lozingen uit de industrie. Op lokatie 30 en 32 zijn duidelijk verhoogde concentraties aanwezig als gevolg van sedimentatie van verontreinigd slib uit de haven van Antwerpen.

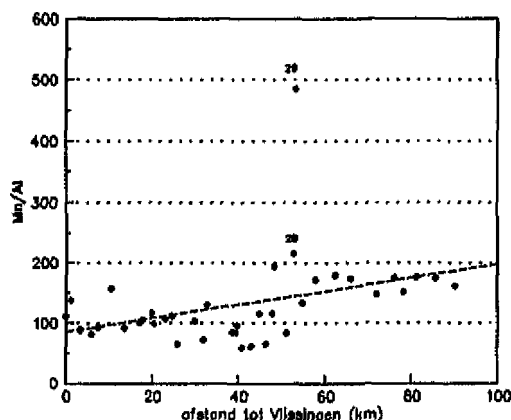
Doordat marien slib zeer lage concentraties Y bevat en fluviatiel slib t.g.v. de industrie hogere concentraties is er een afname richting zee te zien door menging van marien en fluviatiel slib.

Yttrium heeft een vergelijkbare toxiciteit als scandium, die zoals vermeld vergelijkbaar is met de toxiciteit van lood en zink. De gemiddelde concentratie voor yttrium bedraagt 9,8 mg/kg. De gemiddelde loodconcentratie is 42,7 mg/kg., voor zink is deze waarde 121 mg/kg. (bijlage VII). Yttrium ligt dus gemiddeld ruim onder de concentraties van de zware metalen.

In 1988 is er een concentratie gemeten in het estuarium van 8,4 mg/kg. ($n=20$) [Fatima *et al*, 1988]. De gemiddelde concentratie in dit onderzoek bedraagt 9,8 mg/kg. en duidt op een lichte toename van het element in het sediment. Achtergrondwaarden voor Y in het sediment zijn niet gevonden.

3.3.6 Mangaan

In de richting van Rupelmonde is een lichte stijging waar te nemen van mangaan (helling: $p=0,015$). Op lokatie 29 is een hele hoge waarde van mangaan te zien (figuur 3.12).



Figuur 3.12: Profiel van mangaan door het estuarium.

Uit onderzoek in 1983 blijkt Mn door diverse bedrijven op het estuarium geloosd te worden. Vooral vanaf Bath richting Rupelmonde blijken de concentraties in het water flink te stijgen door de industriële lozingen [Blom, 1983]. Deze sterke stijging in de waterkwaliteit is in het sediment ook terug te zien. Er is enkel een lichte toename van mangaan waar te nemen. Een andere verklaring voor de toename van de Mn/Al-verhouding richting Rupelmonde is de hogere achtergrondconcentratie van Mn in rivierwater. De gemiddelde concentratie van mangaan in rivierwater is ongeveer 15 keer zo hoog als deze concentratie voor zeewater [Förstner, 1979]. Door menging van marien met fluviatiele slib zal de concentratie richting zee afnemen.

Er blijkt een maximaal gehalte voor mangaan te zijn in het zwevend materiaal bij een gemiddelde saliniteit [Zwolsman & Eck, 1993]. Op ca. 50 km. van de zee, lokatie 26, 28 en 29 bevinden zich enkele punten duidelijk hoger. Dit is waarschijnlijk geen gevolg van de saliniteitsinvloed maar een gevolg van vervuiling uit de haven van Antwerpen.

Mangaan is tijdens het transport door estuaria sterk onderhevig aan chemische processen zoals adsorptie-, precipitatie- en mobilisatieprocessen. Vooral de adsorptie beïnvloedt de mangaangehaltes in het sediment, waardoor mangaan geen goede tracer is voor de bepaling van de herkomst van slib. Mangaan adsorbeert in sterke mate waardoor er hoge concentraties in de toplaag kunnen voorkomen. Het lijkt dan of er een verrijking van dit element heeft plaatsgevonden [Salomons, 1978].

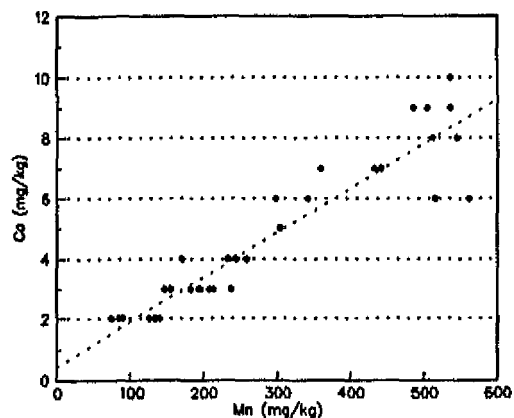
In het sediment van de Noordzee is een gemiddelde concentratie van 585 mg/kg. gemeten [5]. De gemiddelde concentratie in het estuarium bedraagt 337 mg/kg. en is dus duidelijk lager.

In 1987 is een Mn/Al-verhouding van 250 gevonden nabij lokatie 23 [Zwolsman *et al*, 1991]. Deze verhouding bedraagt in dit onderzoek 115 voor lokatie 23.

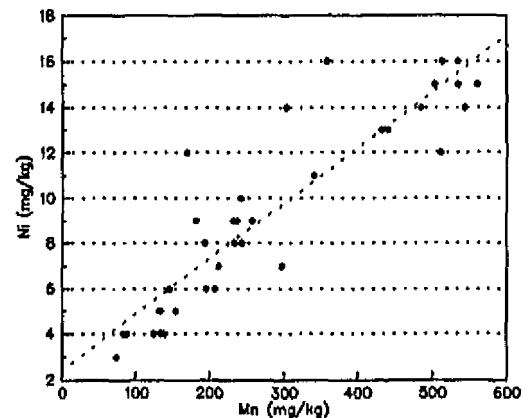
Nabij lokatie 20 werd in 1987 een Mn/Al-verhouding gevonden van 225 [Zwolsman *et al*, 1991]. Op deze lokatie bedraagt dezelfde verhouding in 1995, 96. De afname van deze waarden is mogelijk te verklaren door een afname van de lozingen van dit element door de industrie.

Eerder gemeten gemiddelde concentratie in het Schelde estuarium is 117 mg/kg. ($n=20$) [Fatima *et al.*, 1988]. In dit onderzoek ligt de gemiddelde concentratie beduidend hoger.

Verder blijkt er een verband te zijn tussen mangaan en cobalt of nikkel. Dit wordt weergegeven in de figuren 3.13 en 3.14.



Figuur 3.13: Verband tussen mangaan en cobalt.



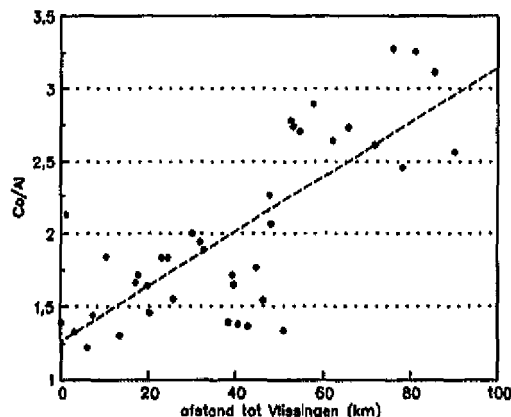
Figuur 3.14: Verband tussen mangaan en nikkel.

In het estuarium blijken deze verbanden duidelijk waarneembaar te zijn. Cobalt en nikkel gaan zich binden aan mangaan-oxides, welke zich in het zwevend slib bevinden. Dit komt vooral voor in het zuurstofrijkere deel van het estuarium [Zwolsman & Eck, 1993]. Door sedimentatie van zwevend materiaal is dit effect ook in het sediment waarneembaar. Bij een toename van de mangaangehaltes in de profielen blijken de nikkel en cobaltgehaltes dus ook toe te nemen (figuren 3.15 en 3.16).

Voor de verbanden in de bovenstaande figuren zijn de lokaties 28 en 29 niet meegenomen omdat er extreem hoge mangaanconcentraties op deze lokaties voorkomen, vermoedelijk te wijten aan sedimentatie van slib uit de haven van Antwerpen. Op de overige lokaties is een duidelijke correlatie waar te nemen tussen Mn met Co, en Mn met Ni. Deze correlaties zijn significant (methode van Pearson) en hebben correlatiecoëfficiënten (r^2) van resp. 0,8787 en 0,8185.

3.3.7 Cobalt

De Co/Al-verhouding neemt zeer duidelijk toe in de richting van Rupelmonde. Deze toename is significant (helling: $p=0,000$) en wordt weergegeven in figuur 3.15.



Figuur 3.15: Profiel van cobalt door het estuarium.

De zeer sterke toename van cobalt richting Rupelmonde zou kunnen duiden op een sterke invloed van de industrie op de cobaltconcentraties in het sediment. Cobalt blijkt een veel geloosde stof te zijn.

Uit onderzoek is gebleken dat 40-70% van het geadsorbeerde cobalt aan het zwevend materiaal, desorbeert van de kleimineralen na contact met zeewater [Allersma *et al*, 1976]. Hierdoor ontstaat een afname van de Co/Al-verhouding naar zee in het zwevend materiaal, wat daarmee eenzelfde gevolg, hetzij in mindere mate heeft voor het sediment.

De achtergrondconcentraties van Co voor zee- en rivierwater zijn nagenoeg gelijk [Förstner, 1979].

Ondanks de lage cobalt concentraties is er genoeg reden voor zorgen m.b.t. de toxische waarde van dit element [Haan & Zwerman, 1975]. Co is een zeer toxische stof en is goed beschikbaar (opneembaar) voor organismen. Co is toxischer dan Pb, Ni en Zn [Wittman, 1979]. Normen voor deze stof zijn er echter nog niet. De gemiddelde concentratie van cobalt in het estuarium is 4,9 mg/kg. Voor lood, nikkel en zink bedragen deze waarden resp. 42,7; 10,2 en 121,2 mg/kg.

Achtergrondwaarde in standaardbodem is 9 mg/kg. [Bruijn & Denneman, 1992]. De gemiddelde concentratie van Co in het estuarium ligt onder de achtergrondwaarde.

In het sediment van de Noordzee is een gemiddelde concentratie van 6,5 mg/kg. gemeten [Burton *et al*, 1994]. De gemiddelde concentratie in het estuarium bedraagt 4,9 mg/kg. In de Westerschelde en de Zeeschelde bedragen deze waarden resp. 3,9 en 7,9 mg/kg. De saliniteitsinvloed is hieraan duidelijk te zien maar beïnvloeding door de industrie is niet duidelijk zichtbaar.

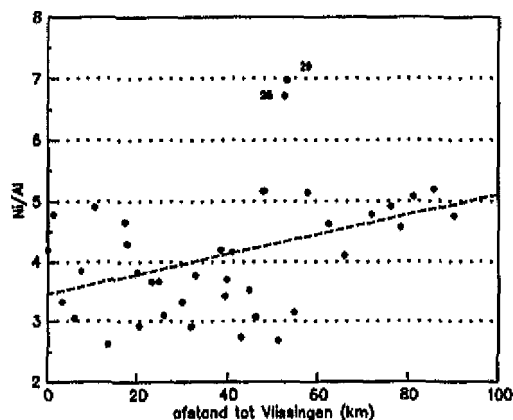
In het onderzoek 1987 is er een Co/Al-verhouding gevonden van 2,5 nabij lokaties 23 en 20 in de toplaag van het sediment. Sinds 1980 is de cobalt concentratie aan het afnemen op deze lokatie [Zwolsman *et al*, 1991]. In dit onderzoek bedragen deze verhoudingen voor de lokaties 23 en 20 resp. 1,8 en 1,6. De verhouding is dus verder afgenomen door een sterke verminderde lozing door de industrie.

Cobalt is een veel gebruikt element in verf, vernis en inkt. Het is een essentieel element voor mens

en dier. Cobalt kan zeer toxisch zijn voor planten. Meestal wordt een concentratie van 10 mg/kg. niet overschreden. Er is een sterke associatie van cobalt met mangaan door binding van cobalt aan mangaan-oxides. Dit is weergegeven in figuur 3.13 in § 3.3.6.

3.3.8 Nikkel

Nikkel blijkt in de richting van Rupelmonde significant toe te nemen (helling: $p=0,012$). Dit wordt weergegeven in figuur 3.16.



Figuur 3.16: Profiel van nikkel door het estuarium.

De toename van Ni is mogelijk mede te wijten aan lozingen uit de industrie. Nikkel wordt hoofdzakelijk gebruikt in de staalindustrie. Er zijn industriële lozingen van nikkel op het estuarium waargenomen [Rutteman & Theunissen, 1992]. Op de lokaties 28 en 29 blijken duidelijke pieken te zitten. Dit verschijnsel is ook bij mangaan op deze lokaties te zien. Er sedimenteert veel verontreinigd slib uit België op deze lokaties, waardoor hogere concentraties aangetoond worden. Het slib is vermoedelijk afkomstig uit de havens van Antwerpen.

De toename van Ni richting Rupelmonde kan ook een gevolg zijn van de achtergrondconcentratie in het rivierwater welk ongeveer 1,5 maal groter is dan voor zeewater [Förstner, 1979].

In een marien milieu blijkt Ni te desorberen van het zwevend materiaal [Allersma *et al.*, 1976]. Dit heeft mogelijk invloed op de concentraties in het sediment, welke dan ook lager zullen worden richting zee. Dit effect zal de voornaamste reden zijn van de toename van Ni richting Rupelmonde.

Nikkel is 8 keer toxischer dan zink. In niet verontreinigde omstandigheden worden waarden van 1 mg/kg. niet overschreden [Haan, 1975]. In het estuarium is een gemiddelde concentratie gemeten van 10,2 mg/kg., terwijl de gemiddelde concentratie in de Zeeschelde 13 mg/kg. bedraagt. Er kan hier dus met enige zekerheid worden gesproken van verontreiniging.

In 1987 is er een Ni/Al-verhouding gemeten van 9, nabij de lokaties 23 en 20. De Ni/Al-verhouding is sinds 1980 gaan afnemen. Tussen 1970 en 1980 bleek er een sterke stijging te zijn van Ni in het sediment door toenemende toepassing in de industrie [Zwolsman *et al.*, 1991]. De Ni/Al-verhouding in dit onderzoek bedraagt op lokatie 23; 3,5. Op lokatie 20 bedraagt deze verhouding 3,7. Het lijkt er dus op dat de afname sinds 1980 zich heeft voortgezet.

In de Waddenzee zijn Ni/Al-verhoudingen gevonden van 7,7 [Laane, 1992] en van 10 [Duijts *et al.*, 1989]. Deze waarden zijn hoger dan de gemiddelde Ni/Al-verhouding in het estuarium welke 4,4

bedraagt. Dit is te verklaren door hogere mate van verontreiniging in de Waddenzee.

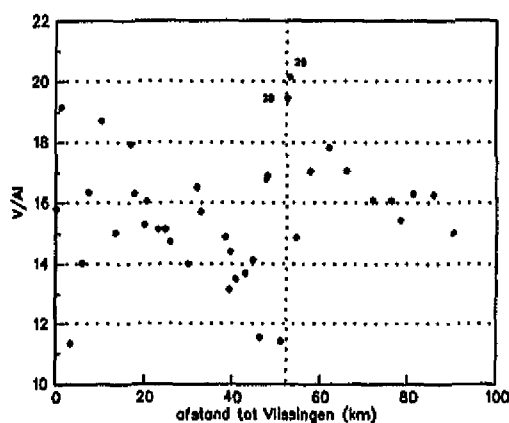
Ni is een zeer toxische stof en is goed beschikbaar (opneembaar) voor organismen [Wittman, 1979]. Gezien de hoge concentraties t.g.v lozingen moet de afname sinds 1988 zich voortzetten.

Nikkel is het enige element in dit onderzoek waarvoor een norm is gesteld. Helaas zijn de lutum- en organisch stof fracties nodig om de gehalten te toetsen aan deze norm. Deze fracties zijn niet bepaald.

Nikkel bindt zich aan mangaan-oxiden waardoor er een sterk verband voor deze elementen in het sediment bestaat. Dit is weergegeven in figuur 3.14 van § 3.3.6.

3.3.9 Vanadium

Voor vanadium is geen significante toe- of afname te constateren door het estuarium (helling: $p=0,684$).



Figuur 3.17:Profiel van vanadium door het estuarium

Opvallend is dat op de lokaties 28 en 29 (figuur 3.17) hoge concentraties te zien zijn. Deze lokaties bevinden zich vlak bij de ingang van de haven van Antwerpen. Stroomopwaarts van lokatie 34, het begin van de haven van Antwerpen, is een duidelijke stijging te zien van vanadium (van 80 tot 60 km. tot de zee). Vanadium wordt veel gebruikt in de staalindustrie.

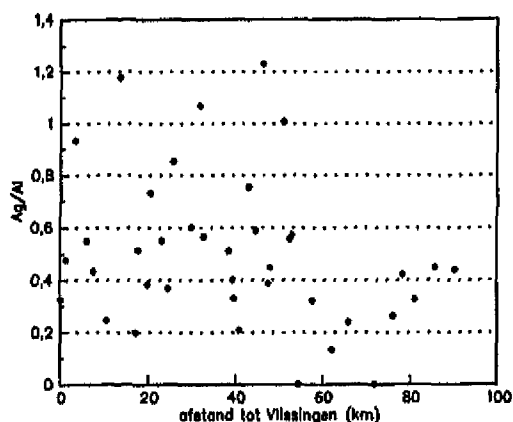
De vanadium-concentratie in het zwevend materiaal is onafhankelijk van de saliniteit van het water [Zwolsman & Eck, 1993]. De saliniteit zal dus ook geen invloed hebben op de V-concentratie in het sediment. Er is een duidelijke afname in de Westerschelde te zien tot aan de Nederlands/Belgische grens (aangegeven met stippellijn). Bij de grens liggen de verhoudingen hoog en nemen vervolgens af richting Rupelmonde. Deze afnames zijn echter niet significant.

Achtergrondwaarde in standaardbodem is 42 mg/kg. [Bruijn & Denneman, 1992]. In 1988 gemeten gemiddelde concentratie tussen Doel en Vlissingen 49 mg/kg. ($n=20$) [Fatima *et al*, 1988]. In dit onderzoek bedraagt de gemiddelde concentratie in dit gebied 37 mg/kg. Voor enkel de Westerschelde bedraagt deze waarde 34,1 mg/kg. (bijlage VII). In 1987 werd nabij lokatie 23 een V/Al-verhouding van 18,8 gevonden in de toplaag. Nabij lokatie 20 werd een verhouding van 19,7 in de bovenste 1 cm. [Zwolsman *et al*, 1991]. In dit onderzoek bedragen deze verhoudingen voor lokatie 23 en 20 beide 14. Uit de onderzoeken blijkt dat er een afname van de V-concentratie is sinds 1987. Deze afname is vermoedelijk het gevolg van verminderde lozingen door de industrie.

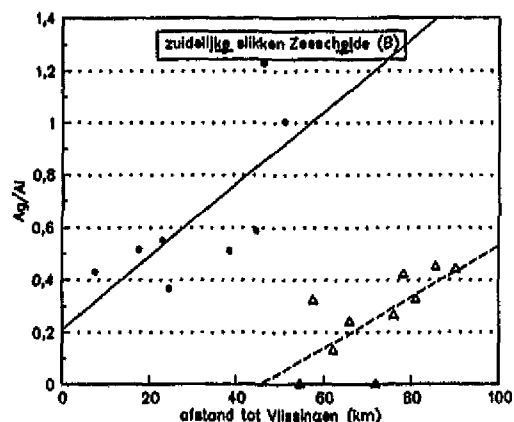
Er zijn diverse toxische effecten van V bekend op planten. Deze toxische werking begint al bij waarden van 0,5-1 mg/kg. [Haan, 1975]. De gemiddelde waarde in dit onderzoek bedraagt 37 mg/kg. en ligt hier ruim boven. Een toxisch effect van vanadium is niet uit te sluiten.

3.3.10 Zilver

Voor zilver is er geen duidelijk toe- of afname door het estuarium waar te nemen (helling: $p=0,083$). Dit is wel waarneembaar wanneer de zuidelijke slikken (helling: $p=0,047$) en de Zeeschelde (helling: $p=0,027$) afzonderlijk bekeken worden. Dan is er een significante toename van de zilverconcentraties te zien in de richting van Rupelmonde (figuur 3.19).



Figuur 3.18: Profiel van zilver door het estuarium.



Figuur 3.19: Profielen van zilver in de zuidelijke slikken en de Zeeschelde.

Deze toename (figuur 3.19) is mogelijk een gevolg van de diverse toepassingen van zilver in de industrie. Toch is het zo dat de industrie dit element zo min mogelijk zal lozen, gezien deze stof zeer kostbaar is. Uit onderzoek is gebleken dat van het geadsorbeerde zilver aan het zwevend materiaal, 20-30 % desorbeerd in een marien milieu [Allersma *et al*, 1976]. Uit een ander onderzoek is gebleken dat er een exponentiële afname van de Ag-concentratie is in het zwevend materiaal met toenemende saliniteit door desorptie van dit element [Zwolsman & Eck, 1993]. Dit is mogelijk een verklaring voor de toename van de Ag/Al-verhouding op de zuidelijke slikken en in de Zeeschelde. De achtergrondwaarde van Ag in rivierwater is ongeveer 30 maal hoger dan in zeewater, hetgeen ook invloed heeft op de concentraties in het sediment [Förstner, 1979].

Er zijn duidelijk hoge zilverconcentraties te zien tussen 0 en 50 km. De meeste van deze punten blijken afkomstig te zijn van de plaatlokaties. Zilver bindt zich mogelijk sterk aan de zandfractie.

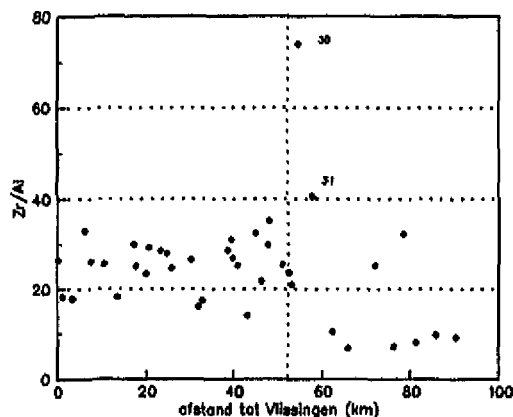
Zilver is een van de meest toxische zware metalen in aquatische ecosystemen. Dit element heeft een LC_{50} (96uur)-waarde voor de Amerikaanse oester die 1/100 is van deze LC_{50} -waarde voor zink of koper. Zilver kwam altijd in lage concentraties voor in het milieu zodat er nooit echt reden voor zorgen heeft bestaan. Door de industrie komt dit element steeds meer in het milieu terecht en gaat het zich ophopen in o.a. organismen. Dit zou kunnen leiden tot toxische effecten [Cowan *et al*, 1985].

Ag is een zeer toxische stof en is goed beschikbaar (opneembaar) voor organismen. Dit element is schadelijker dan Pb, Ni en Zn [Wittman, 1979]. De gemiddelde concentratie in het estuarium bedraagt 1,02 en ligt ruim onder de gemiddelden voor lood, nikkel en zink.

In 1987 werden nabij lokaties 23 en 20 Ag/Al-verhoudingen gevonden van 0,2 in de toplaag van het sediment [Zwolsman *et al*, 1991]. In dit onderzoek bedragen deze verhoudingen op de lokatie 23 en 20 resp. 0,6 en 0,3. Er is een lichte stijging van de verhoudingen waar te nemen t.o.v. 1987, vermoedelijk t.g.v. lozingen uit de industrie.

3.3.11 Zirkonium

Voor Zr is er geen significante toe- of afname richting Rupelmonde waar te nemen (helling: $p=0,227$). Wel zijn er opvallende hoge concentraties op de lokaties 30 en 31. Zie figuur 3.20.



Figuur 3.20:Profiel van zirkonium door het estuarium

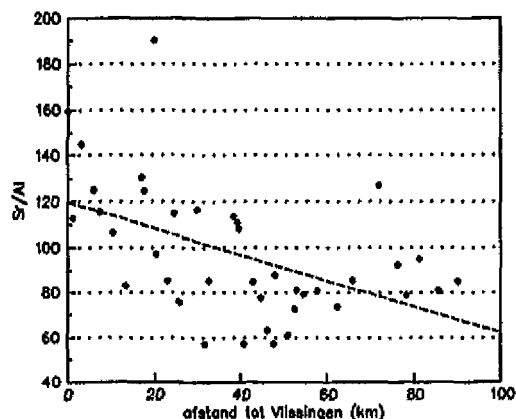
Zirkonium wordt veel toegepast bij het gebruik van kernenergie. Nabij de Belgische kerncentrale is dan ook een lichte stijging in het sediment te zien voor dit element. Enkele honderden meters ten noorden van lokatie 31 ligt deze kerncentrale. Op deze lokatie en lokatie 30 zijn verhoogde concentraties gevonden. Het overige estuarium vertoont geen opvallend beeld m.b.t. zirkonium.

Zr bindt zich sterk aan zandkorrels en niet aan slib deeltjes. Zr wordt gebruikt als tracer voor marien sediment [Brinke, 1994]. In dit onderzoek blijkt geen duidelijke toename te zijn richting zee hetgeen te verwachten zou zijn voor een tracer voor marien slib. Wel liggen de concentraties voor de lokaties na 60 km. aanzienlijk lager dan daarvoor. Mogelijk is dit te wijten aan de verminderde hoeveelheid zand en marien slib die zich op deze lokaties bevindt. De gemiddelde concentratie in de Westerschelde bedraagt 54,6 mg/kg.(bijlage VII). De gemiddelde concentratie in de Zeeschelde m.u.v. lokatie 30 en 31 bedraagt 37,3 mg/kg. In de Zeeschelde is de gemiddelde concentratie dus duidelijk lager.

Zr is toxisch maar moeilijk opneembaar voor organismen [Wittman, 1979]. Schadelijke effecten zullen zich pas bij zeer hoge concentraties voordoen, maar hierover zijn geen gegevens bekend.

3.3.12 Strontium

Sr blijkt significant af te nemen richting Rupelmonde (helling: $p=0,001$).



Figuur 3.21: Profiel van strontium door het estuarium

Strontium is een element dat van nature in hoge concentraties voorkomt. Vooral marien slib blijkt veel van dit element te bevatten. Door menging met fluviatiel slib uit België nemen de verhoudingen af in de richting van Rupelmonde (figuur 3.21).

Er is een toenemend Sr-gehalte in het zwevend materiaal bij toenemende saliniteit [Zwolsman *et al*, 1993]. Dit heeft eenzelfde invloed op het Sr-gehalte in het sediment. Achtergrondwaarde in zeewater ruim 150 maal hoger dan in rivierwater [Förstner, 1979].

Achtergrondwaarde van Sr in standaardbodem is 43 mg/kg. [Bruijn & Denneman, 1992].

De gemiddelde concentratie in het sediment van het estuarium bedraagt 219 mg/kg.

Deze duidelijke hoge concentratie t.o.v. de bodem is te wijten aan de hoge concentraties van dit element in zeewater.

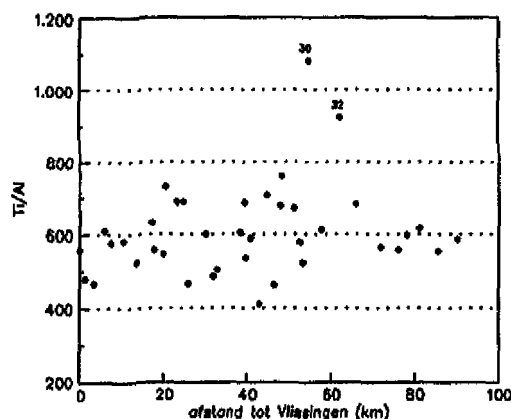
In 1988 werd een gemiddelde waarde van 306 mg/kg. ($n=20$) gemeten in het estuarium [Fatima *et al*, 1988]. Uit gegevens van 1987 is er een Sr/Al-verhouding in de toplaag van het sediment gevonden van 56 nabij lokatie 23 [Zwolsman *et al*, 1991]. In dit onderzoek bedraagt de Sr/Al-verhouding 77 op lokatie 23. Nabij lokatie 20 werd een Sr/Al-verhouding van 45 gevonden in 1987 [Zwolsman *et al*, 1991]. Dezelfde verhouding bedraagt in 1995 108 op lokatie 20. De Sr/Al-verhouding is sterk afhankelijk van het jaargetijde waarin bemonsterd wordt. Het is niet precies bekend wanneer deze bemonsteringen werden uitgevoerd zodat het moeilijk is om de verhoogde verhoudingen t.o.v. 1987 te verklaren.

Het verloop van Ca en Sr geeft een gelijksoortig beeld. Dit is te verklaren door het feit dat strontium opgenomen wordt door de carbonaatfractie [Zwolsman & Eck, 1993]. Strontium bevindt zich vrijwel uitsluitend in de carbonaatfractie van de sedimenten. Het strontiumgehalte van slibafzettingen wordt ook wel gebruikt om de herkomst van de carbonaatfractie in estuariesedimenten vast te stellen. Strontium is dus een tracer voor marien sediment [Salomons, 1978].

Strontium heeft een lage toxiciteit [Wittman, 1979].

3.3.13 Titaan

Titaan geeft geen duidelijk verloop in het estuarium, zie figuur 3.22. Er is geen significante toe- of afname richting Rupelmonde (helling: $p=0,178$).



Figuur 3.22: Profiel van titaan door het estuarium.

De verhoudingen in het estuarium veranderen niet sterk. Dit komt waarschijnlijk door de sterke relatie van Ti met aluminium. Door standaardiseren aan aluminium ontstaat een dergelijk profiel. Het element wordt wel geloosd door enkele bedrijven in het Belgische deel [Blom, 1983]. Hierdoor wordt een sterke toename van titaan in het water waargenomen. De hoge concentraties in het sediment op lokatie 30 en 32 zijn een gevolg van deze lozingen (figuur 3.22).

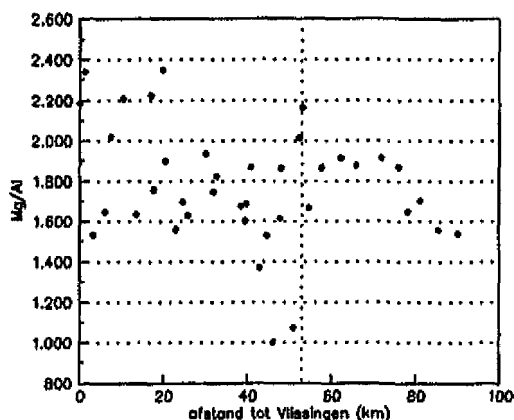
De saliniteit van het estuarium heeft geen invloed op de concentratie van titaan in het zwevend materiaal. Titaan is sterk gerelateerd aan aluminium [Zwolsman & Eck, 1993].

In 1988 werd een gemiddelde concentratie van Ti van 1500 mg/kg. ($n=20$) [Fatima *et al*, 1988]. In dit onderzoek bedraagt de gemiddelde concentratie 1415 mg/kg. De Ti concentratie is dus niet sterk veranderd. In 1987 zijn er in de toplaag van lokatie 23 en 20 Ti/Al-verhoudingen gemeten van resp. 737 en 683 [Zolsman *et al*, 1991]. In dit onderzoek bedragen deze verhoudingen resp. 706 en 535. De verhoudingen zijn in lichte mate afgenomen.

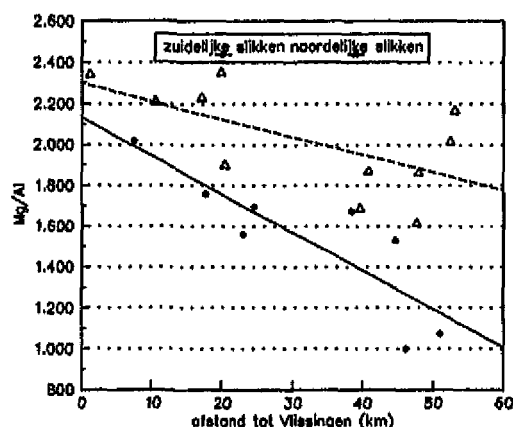
Ti is toxisch maar moeilijk opneembaar voor organismen [Wittman, 1979].

3.3.14 Magnesium

Door het estuarium (figuur 3.23) is geen significante toe- of afname te zien van Mg richting Rupelmonde (helling: $p=0,062$). In de noordelijke- en zuidelijke slikken (figuur 3.24) is een significante afname van magnesium te zien richting Rupelmonde (helling: $p=$ resp. 0,040; 0,007). Voor de platen en de Zeeschelde gaat dit beeld niet op.



Figuur 3.23: Profiel van magnesium door het estuarium.



Figuur 3.24: Profielen van magnesium in de zuidelijke en noordelijke slikken.

De magnesiumconcentratie in zeewater is gemiddeld 300 keer hoger dan de concentratie in rivierwater [Burton *et al.*, 1994]. Deze verhouding heeft invloed op de sedimentconcentraties van Mg. Het marienslib zal daarom ook van nature meer Mg bevatten dan het fluviatiel slib. Door menging van fluviatiel en marien slib ontstaat er een afname van Mg richting Rupelmonde. Dit is echter alleen in de slikken van het estuarium waarneembaar (figuur 3.24). Waarschijnlijk omdat hier het meeste slib sedimenteerd. Op de platen is weinig slib te vinden, voornamelijk zand. Hierdoor is mogelijk dit effect op de platen niet waarneembaar.

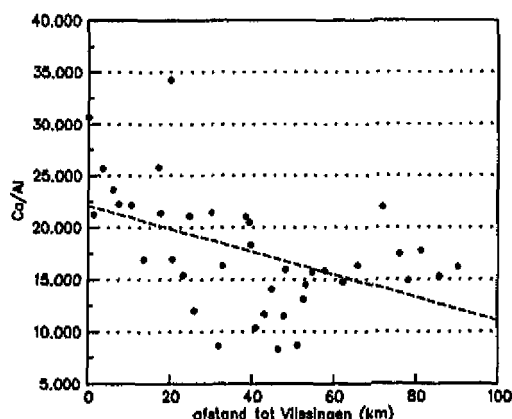
In 1987 werd nabij lokatie 23 een Mg/Al-verhouding van 2076 gevonden in de bovenste 1 cm. Nabij lokatie 20 werd een verhouding van 2048 gevonden [Zwolsman *et al.*, 1991].

In dit onderzoek bedragen deze verhoudingen voor lokatie 23 en 20 resp. 1529 en 1687. Deze verhoudingen liggen aanzienlijk lager, mogelijk door seizoensinvloeden. Daarnaast is de magnesiumconcentratie sterk afhankelijk van de mineralogische samenstelling van de monsters [Salomons, 1978]. De mineralogische samenstelling kan verschillen met de monsters uit het onderzoek van Zwolsman *et al.*

Mg heeft een lage toxiciteit [Wittman, 1979].

3.3.15 Calcium

Uit figuur 3.25 blijkt er een significante toename te zijn van calcium richting Vlissingen (helling: $p=0,002$).



Figuur 3.25: Profiel van calcium door het estuarium.

De calciumconcentratie in zeewater is gemiddeld 25 keer hoger dan de calciumconcentratie in rivierwater [Burton *et al*, 1994]. Dit zal mogelijk ook invloed hebben op de concentratie in het sediment. Calciumconcentraties in zwevend materiaal neemt toe met toenemende saliniteit in het estuarium [Zwolsman & Eck, 1993]. Hierdoor zal de Ca-concentratie in het sediment stijgen.

Calcium is een carbonaat-element. Het komt voornamelijk voor in de vorm van Ca-carbonaat. De toenemende concentratie van Ca richting Noordzee is te verklaren door fysische menging van fluviaal met marien zwevend materiaal, welk een carbonaatgehalte bevat van resp. 10 en 25% [Zwolsman & Eck, 1993]. Het verloop lijkt sterk op het verloop van strontium, doordat deze elementen beide sterk binden aan carbonaten. Als er veel carbonaten zijn kunnen deze elementen zich daaraan binden, waardoor er hoge concentraties ontstaan. Marien sediment blijkt meer carbonaten te bevatten dan fluviaal sediment.

In 1987 werd nabij lokatie 23 een Ca/Al-verhouding van 11808 gevonden in de bovenste 1 cm. Nabij lokatie 20 werd een verhouding van 10763 gevonden [Zwolsman *et al*, 1991]. In dit onderzoek bedragen deze verhoudingen voor lokatie 23 en 20 resp. 14000 en 18313. Uit onderzoek in 1988 werd een Ca concentratie gemeten van 50000 mg/kg. ($n=20$) [Fatima *et al*, 1988]. In dit onderzoek is een gemiddeld Ca-gehalte van 40490 mg/kg. gemeten in het totaal sediment.

Uit het onderzoek van 1987 blijken de verhoudingen te zijn toegenomen, uit dat van 1988 blijkt de gemiddelde concentratie te zijn afgenomen. Deze waarden zijn echter sterk afhankelijk van de samenstelling van het sediment waardoor het moeilijk wordt een verantwoorde conclusie te trekken uit deze gegevens.

Calcium heeft een lage toxische waarde [Wittman, 1979].

3.3.16 Overige elementen

De elementen Mo, Sn, Sb, W en Bi bleken onder de detectielimieten te liggen. Hier wordt in dit onderzoek niet verder op ingegaan. De detectielimieten voor alle elementen zijn weergegeven in bijlage IV.

4. Discussie en conclusies

4.1 Granulometrische gegevens

De bepaling van de fractie $< 63\mu\text{m}$ is niet zeer nauwkeurig. Bij de bepaling kunnen makkelijk fouten worden gemaakt waardoor de waarden te hoog of te laag worden. De bepaling van het vochtgehalte, door verdamping van dit vocht in de stoof, is nauwkeurig. Hieruit kan het droge stofgehalte bepaald worden. Door het droge stofgehalte en de fractie $< 63\mu\text{m}$ tegen elkaar uit te zetten kan gekeken worden of er enkele bepalingen van de fractie $< 63\mu\text{m}$ sterk afwijken, gezien tussen de twee waarden een lineair verband zit. Uit de grafiek die dit verband weergeeft kan worden aangenomen dat er geen bepalingen te onnauwkeurig om mee te nemen naar de bepaling van het conservatieve element. De monsters waren al ca. 70 uur gedroogd bij 60°C voor de bepaling van deze fracties werd uitgevoerd. Mogelijk heeft dit invloed gehad op de bepaling. De slibfractie neemt toe in de richting van Rupelmonde.

4.2 Standaardisatie

Bij de standaardisatie vallen een aantal kanttekeningen te plaatsen. Allereerst is er een formule afgeleid voor de bepaling van de fractie $< 23,3\mu\text{m}$ uit de fractie $< 63\mu\text{m}$. Deze formule is afgeleid uit een dataset uit 1993 en 1994. Er zijn weinig gegevens bekend over de betrouwbaarheid van deze dataset en de gegevens zijn niet uit hetzelfde jaar als dit onderzoek, mogelijk zijn de verhoudingen tussen de fracties veranderd. De afgeleide omrekeningsformule voldoet aan de statistische eisen. De bepalingen van de fracties $< 63\mu\text{m}$ zijn zoals vermeld in § 4.1 niet volledig betrouwbaar waardoor de fracties $< 23\mu\text{m}$ dit ook niet zullen zijn.

Door de fracties $< 23\mu\text{m}$ te correleren aan enkele elementen ontstaat een beeld welke elementen zich conservatief gedragen in het estuarium. Volgens *Schneider & Weiler 1984* moet echter de fractie $< 20\mu\text{m}$ correleren met het conservatieve element. Deze afwijking van $3\mu\text{m}$ is bij de standaardisatie verwaarloosd en zou samen met de onnauwkeurige bepaling van de fracties invloed kunnen hebben op de correlatiecoëfficiënt van het conservatieve element.

Ondanks deze beperkingen ontstaat er zo toch een beeld welk element conservatiever is dan de ander. Gezien aluminium en scandium een veel hogere correlatiecoëfficiënt hebben dan de overige elementen is er aangenomen dat deze elementen als conservatief mogen worden beschouwd. In de literatuur wordt aluminium veelvuldig zonder enige toelichting als standaard gebruikt.

4.3 Analyse resultaten

4.3.1 Profielen

Bij de analyses van de elementen zijn voor vier lokaties duplo-bepalingen gedaan. Daaruit is gebleken dat de analyses van de meeste elementen betrouwbaar zijn. Voor enkele elementen bleken de duplo's echter op meerdere lokaties meer dan 10% af te wijken van elkaar. Het betreft de elementen Ba, La, Zr en Mn. De bepalingen van deze elementen zijn dus minder betrouwbaar te noemen. De profielen van barium, lanthaan en zirkonium door het estuarium vertonen geen toe- of afname. Mogelijk is dit te wijten aan de onnauwkeurige bepalingen, maar met zekerheid is dit niet te zeggen. In de profielen van barium en zirkonium is wel te zien dat de element/aluminium-verhoudingen hoger liggen op zandhoudende lokaties als gevolg van de sterke binding aan de zandfractie in plaats van de kleifracctie. Dit is ook waargenomen voor zilver. Voor deze elementen is de standaardisatiemethode, die gebaseerd is op binding van elementen aan de fijnste fracties, niet geheel juist. De profielen voor deze elementen geven dus mogelijk een onjuist beeld. Om dit aan te tonen zou er gestandaardiseerd kunnen worden aan een element dat conservatief gedrag vertoont in de zandfractie. Silicium is hiervoor een geschikt element. Standaardisatie aan dit element geeft een betrouwbaarder beeld. In dit onderzoek is dit alternatief niet uitgevoerd.

De monsters zijn gedroogd in een droogstoof omdat er geen vriesdroger beschikbaar was. In een droogstoof is de kans op verontreinigingen van de monsters veel groter. Mogelijk zijn enkele concentraties daardoor beïnvloed maar dit is verder moeilijk te controleren. Er is vanuit gegaan dat dit zich niet heeft voorgedaan.

De concentraties van de elementen bismut, molybdeen, antimoon, tin en wolfrum lager onder de detectielimieten en zijn in dit onderzoek niet verder uitgewerkt.

Calcium en magnesium zijn hoofdelementen. Ze komen in hoge concentraties voor in marien slib. Door de Noordzee komt dit marien slib in het estuarium terecht. Hier wordt ook fluviatiel slib afgezet met een lagere concentratie van deze elementen. Door het estuarium heen wordt dus fluviatiel slib met marien slib gemengd. Als gevolg van deze menging zullen de concentraties van calcium en magnesium afnemen in de richting van Rupelmonde. Dit geldt ook voor het spoor-element strontium. Voor calcium en strontium geldt daarnaast dat deze elementen voornamelijk als carbonaten voorkomen. Het marien slib bevat 25 % aan carbonaten terwijl het fluviatiel slib maar 10 % carbonaten bevat. Hierdoor kunnen zich meer carbonaat-elementen binden aan marien slib dan aan fluviatiel slib. Dit is ook te zien aan de grote gelijkenis tussen de profielen van calcium en van strontium.

Elementen als barium, nikkel, zilver en cobalt blijken bij toenemende saliniteit te desorberen uit het zwevend materiaal zodat het weer vrij in het water terecht komt. Hierdoor neemt de concentratie van deze elementen in het zwevend slib af richting zee. Of dit verschijnsel precies zo verloopt in het sediment is niet bekend, maar aangenomen dat het zwevend materiaal sedimenteerd zou een dergelijk effect ook te zien moeten zijn in het sediment.

Voor nikkel en barium is er een duidelijke afname gevonden in zeewaartse richting door het estuarium heen. Voor barium werd dit verschijnsel alleen zichtbaar in de platen, vermoedelijk doordat barium zich voornamelijk bindt aan zand en de platen voornamelijk zand bevatten. Voor zilver kon het in de zuidelijke slikken aangetoond worden en in de Zeeschelde.

Fluviatiel slib bevat van nature hogere concentraties van de elementen zilver, yttrium en mangaan dan marien slib. Door menging van dit slib ontstaat er een afname van deze elementen in zeewaartse richting. In de profielen is dit effect te zien voor yttrium en mangaan. Voor zilver is dit effect in de zuidelijke slikken en in de Zeeschelde zichtbaar. Waarschijnlijk is het effect het grootst in de Zeeschelde en is de afname van zilver in de zuidelijke slikken in zeewaartse richting voornamelijk te

wijten aan de desorptie van het element omdat daar de invloed van de saliniteit groter is. Waarom er geen afname van zilver in de platen en in de noordelijke slikken is gevonden is niet precies bekend. Door de mogelijk sterke binding van zilver aan de zandfractie kan er een verkeerd beeld zijn ontstaan.

Mangaan blijkt in sterk verhoogde concentraties in de toplaag voor te komen door diagenetische processen. Als gevolg van deze processen komen er in het poriënwater van mariene sedimenten zeer hoge gehalten aan mangaan voor. Door diffusie en consolidatie wordt de toplaag verrijkt met mangaan waardoor een verstoord beeld ontstaat [Salomons, 1978]. In dit onderzoek zijn de mangaangehaltes in het mariene gedeelte echter lager dan in het brakke of fluviatiele deel. Of zich hier een dergelijk proces ook heeft afgespeeld is dus niet waargenomen. Het onderzoek van Salomons is echter uitgevoerd in het Eems-Dollard estuarium. Mogelijk vindt dit proces niet of in mindere mate plaats in het Schelde estuarium. De overige elementen komen meestal ook in hogere concentraties voor in de toplaag ten opzichte van het onderliggende gereduceerde sedimentpakket, maar dit verschil beïnvloed het verloop van de profielen niet.

De saliniteit heeft geen invloed op de concentratie titaan in het sediment. De titaangehaltes in het fluviatiel en marien slib zijn ongeveer gelijk. Er is geen duidelijk verloop van dit element door het estuarium. Van titaan is bekend dat het sterk gerelateerd is aan aluminium. Door te standaardiseren aan aluminium is het logisch dat er een weinig veranderend profiel ontstaat, want wanneer er veel aluminium is, is er ook veel titaan en omgekeerd, maar de verhouding blijft in de zelfde orde van grootte liggen.

Ditzelfde geldt voor vanadium alleen is dit minder duidelijk terug te zien in het profiel door het estuarium. Opvallend in het profiel is dat de verhoudingen van 0 km. tot 50 km. sterk afnemen en enkele kilometers verder zeer hoog liggen en dan weer afnemen richting Rupelmonde. Hier is geen duidelijke verklaring voor gevonden.

Beryllium vertoont een duidelijke toename in zeewaartse richting. De saliniteit heeft geen invloed op de beryllium concentratie in het zwevend materiaal. Verder is bekend dat de achtergrondconcentratie in rivierslib 1,5 maal hoger ligt dan in zeeslib. Deze gegevens zijn echter gemiddelden van sedimenten over de hele wereld. Deze waarden zijn dus niet representatief voor dit gebied. Vermoedelijk is de berylliumconcentratie in het zeesediment in dit gebied hoger dan de concentratie in het riviersediment, zodat er door menging een afname van beryllium in de richting van Rupelmonde ontstaat. Hierover is geen zekerheid.

Voor het element scandium valt op te merken dat het toeneemt richting Rupelmonde. Scandium is aangemerkt als conservatief element. Dit betekent dat het gecorreleerd is aan de fractie $< 23\mu\text{m}$. Door scandium te standaardiseren aan aluminium verdwijnt de invloed van het korrelgrootte effect. Scandium zou dus net zoals titaan, dat gerelateerd is aan aluminium, geen duidelijk verloop door het estuarium moeten geven. Dit is echter wel het geval. Vermoedelijk zijn deze fluctuerende Sc/Al-verhoudingen het gevolg van 'ruis'. Hiermee worden de punten bedoeld die bij de standaardisatie niet precies op de lijn liggen. Wordt de y-as van de profielen in procenten afwijking van het gemiddelde uitgezet dan blijkt de afwijking toch groot te zijn. Mogelijk zijn er afwijkingen door industriële lozingen maar deze hadden bij de standaardisatie al zichtbaar moeten zijn.

Op lokatie 30 en 32 nabij de haven van Antwerpen zijn verhoogde concentraties van lanthaan, yttrium en titaan gevonden vermoedelijk ten gevolge van industriële lozingen op de Schelde. Op de lokaties 28 en 29 nabij de Ingang van de haven van Antwerpen zijn verhoogde concentraties van mangaan, nikkel en vanadium gevonden vermoedelijk door sedimentatie van slib uit deze haven. Op lokaties 30 en 31 zijn verhoogde zirkonium gehalten gevonden, mogelijk afkomstig van de kerncen-

trale die zich nabij lokatie 31 bevindt. Er is echter weinig zekerheid over deze lozingen gezien de gegevens uit de literatuur van 1983 zijn. Mogelijk zijn er lozingen gestopt of andere bijgekomen. Een andere verklaring voor de verhoogde concentraties op deze lokaties is niet gevonden. De besproken lokaties bevinden zich nabij de haven van Antwerpen en zijn allemaal slibrijk.

4.3.2 Vergelijking met eerder onderzoek

De concentraties van de elementen barium, zilver, beryllium, yttrium en strontium liggen hoger dan in 1988. Voor barium is er een hoge stijging waargenomen, voor de andere elementen is deze stijging te klein om er conclusies uit te trekken. De concentraties van de elementen cobalt, mangaan, nikkel, titaan en vanadium zijn afgenomen sinds 1988. Dit komt mogelijk door verminderde lozingen door een veranderd beleid ten aanzien van lozingen. De afname van magnesium ten opzichte van het onderzoek in 1988 is vermoedelijk te wijten aan een veranderde mineralogische samenstelling van de monsters en mogelijk seizoensinvloeden.

Bij deze vergelijkingen uit 1988 moet opgemerkt worden dat deze gehalten gemeten zijn over het hele sedimentmonster en ook net zoals in dit onderzoek de gehalten gestandaardiseerd zijn aan aluminium. Er mag dus vanuit worden gegaan dat de vergelijking betrouwbaar is. De gegevens uit 1988 van *Zwolsman et al 1991* beperken zich tot de omgeving van lokatie 20 en 23, helaas waren er weinig andere gegevens ter vergelijking te vinden in de literatuur. Vaak werd in de gegevens een andere standaardisatie gebruikt of werden andere dieptes bemonsterd waardoor een vergelijking niet mogelijk is. Een vergelijking met normen kon niet worden gemaakt omdat voor deze elementen m.u.v. nikkel nog geen normen bestaan. Er zijn ook geen recentere gegevens gevonden, omdat er in heel weinig onderzoek over deze elementen gesproken wordt.

4.3.3 Toxiciteit

Over de toxiciteit van de elementen zijn enkele gegevens bekend. Enkele toxische elementen naar afnemende toxiciteit: $Ag > Co > Pb > Ni > Be > Zn > Mn > Ba$.

Opvallend is dat zilver en cobalt vele malen toxischer zijn dan lood en zink, terwijl deze niet als probleemstoffen worden vermeld. De reden hiervan is dat zilver en cobalt meestal in zeer lage concentraties voorkomen, waarbij geen schadelijke effecten kunnen optreden.

Verder is er bekend dat de zeldzame aarden lanthaan, scandium en yttrium ongeveer dezelfde toxische waarden hebben als cadmium, lood en zink welke bekend staan als zeer milieu gevaarlijk.

Calcium, magnesium, aluminium en strontium hebben een lage toxiciteit. Titaan, zirkonium, lanthaan en barium zijn toxisch maar komen voornamelijk voor gebonden aan deeltjes waardoor ze voor organismen moeilijker opneembaar zijn. De meeste toxiciteitsgegevens zijn afkomstig van toetsen in het water. Daarom kunnen er ook geen gehalten worden vergeleken met LC50-waarden, gezien deze voor organismen (meestal kreeftachtigen) in het water gelden. De vergelijking van de gehalten geeft enkel aan welk element toxischer is dan de ander.

De volgorde van voorkomen van de gemiddelde element/aluminium-verhoudingen in het sediment van het gehele Schelde-estuarium:

$Ca > Al > Mg > Ti > Mn > Ba > Sr > Zn > Zr > Pb > V > La > Y > Ni > Co > Sc > Be > Ag$.

De meest toxische elementen komen in lage concentraties voor in het sediment, maar een schadelijk effect is niet uit te sluiten. Gezien lanthaan en yttrium gemiddeld in hogere concentraties voorkomen als nikkel en deze elementen een vergelijkbare toxiciteit hebben is het waarschijnlijk dat lanthaan en yttrium eerder schadelijke effecten zullen veroorzaken dan nikkel in het estuarium.

De meest toxische elementen komen in lage concentraties voor in het sediment en zullen waarschijnlijk geen direct probleem vormen voor de organismen in het estuarium. Bij een toenemend gebruik kunnen deze elementen echter voor problemen gaan zorgen.

5. Eindconclusies

De twee hoofd-redenen voor de afname van de concentraties van elementen in zeewaartse richting zijn de desorptie van elementen door het zeewater en de menging van relatief "schoon" marien slib met het fluviatiel slib waardoor de concentraties veranderen. Daarnaast kunnen antropogene handelingen invloed hebben op het verloop van de element/aluminium verhoudingen.

Aluminium en scandium zijn geschikt als standaard om het korrelgrootte effect te minimaliseren. Ter vergelijking met andere onderzoeken is het beter aluminium te gebruiken.

De calcium, magnesium en strontium gehalten nemen af in de richting van Rupelmonde door menging van marien en fluviatiel slib. De concentraties van de elementen cobalt en nikkel nemen af in zeewaartse richting als gevolg van desorptie bij toenemende saliniteit. Dit is ook waargenomen voor barium op de platen en voor zilver in de zuidelijke slikken. De mangaan en yttrium concentraties nemen toe in de richting van Rupelmonde als gevolg van menging van fluviatiel slib, met relatief hogere concentraties, en marien slib. Barium en zirkonium binden zich sterk aan de zandfractie waardoor de element/aluminium-verhoudingen hoger zijn op zandhoudende lokaties. Titaan geeft geen duidelijk verloop in het estuarium doordat het sterk gerelateerd is aan aluminium en er gestandaardiseerd is aan dit element. Beryllium geeft een afname richting Rupelmonde waarvoor geen duidelijke verklaring gevonden is.

De concentraties van de elementen bismut, molybdeen, tin, antimoon en wolfram in het totaalsediment lagen onder de detectielimieten.

De concentraties van de elementen zilver, beryllium, yttrium en strontium zijn licht gestegen ten opzichte van onderzoek uit 1988. De concentraties van barium zijn sterk gestegen in vergelijking met dat onderzoek. De concentraties van de elementen cobalt, mangaan, nikkel, titaan en vanadium zijn afgenomen sinds 1988. Dit komt mogelijk door verminderde lozingen door een veranderd beleid ten aanzien van lozingen.

De volgorde van voorkomen van de gemiddelde element/aluminium-verhoudingen in het sediment van het gehele Schelde-estuarium:

$Ca > Al > Mg > Ti > Mn > Ba > Sr > Zn > Zr > Pb > V > La > Y > Ni > Co > Sc > Be > Ag$.

De meeste elementen komen in lage concentraties voor waarbij nog geen schadelijke effecten zijn waargenomen. Voornamelijk zilver, cobalt, beryllium, nikkel, lanthaan, yttrium en scandium zijn stoffen die toxischer of net zo toxisch zijn als lood en zink en in de toekomst voor problemen kunnen gaan zorgen.

Op enkele lokaties zijn duidelijk verhoogde concentraties van enkele elementen gevonden. Op lokatie 30 en 32 werden verhoogde lanthaan-, yttrium- en titaanconcentraties gevonden als gevolg van lozingen. Op lokatie 28 en 29 werden verhoogde mangaan-, nikkel- en vanadium-concentraties gevonden uit de haven van Antwerpen. En de lokaties 30 en 31 hadden verhoogde zirkonium-concentraties vermoedelijk uit de nabij gelegen kerncentrale.

6. Aanbevelingen

Naar aanleiding van het onderzoek kunnen enkele aanbevelingen gedaan worden voor een eventueel verder onderzoek.

Allereerst is het nuttig om enkele elementen met een hoge toxische waarde nader te onderzoeken in het estuarium. Het betreft voornamelijk de elementen zilver, cobalt, beryllium, nikkel, lanthaan, yttrium en scandium. Deze elementen komen in relatief lage concentraties voor maar hun toxische waarde is gelijk of groter dan deze waarde voor zink en lood. Het is interessant om de concentraties van deze elementen in de tijd in de gaten te houden. Vooral ook met het oog op de toenemende toepassing van deze elementen in de industrie kunnen deze elementen mogelijk voor problemen gaan zorgen in de toekomst in het estuarium. De elementen kunnen milieuschadelijke effecten veroorzaken waardoor ze een plaats op de aandachtstoffenlijst verdienen. Veel over deze stoffen is nog onbekend zodat verder onderzoek noodzakelijk is.

Verdere toxiciteitstoetsen en een plaats op de aandachtstoffenlijst voor deze elementen is dus aan te bevelen. Ook verder onderzoek naar deze elementen in andere gebieden kan nuttig zijn. Er zijn gebieden waar enkele van deze elementen veel worden geloosd door de industrie waardoor mogelijk toxische effecten aantoonbaar zijn.

Verder worden er in de literatuur diverse standaardisatie methoden gebruikt zoals bepalingen in de fractie $< 63\mu\text{m}$, gehalten bij $50\% < 16\mu\text{m}$ en standaardisatie aan een conservatief element. Dit maakt vergelijking met eerder gemeten gehalten moeilijk. Misschien is het mogelijk om tot een standaardisatie-methode te komen die representatief is voor een bepaald gebied zodat recent gemeten waarden vergeleken kunnen worden met gegevens uit de literatuur.

Door standaardisatie aan bijvoorbeeld silicium kunnen elementen die sterk binden aan de zandfractie zoals barium, zirkonium en vermoedelijk zilver nauwkeuriger bekeken worden.

Op de lokaties waar verhoogde concentraties zijn aangetoond, de lokaties 28, 29, 30, 31 en 32 zou een nader onderzoek gedaan kunnen worden naar deze elementen maar ook naar de erkende milieu-gevaarlijke stoffen. Mogelijk liggen de concentraties boven de gestelde normen voor enkele elementen.

In § 1.2 wordt gesproken over een zeewaartse verschuiving op de lange termijn door sedimentatie van voornamelijk fluviatiel slib. Deze zeewaartse verschuiving is mogelijk aan te tonen door verschuiving van de profielen in zeewaartse richting. Het verloop blijft mogelijk evenwijdig aan de huidige situatie, maar verschuift in zeewaartse richting op de lange termijn. Dit kan onderzocht worden aan de hand van elementen die een duidelijk verloop gaven in het estuarium zoals calcium, magnesium en cobalt. Hierbij moet wel rekening gehouden worden met de antropogene handelingen in het estuarium. Door handelingen als baggeren en ontpolderen wordt de natuurlijke sedimentatie beïnvloed waardoor de verschuiving mogelijk anders zal verlopen.

7. Literatuur

7.1 Literatuurlijst

Allersma E., Groot de A.J., Salomons W. (1976).
Processes affecting heavy metals in estuarine sediments.
In: Estuarine Chemistry, chapter 5, blz. 131-157.

Annema J.A. (1990).
Zeldzame aarden: achtergronden, toepassingen en ontwikkelingen, toxicologie en milieumetingen.
Stichting Natuur en Milieu, Utrecht.

Blom A. (1983).
Flissende Welle Schelde; gehouden van 13 t/m 17 augustus 1983.
ICWS, Amsterdam, rapport 86.01.

Botterweg J., Maas J.L. (1993).
Milieubezwaarlijkheden van zeldzame aardmetalen (lanthaniden, yttrium, scandium) in oppervlakte-
water.
Rijkswaterstaat, RIZA, Lelystad, Nota 93.018.

Brinke ten W.B.M. (1994).
De menging van marien en fluviatiel slib in het estuarium van de Schelde.
Estucon, rapport.

Bruijn de J.M.H., Denneman C.A.J. (1992).
Achtergrondgehalten van negen sporen-metalen in oppervlaktewater, grondwater en grond van
Nederland.
Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie drinkwater, Water, Bodem. In: Publikatiereeks bodembe-
scherming, nr.1992/1.

Burton J.D., Millward G.E., Morris A.W., Statham P.J., Tappin A.D. (1994).
Trace metals in the Central and Southern North Sea.
In: Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol.41, pg. 275-323, 1995.

Cowan E., Crecelius E.A., Jenne E.A. (1985).
Silver speciation in seawater: The importance of sulfide and organic complexation.
In: Marine and Estuarine Geochemistry, chapter 20, blz.285-303.

Duijts R., Kramer K.J.M., Misdorp R. (1989).
Contaminants in sediments of North Sea and Wadden Sea.
Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren, rapport GWWS-90.011.

Duijts R., Laane R., Wulffraat K. (1993).
Verspreiding van lanthaniden, in de Nieuwe Waterweg en langs de Noordzeekust.
Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren, Haren, werkdokument GWWS 93.04.

Fatima M. *et al* (1988).
Heavy metal contamination in sediments from the Belgian coast and Scheldt estuary.
In: Marine Pollution Bulletin, Vol.19, nr.6, pp.269-273, 1989.

Förstner U. (1979).

Metal concentrations in river, lake and oceanwaters

In: Metal pollution in the aquatic environment, chapter C, pg. 71-107.

Haan de F.A.M., Zwerman P.J. (1975).

Pollution of soil.

In: Soil Chemistry, A.Basic Elements, chapter 10, pg.192-263 (1976).

Kerdijk H.N. *et al.* (1993).

Kwaliteit van de waterbodem in de Zeeschelde en Westerschelde.

Waterloopkundig Laboratorium, Delft, rapport T 1112.

Laane R.W.P.M. (1992).

Background concentrations of natural compounds in rivers, sea water, atmosphere and mussels.

Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren, rapport DGW-92.033.

McLaren P. (1993).

Patterns of sediment transport in the western portion of the Westerschelde.

RIKZ/GeoseaConsulting, UK.

McLaren P. (1994).

Sediment transport in the Westerschelde between Baarland and Rupelmonde.

RIKZ/GeoseaConsulting, UK.

Maldegem D.C. van (1993).

A cohesive sediment balance for the Scheldt estuary.

In: Netherlands Journal Aquatic Ecology, Vol.27, 247-265 (1993).

Paepé R. de (1991).

De baggerwerken in de Schelde en de kwaliteit van water en bodem, stand van zaken.

Ministerie van Vlaamse Gemeenschap, rapport.

Rutteman J., Teunissen R. (1992).

België, onderzoek naar de haalbaarheid van de internationale afspraken rond de Noordzee.

Stichting Reinwater, Amsterdam, verslag onderzoek.

Salomons W. (1978).

De toepassing van multielementenanalyse voor het bepalen van de herkomst van slib in de Noordzee.

Waterloopkundig Laboratorium, Delft, rapport R 1036.

Schneider B., Weiler K. (1984).

A quick grain size correction procedure for trace metals contents of sediments.

In: Environmental Technology Letters, Vol.5 pp. 245-256.

Wittmann G.T.W. (1979).

Toxic metals.

In: Metal pollution in the aquatic environment, chapter B, pg. 3-68.

Zwolsman J.J.G., Burger G.W., Eck van G.T.M. (1991).

Sediment accumulation rates, historical input, postdepositional mobility and retention of major elements and trace metals in salt marsh sediments of the Scheldt estuary, SW Netherlands.

In: Marine Chemistry, Vol.44(1993) 73-94.

Zwolsman J.J.G., Eck van G.T.M. (1993).

Dissolved and particulate trace metal geochemistry in the Scheldt estuary, S.W.Netherlands (water-column and sediments).

In: Netherlands Journal of Aquatic Ecology Vol.27(2-4), 287-300 (1993).

7.2 Achtergrondinformatie

Bosman R., Lamé F.P.J. (1993).

Protocol voor het oriënterend onderzoek, naar de aard en concentratie van verontreinigende stoffen en de plaats van voorkomen van (water)bodemverontreinigingen.

Broers H.P., Buijs E.A., Griffioen J. (1994).

Voorkomen en gedrag van enkele spoormetalen in ondiepe grondwater-sediment systemen, een case-study aan de hand van vijf putten in Noord-Brabant.

TNO Grondwater en Geo-Energie, Delft, rapport OS 94-39A.

Duijts H. (1990).

Rapportage van het contaminantenonderzoek in het sediment van de Waddenzee.

Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren, nota GWWS-90.010.

Eysink W., Salomons W. (1983).

Zware metalen in sedimenten van de Waddenzee.

Waterlopkundig Laboratorium, rapport M 1839.

Hegeman W.J.M., Klamer J.C., Smedes F. (1989).

Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments.

Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren, nota GWAO-89.2002.

Hoek van der A.W. *et al.* (1990).

Basisrapport derde Nota waterhuishouding; Waterbodems.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat, DGW nota GWWS-90.006.

Jong J.E.A. de (1987).

Algemene richtlijnen voor bemonstering van de waterbodem.

Rijkswaterstaat, nota ?????

Kamerling G.E. (1985).

Normstelling op het gebied van water, bodem en (chemische) afvalstoffen in het kader van een geïntegreerd milieubeleid.

Kerdijk H.N. (1985).

Zware metalen in afgezet sediment van het Zuid-Westelijk Deltagebied in 1983.

Waterlopkundig Laboratorium, Delft, rapport M 1950.

Kerdijk H.N. (1988).

Microverontreinigingen in sedimenten van de Noordzee.
Waterloopkundig Laboratorium, Delft, rapport T 307.

Knoop J., Römkens P., Salomons W. (1993).

Trace metals in the environment, modelling of long-term processes affecting mobility and bio-availability.
RIVM, Haren/Bilthoven, rapport 711311001.

Krumgalz B.S. (1989).

Unusual grain size effect on trace metals and organic matter in contaminated sediments.
In: Marine Pollution Bulletin, Vol.20,nr.12, pp.608-611,1989.

Mook W.G., Salomons W. (1978).

Trace metal concentrations in estuarine sediments: mobilization, mixing or precipitation.
Waterloopkundig Laboratorium, Delft, publikatienr. 199. In: Netherlands Journal of Sea Research 11(2): 119-129(1977).

Regnier P., Wollast R. (1991).

Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary.
In: Marine Chemistry, 43(1993), pp.3-19.

Salomons, W. (1981).

Inventarisatie en geochemisch gedrag van zware metalen in de Schelde en Westerschelde.
Waterloopkundig Laboratorium, Delft, rapport M1640/M1736.

Simonis L., Temmerman, I. (1989).

De chemische kwaliteit van baggerspecie in de Westerschelde en de Zeeschelde, tussen de Drempel van Krankeloon en de Sluissche Hompels in 1989.
Instituut voor Hygiëne en epidemiologie, Brussel, rapport.

Smet M. (1990).

Leefmilieu in België nu en morgen, statusrapport.
Instituut voor Hygiëne en epidemiologie, Brussel, statusrapport.

Temmerman I. (1988).

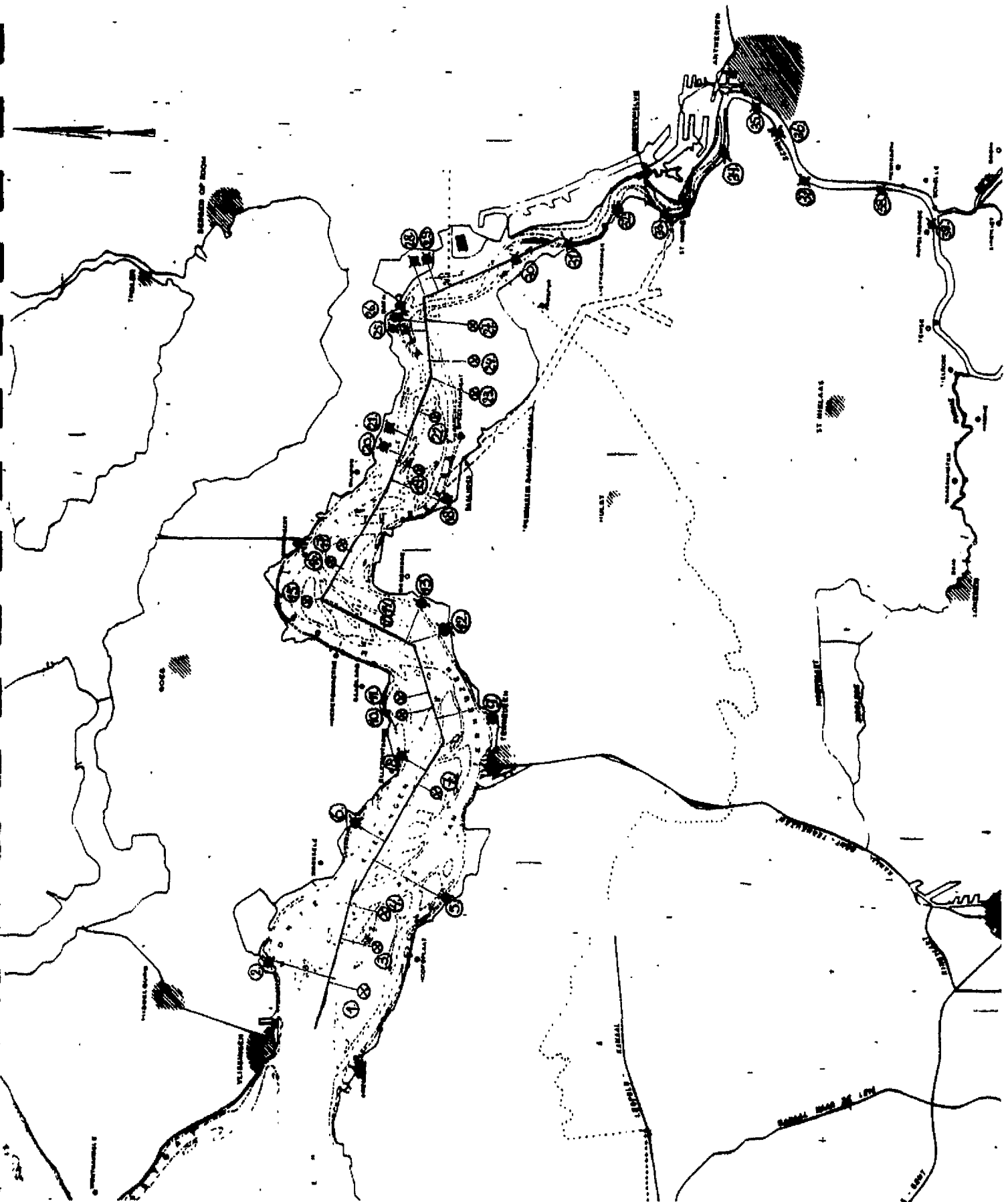
De kwaliteit van het Schelde sediment.
Assistent-Instituut voor Hygiëne en epidemiologie. In: Water, nr.43-november/december, 1993, pp.200-204.

Bijlage I

nr.	afstand	naam lokatie	monsterdatum
1	0	Hooge Platen (west)	09-02-96
2	1,2	Rammelsershoek	21-02-96
3	3,3	Hooge Platen (oost)	09-02-96
4	6,0	Hooge Springer	09-02-96
5	7,5	Paulinapolder	13-02-96
6	10,5	Staatsenol	21-02-96
7	13,5	Middelplaat	05-02-96
8	17,1	Slikken van Everingen	21-02-96
9	17,7	Pea van Terneuzen	13-02-96
10	19,9	Plaat van Baerland (west)	05-02-96
11	20,4	Plaat van Baerland (oost)	05-02-96
12	23,1	Platen van Hulet	13-02-96
13	24,6	Platen van Hulet	13-02-96
14	25,8	Rug van Baerland	06-02-96
15	30,0	Molenplaat	06-02-96
16	31,8	Plaat van Ossenisse (west)	06-02-96
17	32,7	Plaat van Ossenisse (oost)	06-02-96
18	38,4	Slik van Baalhoek	13-02-96
19	39,3	Plaat van Valkenisse (west)	07-02-96
20	39,6	Waarde (west)	21-02-96
21	40,8	Waarde (oost)	21-02-96
22	42,9	Plaat van Valkenisse (oost)	08-02-96
23	44,7	Verdronken Land van Saeflinge (west)	08-02-96
24	46,2	Verdronken Land van Saeflinge (midden)	08-02-96
25	47,7	Nauw van Bath (west)	23-03-96
26	48,0	Nauw van Bath (oost)	23-03-96
27	51,0	Verdronken Land van Saeflinge (oost)	08-02-96
28	52,5	Appelzak (west)	23-02-96
29	53,1	Appelzak (oost)	23-02-96
30	54,6	Plaat van Doel (B) *	12-03-96
31	57,7	Plaat van Lillo (B) *	12-03-96
32	62,2	Fort Liefkenshoek (B) *	12-03-96
33	66,8	De Perel (B) *	12-03-96
34	71,8	Antwerpen (B) *	12-03-96
35	78,0	Antwerpen Centrum (B) *	12-03-96
36	78,1	Kennedy Tunnel (B) *	12-03-96
37	81,1	Oeverkant (B)	12-03-96
38	85,6	Kruiabeekse Kreek (B)	12-03-96
39	90,1	Rupelmonde (B)	12-03-96

Tabel 1: Lokaties met afstanden tot Vlissingen (km), lokatiename en monsterdatum. [* = ter hoogte van]

Bijlage II



11-MAR-1996 12:27

ANTWERPSE ZEEHAVENDIENST

32 3 2220901 P.01

Telefaxbericht

datum	11.3.1996
afzender	ir. H. Belmans A.M.B. Holland
geadresseerde	Projectbegeleider SAP
faxnummer van geadresseerde	0031.118.61.65.00
aantal pagina's	1 dit blad inbegrepen
titel van het document	
Bemonstering slikken Zeeschelde.	

Gelieve ons te waarschuwen
indien u niet alle pagina's
ontvangen hebt

Geachte heer. Holland,

Naar aanleiding van uw vraag d.d. 7 maart om de heer T. van Hattum toelating te verlenen tot bemonstering in de Zeeschelde, kan ik u mededelen dat ik hiermee kan akkoord gaan, weliswaar op eigen risico van betrokkene.

I.v.m. de eventuele praktische organisatie en hulpverlening kan ik u verwijzen naar de heer ir. P. Kerstens, afdeling Zeeschelde, Copernicuslaan 1, bus 13, 2018 Antwerpen (tel. 03/224.67.11 - fax 03/224.67.05).

Hoogachtend,

De inspecteur-generaal,

ir. H. Belmans
afdelingshoofd
afdeling Maritieme Schelde

Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap
Departement Landbouw en Visserij
Administratieve Wetgeving en Zeeveer

afdeling Maritieme Schelde
Tavernestraat 3 - 2000 ANTWERPEN
tel (03)222 08 11 - fax (03)251 20 62
fax (03)222 09 01 (afdelingshoofd)



Bijlage IV

element	naam	detectielimiet	eenheid
Al	Aluminium	0,01	%
Ca	Calcium	0,01	%
Mg	Magnesium	0,01	%
Ti	Titaan	0,01	%
Sb	Antimoon	5	mg/kg
Ba	Barium	1	mg/kg
Be	Beryllium	0,5	mg/kg
Bi	Bismut	3	mg/kg
Co	Cobalt	1	mg/kg
La	Lanthaan	0,5	mg/kg
Mn	Mangaan	2	mg/kg
Mo	Molybdeen	1	mg/kg
Ni	Nikkel	1	mg/kg
Sc	Scandium	0,5	mg/kg
Sr	Strontium	0,5	mg/kg
Ag	Zilver	0,2	mg/kg
Sn	Tin	10	mg/kg
W	Wolfram	10	mg/kg
V	Vanadium	2	mg/kg
Y	Yttrium	0,1	mg/kg
Zr	Zirkonium	0,5	mg/kg

Tabel 2: Afkortingen van de elementen met hun scheikundige namen en de detectielimieten.

Bijlage V

nr.	fr. < 63µm	fr. < 23µm	dr.stof(%)	nr.	fr. < 63µm	fr. < 23µm	dr.stof(%)
1	29,9	16,7	68,02	21	32,3	18,2	75,02
2	23,8	12,9	74,57	22	1,9	0,7	81,02
3	3,6	1,5	80,79	23	5,2	2,3	76,62
4	5,6	2,5	79,59	24	0,8	0,2	81,67
5	26,6	14,6	74,81	25	24,7	13,4	68,70
6	64,2	39,8	50,19	26	39,4	22,8	55,40
7	2,2	0,9	81,00	27	0	0	80,14
8	48,1	28,6	57,33	28	69,6	43,6	37,45
9	15,2	7,7	70,62	29	73,4	46,3	32,30
10	17,3	8,9	73,93	30	20,8	11,0	65,19
11	3,1	1,3	81,25	31	44,6	26,3	57,24
12	15,2	7,7	74,59	32	53,2	32,1	53,76
13	18,3	9,5	72,96	33	38,6	22,3	54,12
14	0	0	81,41	34	15,7	8,0	61,85
15	7,6	3,5	78,54	35	40,2	23,4	55,13
16	0	0	81,21	36	35,3	20,1	55,45
17	13,0	6,5	76,00	37	26,6	14,6	55,77
18	16,4	8,4	72,22	38	39,3	22,8	51,74
19	4,9	2,1	76,15	39	36,7	21,1	64,84
20	16,0	8,2	71,64				

Tabel 3: Granulometrische gegevens (fracties < 63µm en < 23µm, % droge-stof) van de monsters.

Bijlage VI

nr.	Al(%)	Ca(%)	Mg(%)	Ti(%)	Ba	Sc	V	Mn	Co
1	2,16	6,61	0,47	0,12	1,0	2,8	34	238	3
2	1,88	3,99	0,44	0,09	1,1	2,7	38	268	4
3	1,50	3,85	0,23	0,07	0,7	1,3	17	132	2
4	1,64/1,84	3,88/3,87	0,27/0,27	0,10/0,10	0,8/0,8	2,0/1,9	23/23	134/130	2/2
5	2,08	4,63	0,42	0,12	1,0	2,7	34	194	3
6	3,28	7,22	0,72	0,19	1,4	5,0	61	614	6
7	1,53/1,30	2,59/2,18	0,25/0,23	0,09/0,08	0,9/0,9	1,7/1,7	23/20	140/134	2/2
8	3,01	7,76	0,67	0,19	1,3	4,5	54	303	5
9	2,11	4,98	0,41	0,13	1,1	3,1	38	243	4
10	1,83	6,27	0,43	0,10	1,0	2,5	28	213	3
11	1,37	2,32	0,26	0,10	1,0	2,0	22	135	2
12	2,18	3,36	0,34	0,15	1,1	2,8	33	234	4
13	2,18	4,60	0,37	0,15	1,1	2,8	33	244	4
14	1,29	1,55	0,21	0,08	0,9	1,6	19	84	2
15	1,50	3,21	0,29	0,09	0,9	1,9	21	155	3
16	1,03	0,88	0,18	0,05	0,8	1,3	17	74	2
17	1,59	2,59	0,29	0,08	1,0	2,1	26	208	3
18	2,15	4,51	0,36	0,13	1,0	2,7	32	183	3
19	1,75	3,85	0,28	0,12	1,0	2,2	23	147	3
20	2,43	4,45	0,41	0,13	1,1	3,0	35	233	4
21	2,93/2,89	2,99/2,93	0,54/0,52	0,17/0,17	1,2/1,2	3,8/3,7	39/39	170/164	4/4
22	1,46	1,70	0,20	0,08	0,8	1,4	20	89	2
23	1,70	2,38	0,26	0,12	1,0	2,4	24	196	3
24	1,30	1,07	0,13	0,08	0,7	1,4	15	84	2
25	3,10	3,58	0,50	0,21	1,4	4,5	52	359	7
26	2,90	4,62	0,54	0,22	1,3	4,1	49	561	6
27	1,49	1,29	0,16	0,10	0,9	1,6	17	125	2
28	4,32	5,65	0,87	0,25	1,8	7,0	84	933	12
29	4,02	5,81	0,87	0,21	1,7	6,3	81	1950	11
30	2,22/2,19	3,48/3,46	0,37/0,37	0,24/0,24	0,8/0,8	3,4/3,4	33/32	297/295	6/5
31	3,11	4,92	0,58	0,19	1,1	4,8	53	535	9
32	3,03	4,47	0,58	0,28	1,2	5,1	54	544	8
33	2,93	4,79	0,55	0,20	1,1	4,6	60	511	8
34	2,30	5,05	0,44	0,13	0,9	3,1	37	341	6
35	3,05	5,32	0,57	0,17	1,2	4,5	49	535	10
36	2,85	4,25	0,47	0,17	1,0	4,0	44	432	7
37	2,76	4,90	0,47	0,17	1,1	3,9	45	485	9
38	2,89	4,41	0,45	0,16	1,1	4,2	47	504	9
39	2,73	4,42	0,42	0,16	1,1	3,9	41	441	7

Tabel 4: Analyseresultaten over totaalsediment in % of mg/kg. Duplo's lokaties 4, 7, 21 en 30.

vervolg Bijlage VI

nr.	Ni	Sr	V	Zr	Ag	Ba	La
1	9	343	7,5	58,9	0,7	167	15,3
2	9	212	6,9	34,4	0,9	146	13,6
3	5	217	4,7	26,8	1,4	171	9,4
4	5/5	205/203	6,8/6,6	53,9/54,2	0,9/0,8	172/178	15,5/15,9
5	8	240	7,8	54,1	0,9	172	16,4
6	16	347	11,8	83,3	0,8	184	28,8
7	4/4	127/123	6,2/5,8	27,8/26,6	1,6/1,8	170/161	13,1/12,0
8	14	393	11,4	90,3	0,6	193	26,8
9	10	290	8,3	58,2	1,2	198	16,6
10	7	348	7,9	42,7	1,0	195	13,5
11	4	133	7,1	40,1	1,8	154	9,9
12	8	186	7,8	62,2	1,2	206	16,4
13	8	250	7,5	60,9	0,8	202	17,4
14	4	97,7	6,1	31,7	1,1	172	8,4
15	5	175	6,7	39,8	0,9	175	10,0
16	3	68,8	4,5	16,6	1,1	139	6,3
17	6	136	6,0	27,7	0,9	170	10,0
18	9	244	8,5	61,5	1,1	205	18,6
19	6	194	8,0	54,3	0,7	215	15,1
20	9	283	8,9	65,3	0,8	222	22,7
21	12/11	165/163	9,5/9,4	72,8/67,9	0,6/0,6	232/227	21,4/20,7
22	4	124	4,5	20,5	1,1	186	9,3
23	6	132	7,6	55,3	1,0	199	13,2
24	4	82,3	4,2	28,3	1,6	160	8,0
25	16	177	12,2	92,6	1,2	250	28,5
26	15	255	13,2	102	1,3	235	30,2
27	4	90,7	6,1	37,8	1,5	171	9,9
28	29	314	19,2	102	2,4	265	34,4
29	28	326	16,6	84,8	2,3	250	30,9
30	7/6	176/175	15,6/14,6	164/150	< 0,2 / < 0,2	268/243	36,2/35,9
31	16	251	16,4	126	1,0	312	29,4
32	14	229	18,7	31,6	0,4	237	53,5
33	12	251	15,3	19,8	0,7	256	32,0
34	11	292	10,1	57,8	< 0,2	243	17,4
35	15	282	13,5	21,6	0,8	273	22,4
36	13	225	12,9	92,3	1,2	312	24,1
37	14	262	13,5	22,0	0,9	275	22,5
38	15	234	12,6	28,0	1,3	279	21,1
39	13	233	12,4	25,0	1,2	262	22,9

Tabel 5: Analyse resultaten over totaal sediment in mg/kg. Duplo's lokaties 4,7, 21 en 30.

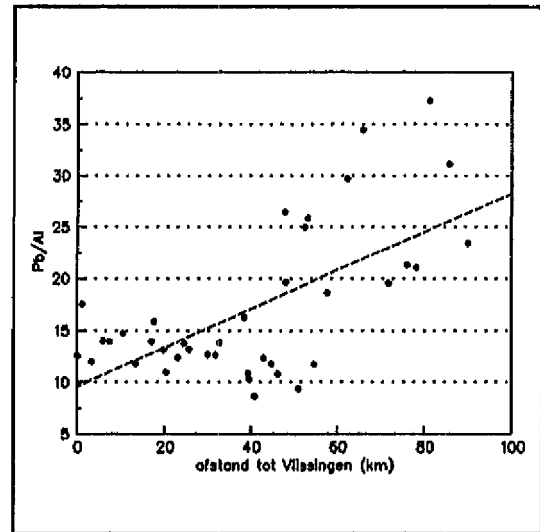
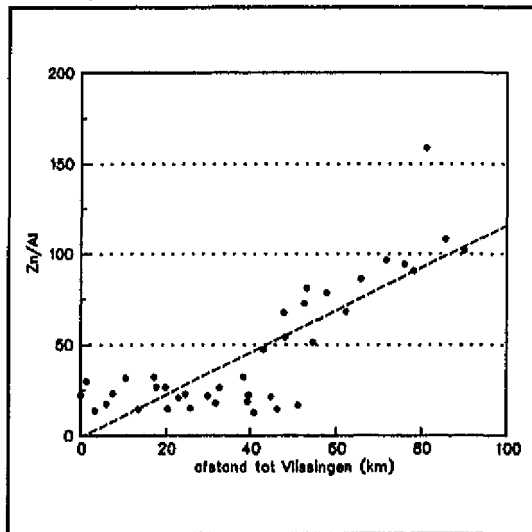
Bijlage VII

element	gem. estuarium (mg/kg)	gem. Westerschelde (mg/kg)	gem. Zeeschelde (mg/kg)
Al	23007	21331	27870
Ca	40048,9	38586,2	46010
Mg	4171,8	3920,7	4900
Tl	1415	1258,7	1870
Ba	214	193,4	273,7
Be	1,1	1,1	1,1
Co	4,9	3,9	7,9
La	19,8	16,9	28,4
Mn	337,4	294,2	462,5
Ni	10,2	9,2	13,0
Sc	3,2	2,9	4,2
Sr	219,3	211,2	242,9
Ag	1,0	1,1	0,8
V	37,0	34,1	45,3
Y	9,8	8,4	14,1
Zr	55,7	54,8	58,8
Pb	42,7	32,3	70,2
Zn	121,3	71,3	261,3

Tabel 6: Gemiddelde concentraties in het gehele estuarium, de Westerschelde en de Zeeschelde in mg/kg.

Bijlage VIII

De profielen van zink en lood in het sediment van het Schelde-estuarium. Er is duidelijk te zien dat de gehalten in de Westerschelde (t/m ca. 60 km.) ongeveer gelijk blijven en dat de gehalten daarna duidelijk hoger worden. Dit is voornamelijk te wijten aan industriële lozingen.



De gemiddeldes van zink en lood in de Westerschelde bedragen resp. 71,3 en 32,3 mg/kg. In de Zeeschelde bedragen de gemiddeldes resp. 261,3 en 70,2 mg/kg. In de Zeeschelde blijken dus duidelijk hogere concentraties te zitten dan in de Westerschelde. De waarden kunnen niet getoetst worden aan de normen omdat de geschikte gegevens voor omrekening naar standaardbodem van de sedimentmonsters ontbreken.

In dit onderzoek zijn elementen aangetroffen welke eenzelfde toxiciteit hebben als zink of lood en welke in dezelfde orde van grootte voorkomen in het sediment.