

zware metalen in zeewater

een onderzoek van het nederlandse
kustwater van mei 1975 tot mei 1976

NZ - R - 79 . 32

dor L. Speers, &
J.W.A. van Rijk van Alkenade

juni 1979

Inhoudsopgave.

blz.:

Inhoudsopgave	1
1.1 Samenvatting.....	2
1.2 Conclusie en aanbevelingen	4
2. Inleiding	7
3. Zware metalen in het Nederlandse kustwateren	8
4. Opzet en uitvoering van het onderzoek	11
4.1. Algemene opzet	11
4.2. Het vooronderzoek	13
4.2.1. Inleiding	13
4.2.2. Resultaten van het vooronderzoek	13
4.3. Onderzoek mei 1975 - mei 1976	16
4.3.1. Bemonstering	16
4.3.2. Voorbewerking	16
4.3.3. Analysemethoden	17
4.3.4. Computerverwerking	19
5. Analyse van de meetresultaten	20
5.1. Algemene analyse	20
5.2. Verwerking van het cijfermateriaal.....	22
5.3. Presentatie van de resultaten	23
6. Discussie	24
6.1. Methode.....	24
6.1.1 Detectiegrenzen	24
6.1.2. Reproduceerbaarheid	26
6.1.3. Duplometingen	26
6.2. Resultaten	27
6.2.1. Spreiding van de resultaten	27
6.2.2. Concentratiegradiënt	29
6.2.3. Eigen nivo's van de Noordzee	30
6.2.4. Vergelijking van de verschillende raaien	30
6.2.5. Vergelijking met andere onderzoeken	32
Referenties.....	34
 Bijlage I : Analyse voorschrift voor de gelijktijdige extractie van sporen cadmium, koper, lood en zink uit zeewater.....	 36
Bijlage II : Figuren 1 - 18.....	38
Bijlage III : "Uitschieters" in de analyseresultaten	39

1.1. Samenvatting

Het onderzoek van het Nederlandse kustwater is tot voor enkele jaren zeer beperkt geweest. De laatste tijd is dit beter op gang gekomen, mede als gevolg van de uitvoering van o.a. de Verdragen van Oslo en Parijs en de hieraan gekoppelde nationale wetgeving. In dit kader is door Rijkswaterstaat naast het uitgebreide onderzoeksprogramma, in het zoete water een monitoringprogramma voor het zoute water opgezet.

Als onderdeel van dit monitoringprogramma zijn van mei 1975 tot mei 1976 monsters van het kustwater voor een zevental zware metalen genomen en geanalyseerd.

Het ging hierbij om de bepaling van opgeloste en totale concentraties van arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood en zink.

Het doel van dit rapport is:

- het vaststellen van de eigen nivo's van de Noordzee en de concentratie in het kustwater aan de hand van de gemelde resultaten;
- het afschatten wat deze metingen waard zijn, door evaluaties van monsternamen- en analysetechnieken.

Het gebruik van dit rapport voor normstelling lijkt op dit moment niet gerechtvaardigd.

De bemonstering werd uitgevoerd vanaf het m.s. "Holland" op een zestal raaien: Appelzak (ten zuiden van de Westerschelde), Ter Heide en Noordwijk (ZTN-raaien) met een frequentie van eenmaal per veertien dagen en Schouwen-Duiveland, Callantsoog en Rottum met een frequentie van eenmaal per twee maanden. Daarbij werden op 1, 2, 4, 10, 20, 30, 50 en 70 km uit de kust monsters genomen, welke aan boord gedeeltelijk werden gefiltreerd.

Vervolgens werden gefiltreerde en ongefiltreerde monsters aangezuurd tot pH=2 en ingevroren bij -18°C .

In het laboratorium van de hoofdafdeling voor Maatschappelijke Technologie-TNO werden de monsters met broom gedestruëerd, waarna voor cadmium, koper, lood en zink een extractie met APDC/chloroform en een reëxtractie met salpeterzuur werd uitgevoerd. Vervolgens werd de concentratie van de diverse elementen bepaald met atomaire absorbtie-spectrofotometrie (AAS), waarbij de elementen arseen, kwik en chroom direct in zeewater werden bepaald.

De analyseresultaten werden in tabelvorm aan de directie Noordzee gemeld.

Bij een eerste beschouwing van de resultaten bleken in veel gevallen (rond 30-40%) de gefiltreerde monsters hogere concentraties te bevatten dan de ongefiltreerde monsters. Er kon geen verklaring voor dit verschijnsel worden gevonden. Daarom werd besloten voorlopig alleen de waarden van gefiltreerde monsters te verwerken. Van de analyseresultaten werden per element per monsterpunt een gemiddelde en een 95%-betrouwbaarheidgebied v.h. gemiddelde bepaald (fig. 1 t/m 17).

Een samenvatting van de resultaten per element is gegeven in tabel 0, waarbij het lage nivo kan gelden als het eigen nivo van de Noordzee en het hoge nivo als nivo van het kustwater.

	Detectiegrens in ug/l	Laag nivo in ug/l	hoog nivo in ug/l
Arseen	0,4	0,6 - 1,3	1,0 - 2,8
Cadmium	0,02	0,02- 0,16	0,05- 0,21
Chroom	0,2	0,4 - 1,8	0,5 - 2,0
Koper	0,1	0,4 - 1,2	0,9 - 2,9
Kwik	0,02	0,02- 0,05	0,02- 0,05
Lood	0,1	0,3 - 1,4	0,3 - 2,3
Zink	0,5	1,0 - 3,5	4,4 -11,9

Tabel 0 Samenvatting van de onderzoekresultaten.

Een evaluatie van de monsternamen en analysetechnieken leert dat deze voor verbetering vatbaar zijn. Zo komen als conclusies naar voren dat de detectiegrenzen voor chroom, cadmium en kwik verlaagd moeten worden en dat de reproduceerbaarheid van de metingen bij deze lage nivo's niet altijd even optimaal blijkt te zijn. Voorts worden een aantal aanbevelingen gedaan voor voortgezet onderzoek.

Het onderzoek werd begeleid door een commissie waarin vertegenwoordigers zitten hadden van Rijkswaterstaat, directie Noordzee, Rijksinstituut voor de Zuivering van Afvalwater (RIZA) en het Centraal Laboratorium-TNO.

1.2 Conclusies en aanbevelingen

Bij de bespreking van de resultaten zijn een aantal conclusies getrokken. Daar waar deze conclusies er aanleiding toegeven zijn aanbevelingen voor verbetering van een eventueel vervolgonderzoek opgenomen.

1. Door een sterke variatie in zwevende stof in de bovenste laag van het zeewater moet de bemonstering uiterst zorgvuldig geschieden. Het nemen van submonsters dient ter plaatse van het monsterpunt uit één goed gehomogeniseerde partij zeewater te gebeuren. Deze wijziging in de manier van monsternemen heeft mei 1976 plaatsgevonden. Totdat er een verklaring is gevonden voor het verschijnsel, waarbij in een relatief groot aantal gevallen in gefiltreerde monsters hogere concentraties worden gevonden dan in ongefiltreerde monsters, verdient het aanbeveling alleen gefiltreerde monsters te analyseren.
2. De analysemethoden, zoals vermeld in 4.3.3., voldoen voor arseen, koper, zink en lood.
Voor de elementen chroom, cadmium en kwik is een lagere detectiegrens gewenst. Verder analyseren van cadmium en kwik is bij detectiegrenzen van 0,02 µg/l weinig zinvol. Wellicht is voor kwik de cold-vapour-gold-trap-methode een goede oplossing. Baker (ref. 10) rapporteert dat hij met deze methode aan boord van een onderzoeksvaartuig een detectiegrens voor kwik bereikt van 0,5 ng Hg/l met een variatiefractie* van 10%.
3. De grootte van het 95%-betrouwbaarheidsgebied van het (jaar)gemiddelde per meetpunt wordt voornamelijk bepaald door de spreiding van de enkelvoudige meetuitkomsten en in mindere mate door de spreiding in de toegepaste meetmethode (reproduceerbaarheid). De uiteindelijke spreiding bij de elementen cadmium en lood, die relatief groot is t.o.v. de andere elementen, zou wellicht beperkt kunnen worden door het gebruik van de standaardadditiemethode. Lagas (ref. 11) stelt dat het gebruik van deze methode voor de elementen cadmium en lood betere resultaten geeft dan de ijklijnmethode bij een direkte bepaling in Rijnwater.

* Zie blz. 17.

4. De gebruikte computerprogrammatuur is onvolledig, hetgeen blijkt uit de rapportage van cijfers die kleiner zijn dan de detectiegrens (dus 0,1 i.p.v. $< 0,2$) en van cijfers met overbodige decimalen (bijv. 0,490 bij detectiegrens 0,2).
5. Bij Ter Heide en Noordwijk treedt een duidelijke concentratiegradiënt op t.o.v. de kust. Bij Callantsoog en Rottum daarentegen lijkt een constant hoog nivo over de eerste twintig kilometer te bestaan. Dit is het duidelijkst te zien bij zink (zie. fig. 13 en 14). E.e.a lijkt het gevolg te zijn van menging.
6. Ondanks de grote belasting van het kustwater door de Rijn bleek de concentratie van zware metalen in de Appelzak-raai over het algemeen groter dan in de overige raaien. Dit zou kunnen duiden op een netto sedimentatie in de, via de mond van de Oosterschelde en Westerschelde met de zee in open verbinding staande, getijwateren.
De verschillen tussen Ter Heide en Noordwijk waren marginaal.
7. Het gebruik van dit rapport voor het stellen van normen voor handelingen waarbij zware metalen in het mariene milieu terecht komen lijkt op dit moment niet gerechtvaardigd. De kennis over, met name, het gedrag van zware metalen in zeewater is nog onvolledig. Derhalve is voortzetting van het onderzoek noodzakelijk. Het onderzoek zou zich daarbij moeten richten op:
 - de spreiding van de analyseresultaten, alsmede factoren die deze spreiding beïnvloeden;
 - het optreden van trends in diverse resultaten;
 - de vraag in hoeverre seizoensinvloeden terecht verwaarloosd zijn;
 - fysisch-chemisch gedrag van opgeloste en in andere vorm aanwezige zware metalen, zowel onderling alsmede interakties met andere (an)organische parameters, zoals bijv. zwevende stof, saliniteit, chlorofyl, etc.

2. Inleiding

De in 1972 opgestelde Verdragen van Oslo en Londen, waarin regels worden gesteld aan het storten van afvalstoffen in zee vanuit schepen en vliegtuigen en het in 1974 opgestelde Verdrag van Parijs, binnen welk kader maatregelen genomen moeten worden om verontreiniging van de zee vanaf het land terug te dringen zijn door Nederland geratificeerd. Nationaal worden op basis van de Wet verontreiniging zeewater en de Wet verontreiniging oppervlaktewateren lozingen in het Nederlandse kustwater gereguleerd. Het waterkwaliteitsbeheer en de uitvoering van bovengenoemde verdragen en wetten zijn binnen het Ministerie van Verkeer en Waterstaat opgedragen aan de Direktie Noordzee van Rijkswaterstaat in samenwerking met het Rijksinstituut voor de Zuivering van Afvalwater (RIZA).

In het kader van deze regulering middels een ontheffingen- resp. vergunningenstelsel vindt er een uitgebreid onderzoek plaats dat bestaat uit drie onderdelen:

- fysisch-chemisch onderzoek van het aangeboden afval
- controle op het naleven van de lozingsvoorschriften
- onderzoek van het lozingsgebied.

Dit lozingsgebied dient, om ongewenste effecten tijdig te signaleren, regelmatig onderzocht te worden. Hierbij gaat het in eerste instantie om de meting van gehalten en de spreidingen die hierin kunnen voorkomen over een groter tijdsbestek, alsmede patroonverschillen in de tijd. Pas als hierover meer bekend is kan het accent verlegd worden en zal b.v. naar eventueel optredende chronische effecten gekeken kunnen worden.

Een dergelijk onderzoek moet voor de Nederlandse lozingsgebieden nog starten. Vooraf is het echter noodzakelijk te weten, welke concentraties en achtergrond nivo's in en om het gebied optreden. Daartoe is van mei 1975 tot mei 1976 bemonsterd en geanalyseerd. Het doel van dit rapport is:

- het vaststellen van de eigen nivo's van de Noordzee en de concentraties in het kustwater aan de hand van de gemelde resultaten;
- het afschatten wat deze metingen waard zijn, door evaluatie van monsternamen- en analysetechnieken.

Bij een voortgezet onderzoek kan het aantal bemonsteringspunten gereduceerd worden. Zo kunnen de Schouwen- en een gedeelte van de Ter Heide-raai vervallen. De bemonsteringsfrequentie van de Callantsoog- en de Rottum-raai dient echter opgevoerd te worden tot éénmaal per veertien dagen.

Gezien het verloop van de concentratiegradiënten kunnen de bemonsteringspunten van de raaien Appelzak, Noordwijk, Callantsoog, op 2, 4, 10, 20 en 70 km worden behandhaafd en de bemonsteringspunten op 1, 30, 50 km vervallen.

In de Rottumraai kunnen om dezelfde reden de bemonsteringspunten op 3, 10, 20 en 70 km worden behandhaafd en die op 5, 15, 30, 50 en 100 km vervallen.

Dit rapport werd opgesteld door L. Spaans en J.W.A. van Rijn van Alkemade van de Afdeling Studie en Adviezen, Hoofdafdeling Water en Bodem van de directie Noordzee.

3. Zware metalen in het Nederlandse Kustwater

De kwaliteit van het Nederlandse kustwater wordt in sterke mate beïnvloed door de uitstroming van rivieren als de Rijn, Maas en Schelde. Deze beïnvloeding is een gevolg van de emissies van de grote industriegebieden die in het afwateringsgebied van deze rivieren liggen. Het grootste gedeelte ($> 70\%$) van de in het rivierwater aanwezige zware metalen (zoals vermeld in tabel I) is afkomstig van emissies buiten Nederland.

Van de totale metaalinhoud van het rivierwater sedimenteert een groot gedeelte in de benedenloop van de rivier. Om deze benedenlopen en de havens bevaarbaar te houden worden deze regelmatig uitgebaggerd. De baggerspecie wordt in vele gevallen in zee gestort. Hierbij komen aanzienlijke hoeveelheden zware metalen in het mariene milieu terecht, zoals blijkt uit tabel I (ref. 1), waarin de resultaten voor 1974 zijn weergegeven.

Vracht in tonnen in 1974		Rivierwater en lozingen			Baggerspecie gedumpt op Loswal Noord	
Element		Schelde	Rijn	Overige	Rivier	Haven
Arseen	As	13	292	-	-	-
Cadmium	Cd	11	88	-	21	12
Chroom	Cr	2	916	55	875	343
Koper	Cu	104	970	73	272	125
Kwik	Hg	2	30	-	-	-
Lood	Pb	124	1119	405	526	220
Nikkel	Ni	115	672	77	153	40
Zink	Zn	537	7825	1793	1839	813

Tabel I Totale belasting in tonnen in 1974 van de Nederlandse kustwateren en aangrenzende estuaria met zware metalen uit rivierwater en lozingen resp. baggerspecie (ref. 1).

Daar de monsters geanalyseerd zouden worden op gehalten van kwik, cadmium, lood, zink, koper, chroom en arseen, d.w.z. analyse van zeven metalen per monster, impliceerde dit een totaal van ca. 8.400 analyses.

Uitgaande van literatuurgegevens werden door de directie Noordzee detektiEGrenzen gesteld, die voor dit onderzoek gehaald zouden moeten worden. De waarden zijn in Tabel II weergegeven.

metaal		detektiEGrens in $\mu\text{g/l}$
Arseen	As	2,0
Cadmium	Cd	0,01
Chroom	Cr	0,1
Koper	Cu	0,05
Kwik	Hg	0,05
Lood	Pb	0,05
Zink	Zn	1,4

Tabel II Contractuele detektiEGrenzen.

Deze grenzen werden in principe gelijk geacht aan de gehalten van de metalen in "open-ocean-surface-water".

De uitvoering van chemische analyses wordt normaliter binnen de Rijkswaterstaat door het RIZA verzorgd. Gezien de omvang van dit programma en de mogelijkheden van het RIZA bleek uitvoering van de analyses door dit laboratorium niet mogelijk. Bovendien leek gezien de te verwachten geringe concentraties aan metalen in het zeewater dit programma, dusdanige eisen aan het analytisch kunnen te stellen, dat realisatie binnen het RIZA op korte termijn niet haalbaar zou zijn.

In deze situatie werd voor uitbesteding van het onderzoek aan het Centraal Laboratorium van de Nijverheidsorganisatie TNO te Delft gekozen, hetgeen middels een overeenkomst werd gerealiseerd.

Daarbij vond de volgende scheiding van werkzaamheden plaats:

- . monsternamen en -behandeling: Rijkswaterstaat, directie Noordzee
- . monstervoorbewerking en analyse: CL-TNO
- . verwerking van de analyseresultaten: Rijkswaterstaat, directie Noordzee.

Het project werd begeleid door medewerkers van het RIZA.

4.2. Vooronderzoek

4.2.1. Inleiding

Aan de te volgen analysemethoden werden door Rijks-waterstaat een aantal eisen gesteld. De methoden zouden:

- overdraagbaar moeten zijn: b.v. aan het RIZA
- geschikt moeten zijn om efficiënt grote hoeveelheden monsters te verwerken
- geschikt moeten zijn om de eerder genoemde detektiegrenzen te behalen
- statistisch te evalueren moeten zijn.

Op verzoek van TNO vond daarom een vooronderzoek plaats, dat de volgende onderdelen zou moeten omvatten:

- Experimentele verificatie van literatuurgegevens; uitwisseling van ervaringen van RIZA en CL-TNO
- Proefondervindelijke bepaling van het monster-volume
- Bepaling van de reproduceerbaarheid met één en twee handen
- Bepaling van de juistheid van de methode door controle met andere methoden zoals:
 - activeringsanalyse
 - tracerexperimenten voor de opbrengst van de concentratietechnieken
- Het in overleg met RIZA opstellen van een definitief uitvoeringsplan.

4.2.2. Resultaten van het onderzoek

De resultaten van het vooronderzoek zijn vervat in vier TNO-rapporten (ref. 2-5).

Op basis van literatuuroverzicht werden in eerste instantie de volgende aanbevelingen gedaan. (Hoewel argumentatie voor de keuze niet altijd even duidelijk is):

- Monstervoorbehandeling: zeewatermonsters zouden het beste in 1 liter flessen van borosilicaat bij een pH van 2 (aanzuren met HNO_3 : salpeterzuur) opgeslagen kunnen worden.

Voor filtratie zouden 0,45 µm membraamfilters (celluloseacetaat) gebruikt kunnen worden. Bij extractieproeven met deze filters bleek afgifte van metalen verwaarloosbaar.

- analysemethoden: voor concentratie was een extractiemethode te verkiezen boven electrolyse en/of ionenuitwisseling. Deze extractie kon worden uitgevoerd met APDC/MIBK. Als detectiemethode werd atomaire absorptie spectrofotometrie (AAS) geprefereerd boven Anodic Stripping Voltammetrie (ASV). Zowel de concentratie d.m.v. extractie als het gebruik van de AAS-techniek zijn in de praktijk zeer gangbare methoden.

Naast het literatuuronderzoek werden ook oriënterende proeven uitgevoerd

- controle op de juistheid van de voorgestelde methodes:
 - tracerexperimenten naar de opbrengst van de concentratietechnieken werden uitgevoerd, doch in overleg met het RIZA is bij de extractie met APDC/MIBK het MIBK vervangen door chloroform. Deze bepaling van extractierendement vond plaats door tracerexperimenten met behulp van Cd^{109} , Cu^{64} en Zn^{65} . Voor lood werd de standaardadditiemethode gevolgd. De resultaten zijn weergegeven in tabel III.

Element	Gemiddeld rendement in %	Standaard deviatie in %
Cd	97,55	1,72
Cu	99,72	1,59
Zn	100	1,09
Pb	95,40	3,25

Tabel III Extractierendementen (inclusief re-extractie).

- controle op de effectiviteit van de bromering.
De proeven werden uitgevoerd aan ongefiltreerd zeewater. Er traden geen significante verschillen op bij de analyse van al of niet gebromeerde monsters.

Er werd echter niet met b.v. activeringsanalyse nagegaan hoeveel metaal totaal aanwezig was.

Voorts ontbraken de resultaten van bromerings-experimenten met arseen.

- Blankobepalingen.
Deze werden uitgevoerd, behalve voor arseen en kwik.
- Bepaling van de reproduceerbaarheid met één en twee handen. Naast het ontbreken van reproduceerbaarheidsresultaten van gefiltreerd chroom en kwik, ontbraken ook de verschillen tussen één en twee handen. Derhalve is niet duidelijk of de grote variatiefrakties van reproduceerbaarheidsexperimenten het gevolg zijn van de apparatuur of van menselijk handelen (zie voorts 6.1.2. en 6.1.3.).
Wat betreft de eisen van Rijkswaterstaat aan de onderzoeksmethoden moeten een aantal kanttekeningen geplaatst worden. Gebleken is:
 - dat de methoden bestaan uit voor elk laboratorium toegankelijke elementen en derhalve overdraagbaar geacht moeten worden.
 - dat de methoden geschikt zijn om grotere hoeveelheden monsters te verwerken.

Het is echter wel wenselijk dat voor sommige metalen de gevolgde analysemethode alsnog nauwkeurig beschreven wordt.

4.3. Onderzoek mei 1975-mei 1976

4.3.1. Bemonstering

De bemonstering vond plaats met de m.s. "Holland", welke onder kontrakt bij de Rijkswaterstaat als onderzoeksvaartuig dienst doet.

Het vaarschema was zodanig opgesteld dat de bemonstering aan het begin van de raai startte op het tijdstip twee uur vóór hoog water in Hoek van Holland. Voor de plaatsbepaling werd een Decca 12 gebruikt. Op het monsterpunt werd aan een giek een membraanpomp (Rhodes) voorzien van een drijver overboord gezet. De pomp stak ± 50 cm in het water, dat met een debiet van 15-20 l/min. door een siliconenslang aan boord werd gepompt. Pomp en slang werden om aanslag te voorkomen voor zonlicht afgeschermd en regelmatig schoongemaakt c.q. vervangen.

In het laboratorium aan boord werd met een deel van het water direkt een monsterfles gevuld (ongefiltreerde monsters), terwijl een ander deel met stikstof door een 0,45 μ m-membraan-filter (celluloseacetaat; Sartorius) werd geperst, waarmee de monsterfles werd gevuld (gefiltreerde monsters).

In alle gevallen vond conditionering van de monsters plaats door aanzuren tot pH = 2 met salpeterzuur (HNO_3 ; Supra-pur) en vervolgens invriezen tot -18°C . De monsters werden bij deze temperatuur bewaard tot het moment van analyseren.

In tegenstelling tot de aanbeveling uit het vooronderzoek werden na overleg met TNO om praktische redenen polytheen monsterflessen gebruikt. Deze werden met salpeterzuur voorgespoeld en tot zuurvrij nagespoeld met dubbel gedestilleerd water.

4.3.2. Vorbewerking

Na ontdooien werden de monsters overgebracht in pyrexmaatkolven en na toevoeging van enkele druppels broom gedurende 24 uur bij 40°C opgeslagen om een volledige oxidatieve ontsluiting te verkrijgen.

Voorts zouden door bromering de oppervlakte-actieve stoffen geïnactiveerd worden, hetgeen de extractie-stap zou vergemakkelijken. Deze extractie vond uitsluitend plaats voor de elementen cadmium, koper, lood en zink. Ze werden van de matrix afgescheiden door extractie met APDC/chloroform en reextractie met salpeterzuur.

Hierdoor werd de metaalinhoud van de monsters 20 maal geconcentreerd. Het analysevoorschrift voor de extractie is opgenomen in bijlage I.

4.3.3. Analysemethoden

Arseen, kwik en chroom werden direct in zeewater gemeten. Van alle elementen werd hetzij in re-extractie, hetzij in zeewater de concentratie met atomaire absorptiespektrofotometrie (AAS) bepaald.

Arseen

Arseen in zeewater werd gemeten, door het m.b.v. natriumborohydride om te zetten in AsH_3 (arsine) en vervolgens met argon uit het monster in een verhitte kwartsbuis te blazen. Hierin vond dan atomisatie en absorptie plaats.

De apparatuur bestond uit een Varian-AAS met kwarts-oven. De detectiegrens van de methode werd als $0,4 \mu\text{g As/l}$ door TNO opgegeven.

Met reproduceerbaarheidsexperimenten (20 monsters uit één fles; ref. 4 en 5) werd een variatiefractie (Vf)* van 7,1% voor gefiltreerde en 9,4% voor ongefiltreerde monsters vastgesteld.

*De variatiefractie (Vf), ook wel variatiecoëfficiënt of relatieve standaardafwijking genoemd, is het quotiënt van de standaardafwijking en het gemiddelde van een reeks waarnemingsresultaten, eventueel vermenigvuldigt met 100%.

Cadmium

Cadmium werd gemeten in re-extract. De apparatuur bestond uit een Pye Unicam Sp 1950 voorzien van een Mass-man grafietoven. De detectiegrens van de methode werd opgegeven als $0,02 \mu\text{g Cd/l}$, terwijl de blankobepaling een signaal gaf dat overeenkwam met $0,022 \mu\text{g Cd/l}$ (omgerekend naar 1 liter monster). De reproduceerbaarheidsexperimenten resulteerde in een Vf voor gefiltreerde monsters van 12,5% en voor ongefiltreerde van 50%.

Chroom

Chroom werd direkt in zeewater bepaald met behulp van een Pye Unicam Sp 1950 voorzien van een grafietoven, met als detektiegrens $0,2 \mu\text{g Cr/l}$. De variatiefractie bedroeg 26% voor ongefiltreerde monsters en werd niet bepaald voor gefiltreerde monsters.

Koper

Koper werd gemeten in re-extract m.b.v. een Pye Unicam Sp 1950 voorzien van grafietoven. De detectiegrens was volgens opgave van TNO $0,1 \mu\text{g Cu/l}$, terwijl een blankowaarde werd gevonden van $0,22 \mu\text{g Cu/l}$. De variatiefractie van de reproduceerbaarheidsproeven bedroeg voor gefiltreerde dan wel ongefiltreerde monsters 18 resp. 43%.

Kwik

Kwik in zeewater werd gemeten door het te reduceren tot metallisch kwik met behulp van Tin (II) chloride, waarna het kwik uit het monster door een meetcuvet werd geblazen. Hier werd de concentratie vlamloos bepaald door een LKB HGM 2300.

De detectiegrens van deze methode bedroeg $0,02 \mu\text{g Hg/l}$. Reproduceerbaarheidsproeven resulteerde in een Vf van 21% voor ongefiltreerde monsters; voor gefiltreerde monsters werd dit niet bepaald.

Lood

? < Lood werd gemeten in re-extract met behulp van Pye Unicam Sp 1950 voorzien van een grafietoven. De detectiegrens bedroeg $0,1 \mu\text{g Pb/l}$ terwijl een blankowaarde werd gemeten van $0.091 \mu\text{g Pb/l}$. De variatiefractie van de reproduceerbaarheidsproeven bedroeg voor gefiltreerde monsters 19% en voor ongefiltreerde monsters 66%.

Zink

Zink werd op de vlam gemeten in re-extract met behulp van de Pye Unicam Sp 1950. De detectiegrens bedroeg $0,5 \mu\text{g Zn/l}$ en de blankowaarde bleek $1,67 \mu\text{g Zn/l}$ te zijn.

De variatiefractie bedroeg 14% voor gefiltreerde en 17% voor ongefiltreerde monsters.

4.3.4. Computerverwerking

De monstercodering bestond uit een combinatie van letters en cijfers welke een aanduiding vormden voor:

- raai A: = Appelzak
- S = Schouwen-Duiveland
- T = Ter Heide
- N = Noordwijk
- C = Callantsoog
- R = Rottumerplaat

- afstand tot de kust: 1, 2, 4, 10, 20, 30, 50, 70 en 100 km.
- datum: jaar, maand, dag: b.v. 750823= 23 augustus 1975
- gefiltreerd c.q. ongefiltreerd: gef., ongef.

De uitslag van de AAS-apparatuur werd in de vorm van de piekhoogte samen met deze monster-codering in de computer gevoerd.

Uitgaande van de waarden van de standaardoplossingen berekende de computer de concentratie in het monster en borg deze op in het geheugen. Aan het slot van het meetprogramma werden de resultaten in chronologische volgorde uitgeprint en Rijkswaterstaat aangeboden.

5. Analyse van de meetresultaten

5.1. Algemene analyse

De resultaten van het onderzoek bestonden uit 8400 cijfers verdeeld over 7 parameters. Uit een eerste beschouwing bleek, dat:

- 51 analyseresultaten vermeld stonden op dagen dat er niet bemonsterd was.
Waarschijnlijk was dit het gevolg van een fout in de dag-aanduiding bij de computerverwerking,
- 2-8% van de waarden, die gerapporteerd werden onder de detectiegrens lagen, doch niet als "kleiner dan" werden opgegeven. Dit duidt op onvolledige computerprogrammatuur.
- de overeenstemming tussen de duplo's (voor zover uitgevoerd) niet altijd even goed was.
- in veel gevallen de gefiltreerde monsters hogere concentraties bevatten dan de ongefiltreerde monsters. Een steekproef van acht aselekt gekozen bladzijden met analyse resultaten leverde per element een aanzienlijk percentages van deze "vreemde" waarnemingen op.
Zie tabel IV.

Element	% "vreemde" waarnemingen
Arseen	30-35
Cadmium	35-40
Chroom	15-20
Koper	+ 40
Kwik	+ 20
Lood	25-30
Zink	+ 35

Tabel IV Percentage "vreemde" waarnemingen.

Als oorzaken hiervoor kunnen de volgende mogelijkheden worden aangegeven:

- in-homogene verdeling van het sediment in zeewater

Het totaal gehalte van een element in zeewater kan beschouwd worden als de som van de opgeloste fraktie en de aan het sediment geadsorbeerde fraktie. Aannemend dat de evenwichtreacties tussen opgelost en geadsorbeerd metaal relatief traag zijn, mag men veronderstellen dat de opgeloste fraktie in de tijd konstant zal zijn. Dit betekent, dat het totaal gehalte in principe niet kleiner kan zijn dan de opgeloste fraktie.

- kontaminatie: - bij filtreren

Dit zou veroorzaakt kunnen worden door onvoldoende spoelen van de filterhouders (memorie-effekt), afgifte van metaal door de filters of kontaminatie van buitenaf. Uit vooronderzoek is gebleken, dat de filters geen metalen afgeven. Voorts kon uit de cijfers worden afgeleid dat dit verschijnsel zowel optrad bij raaien waarbij naar de kust toe (dus tegen de concentratiegradiënt in) als raaien waarbij van de kust af (dus met de concentratiegradiënt mee) werd gevaren, zodat onvoldoende spoelen van de filterhouders niet als oorzaak aangemerkt kan worden.

- door gebruikte reagentia

Gezien het willekeurig optreden van dit verschil lijkt deze oorzaak zeer onwaarschijnlijk.

- onvolledige oxidatie van ongefiltreerde monsters tegenover volledige oxidatie van gefiltreerde monsters

Proeven (ref. 4) hebben aangetoond dat er geen significante verschillen in resultaten optreden bij al of niet oxideren van de monsters. Daar in alle gevallen toch broom wordt toegevoegd, mag een volledige oxidatie verondersteld worden.

Theoretisch kan er wel een onvolledige oxidatie optreden, doch de kans hierop is heel klein, zeker in combinatie met volledige oxidatie in het gefiltreerde monster.

- spreading van de waarnemingsuitkomsten van gefiltreerde en ongefiltreerde monsters overlappen elkaar

Een waarnemingsresultaat kan beschouwd worden als een steekproef uit een normale verdeling, waarvan de karakteristieken bepaald zijn door de werkelijke concentratie (μ) en de reproduceerbaarheidsresultaten van de analysemethoden (σ).

Dit geldt zowel voor gefiltreerde als voor ongefiltreerde monsters.

Het is theoretisch mogelijk dat deze twee (gefiltreerde en ongefiltreerde) normale verdelingen elkaar gedeeltelijk overlappen. Dit zal zeker gebeuren als het zwerende stofgehalte laag is. De grootte nu van dit overlappingsgebied geeft de kans aan dat in een gefiltreerd monster hogere concentraties worden gevonden dan in een ongefiltreerd monster.

5.2. Verwerking van het cijfermateriaal

In hoofdstuk 4 is reeds uiteengezet dat niet alle raaien met eenzelfde frequentie werden bemonsterd. Na ruim tien maanden onderzoek (mei 1975 - mei 1976) waren van de raaien Appelzak, Ter Heide en Noordwijk $\pm$ 20 cijfers per monsterpunt beschikbaar, terwijl van de raaien Schouwen, Callantsoog en Rottum slechts 3-5 cijfers genoteerd stonden.

6. Discussie

De discussie valt uiteen in twee gedeelten nl. de gebruikte methoden en de gevonden resultaten.

6.1. Methode

De zaken die ter discussie staan, zijn niet de soort methode, doch de beoordelingscriteria voor toepassen van een bepaalde methode, zoals de detectiegrenzen, reproduceerbaarheid, duplicometingen enz.

6.1.1. Detectiegrenzen

Uitgaande van literatuurgegevens werden door de Directie Noordzee voor diverse elementen onderste detectiegrenzen opgesteld.

Zoals uit tabel V blijkt, werden deze grenzen voor arseen, zink en kwik ruimschoots, maar voor de andere elementen niet gehaald. Om te kunnen beoordelen of de bereikte detectiegrenzen voor dit onderzoek voldoende laag zijn, moeten deze grenzen vergeleken worden met het lage nivo van de gemeten concentraties. Liggen deze twee waarden dicht bij elkaar (dus quotiënt laag nivo/detectiegrens nadert 1) en ligt bovendien een groot percentage van de waarnemingen op of onder de detectiegrens, dan is de detectiegrens te hoog.

Daarom werd besloten in eerste instantie alleen de eerste drie raaien (A, T, N-raaien) uit te werken en van de laatste drie alleen de range van waarnemingsresultaten weer te geven. Op grond van de verwachting dat het optreden van hogere gehalten metaal in gefiltreerde dan in ongefiltreerde monsters gezocht zou moeten worden in de bemonstering van zwevend stof, werd besloten te beginnen met de verwerking van de gefiltreerde monsters.

Ook in de literatuur wordt voornamelijk van gefiltreerde monsters melding gemaakt, waardoor met deze uitwerking eveneens een goede aansluiting op de literatuur werd verkregen.

Voorts is geen verschil gemaakt tussen resultaten van zomer- en winterbemonstering. De argumenten hiervoor waren:

- beperkt aantal gegevens
- op het oog geen significante verschillen tussen zomer en winter
- verschil is niet bekend uit de literatuur.

Op grond van bovengenoemde randvoorwaarden bleven ± 3500 cijfers over, verdeeld over 7 metalen, 3 raaien en 8 afstanden, dus 168 series van ± 20 cijfers.

Omdat in zeer veel series een uitschieter voorkwam, werd de hoogste waarde uit elke serie geschrapt. *

Vervolgens werd per serie van de overige cijfers het gemiddelde, de standaarddeviatie en met de Student-t-toets het 95%-betrouwbaarheidsgebied van het gemiddelde bepaald.

5.3. Presentatie van de resultaten

De resultaten zijn grafisch weergegeven in bijlage II.

Van de A,T,N-raaien is voor de diverse elementen het gemiddelde met daar omheen het 95%-betrouwbaarheidsgebied uitgezet tegen de afstand tot de kust. De figuren 1, 3, 5, 7, 9, 11 en 13. Voor de overige drie raaien (Schouwen, Callantsoog en Rottum) is de range van de waarnemingsresultaten uitgezet tegen de afstand tot de kust. De figuren 2, 4, 6, 8, 10, 12 en 14.

* Zie bijlage III.

	Gevraagde detectiegrens in $\mu\text{g/l}$	Bereikte detectiegrens in $\mu\text{g/l}$	laag nivo in $\mu\text{g/l}$	hoog nivo in $\mu\text{g/l}$	quotiënt van laag nivo en detectiegrens	% toewaanmin op de detectiegrens
Arseen	2,0	0,4	0,6-1,3	1,0-2,8	1,5-3,3	5
Cadmium	0,01	0,02	0,02-0,16	0,05-0,21	1 -8	34
Chroom	0,1	0,2	0,4 -1,8	0,5 -2,0	2 -9	13
Koper	0,05	0,1	0,4 -1,2	0,9 -2,9	4 -12	-
Kwik	0,05	0,02	0,02-0,05	0,02-0,05	1 -2,5	38
Lood	0,05	0,1	0,3 -1,4	0,3 -2,8	3 -14	10
Zink	1,4	0,5	1,0 -3,5	4,4 -11,9	2 -7	5

Tabel V Diverse onderzoeksresultaten.

Uit de resultaten, zoals in tabel V vermeld, moet voor cadmium en kwik geconcludeerd worden dat de detectiegrens te hoog is. Voor arseen en zink is deze grens ondanks de minimum waarde van het quotiënt van 1,5 resp. 2 aanvaardbaar, daar slechts 5% van de waarnemingen op of onder de detectiegrens liggen. Chroom is een twijfelgeval, doch van de overige elementen (koper en lood) lijkt de detectiegrens voldoende laag.

Mede bepalend voor de detectiegrenzen is de concentratiefactor als gevolg van een extractiestap. Een concentratiefactor van 20 voor koper, lood en zink in zeewater lijkt voldoende.

Voor cadmium zou deze factor verhoogd moeten worden, terwijl voor kwik en chroom wellicht ook een concentratiestap toegepast zou kunnen worden.

6.1.2. Reproduceerbaarheid

De reproduceerbaarheid van de toegepaste analysemethoden werd door Cl-TNO bepaald en uitgedrukt in de variatiefractie (Vf)*. Men vond de reproduceerbaarheid voldoende als Vf kleiner was dan 30% (ref. 4 en 5).

In tabel VI zijn deze variatiefrakties voor analyses van gefiltreerde en ongefiltreerde monsters voor diverse metalen weergegeven. De waarden voor gefiltreerd chroom en kwik zijn niet bepaald, voor de verdere beschouwingen zullen hiervoor de ongefiltreerde waarden gebruikt worden. Voor cadmium, lood en koper blijkt Vf (ongefil.) groter te zijn dan 30%.

6.1.3. Duplometingen

Worden de variatiefrakties van duplo-metingen van gefiltreerde monsters vergeleken met de variatiefrakties van overeenkomstige reproduceerbaarheidsproeven, dan is in ruim 50% van de gevallen de variatiefractie van de duplo's groter (tabel VI). Dit zou kunnen betekenen dat de analyse-methodieken in de praktijk onnauwkeuriger uitgevoerd werden, dan op grond van de reproduceerbaarheidsproeven mocht worden verwacht.

Daarbij kan men zich afvragen of de controle voldoende is als slechts 2% van de analyses wordt gedupliceerd.

* Zie blz. 17.

Element	Vf(ongefil.) in %	Vf (gefil.) in %	Vf duplo's Vf gefil.
Arseen	9,4	7,1	12 van de 15 duplo's
Cadmium	50	12,5	6 van de 12 duplo's
Chroom	26	-	2 van de 4 duplo's
Koper	43	18	4 van de 13 duplo's
Kwik	21	-	9 van de 29 duplo's
Lood	66	19	7 van de 15 duplo's
Zink	17	14	5 van de 10 duplo's

Tabel VI Reproduceerbaarheidsgegevens.

Van de zgn. aanloopmoeilijkheden bij de analyses lijkt geen sprake omdat bij vergelijking van de duplo's in de tijd geen verband bleek te bestaan wat hierop zou kunnen duiden.

6.2. Resultaten

Het voorgaande had betrekking op het door TNO geleverde werk. Hieronder zal worden ingegaan op de resultaten.

6.2.1. Spreiding van de resultaten

Een maat voor de spreiding van een reeks waarnemingsresultaten is de variatiefractie.

De grootte van het 95%-betrouwbaarheidsgebied van het gemiddelde, hetgeen evenredig is met de spreiding van de eenvoudige meetuitkomsten wordt bepaald door de nauwkeurigheid van de meetmethode (duplo-metingen, reproduceerbaarheid) en variaties in absolute concentraties van de resp. elementen in de monsters.

Slechts als de spreiding t.g.v. de nauwkeurigheid van de meetmethode gering is t.o.v. de uiteindelijke spreiding van de enkelvoudige meetuitkomsten dan zijn de resultaten in een omvangrijk onderzoek als het bovenbeschrevene bruikbaar.

Om deze vergelijking te kunnen maken werd voor de ATN-raaien per element per monsterpunt de variatiefractie van de uiteindelijke reeks waarnemingen bepaald. Deze variatiefractie werd vervolgens vergeleken met de resultaten van eventueel beschikbare duplo-metingen voor dat monsterpunt. Hieruit bleek dat de eerst genoemde spreiding in 90% van de gevallen groter was.

Voorts werd per element van de variatiefracties de range en het gemiddelde bepaald, zoals weergegeven in tabel VII. De waarden tussen haakjes zijn duidelijk uitschieters.

Element	Spreiding in %	
	Gemiddelde	range
Arseen	43	29-61 (92)
Cadmium	79	45-100 (150)
Chroom	66	43-100
Koper	48	30-88
Kwik	60	33-75 (100)
Lood	90	24-115
Zink	55	41-76

Tabel VII Spreiding van waarnemingsresultaten.

Vergelijking met de reproduceerbaarheidsgegevens leert dat deze in alle gevallen duidelijk lager zijn.

Dit betekent dat de grootte van het 95%-betrouwbaarheidsgebied van het gemiddelde het meest beïnvloed werd door de spreiding van de enkelvoudige meetuitkomsten en slechts in geringere mate door spreiding in de meetmethode.

Bekijken we de afzonderlijke resultaten dan blijkt dat voor arseen, koper en zink de spreiding in dezelfde orde van grootte ligt. Voor chroom en kwik is de spreiding duidelijk groter, terwijl deze waarden voor cadmium en lood zeer groot zijn.

De grote spreiding van de loodgetallen zou het gevolg kunnen zijn van immissie vanuit de lucht. De uitzonderlijke hoge waarde bij Appelzak-2 ($2,5 \text{ ug Pb}^{2+}/\text{l}$ (gefil.)) wordt hier echter niet mee verklaard.

Er zijn aanwijzingen dat de spreiding binnen de raai het grootst is in het overgangsgebied van het hoge naar het lage nivo. Deze overgang ligt op 20-30 km uit de kust.

6.2.2. Concentratiegradiënt

Voor zink is een duidelijk concentratiegradiënt t.o.v. de kust te constateren. Er ligt een factor 3-5 verschil tussen het hoge (dichtbij de kust) en het lage nivo (verder van de kust). Van dit element vond echter ook in verhouding tot de andere metalen de grootste emissie plaats (tabel I).

Van deze andere elementen is het concentratieverloop onduidelijker. Voor kwik ontbreekt het zelfs geheel. Dit is echter wellicht het gevolg van de te hoge detectiegrens.

6.2.3. Eigen nivo's van de Noordzee

Het uiteindelijke (lage) nivo, zoals vermeld in tabel V, is in het algemeen reeds bij 30 kilometer uit de kust bereikt. Zink daarentegen bereikt als gevolg van een grotere emissie pas bij 70 km het uiteindelijke nivo.

Opmerkelijk in dit verband is de zinkconcentratie bij Appelzak 70 km. Deze stijging t.o.v. Appelzak 30 en 50 zou wellicht het gevolg kunnen zijn van de invloed externe bronnen (Thames?, het Kanaal?), hoewel bij de andere elementen bij dit monsterpunt geen duidelijke verhoging optreedt.

6.2.4. Vergelijking van de verschillende raaien

Naast de figuren 1, 3, 5, 7, 9, 11 en 13 waar het gemiddelde en het 95%-betrouwbaarheidsgebied van het gemiddelde zijn aangegeven, zijn in de figuren 15, 16 en 17 alleen de gemiddelde waarden, maar dan voor de zeven elementen per raai uitgezet.

Figuur 17 toont voor de elementen chroom, arseen en lood bij Noordwijk eenzelfde patroon, dit in tegenstelling tot het sterk wisselende beeld bij Ter Heide (fig. 16) en Appelzak (fig. 15). Wellicht is dit het gevolg van het bereiken van een chemisch evenwicht. Deze elementen komen namelijk als onderdelen van pH-afhankelijke evenwichten in zeewater voor. Of dit patroon voor deze elementen bij Callantsoog en Rottum ook nog bestaat kan op grond van de huidige cijfers niet gezegd worden. Zink en koper vertonen een ander patroon. Dit gedrag is bij Appelzak, Ter Heide en Noordwijk vrijwel identiek. Ook hier zou sprake kunnen zijn van een overeenkomstig reaktiemechanisme.

Wat is dat in
dit verband?

Uit een voorzichtige analyse van de cijfers van Callantsoog en Rottum lijkt over de "eerste" twintig tot dertig kilometer (uitgezonderd Rottum 3 en 5) een constant hoog nivo te bestaan; dit in tegenstelling tot de gradiënt die te zien is bij de ATN-raaien. Loswal Noord is niet als individuele puntbron in de concentratiegradiënt van de Ter Heide-raai zichtbaar.

De verschillen in concentraties bij de diverse raaien zijn klein. De kwikresultaten zijn als gevolg van de hoge detectiegrens dermate onvolledig dat verschil tussen de raaien niet aantoonbaar is.

Voor zink vertonen de ATN-raaien praktisch dezelfde concentratiegradiënt en zijn onderlinge verschillen moeilijk waarneembaar.

Ondanks de grote belasting van de Rijn via de Nieuwe Waterweg blijkt de concentratie van zware metalen in de Appelzakraai over het algemeen groter dan in de overige raaien.

Dit zou kunnen betekenen dat het Kanaalwater meer verontreinigd is dan werd aangenomen.

Tevens zou dit resultaat kunnen betekenen dat er in de getijwateren, die via de mond van de Oosterschelde in open verbinding staan met de zee, meer zware metalen worden aangevoerd, dan afgevoerd. E.e.a. dient verder onderzocht te worden.

De verschillen in concentraties tussen Ter Heide en Noordwijk zijn marginaal. Alleen de cadmiumconcentratie is bij Ter Heide duidelijk hoger dan bij Noordwijk.

6.2.5. Vergelijking met andere onderzoeken

Vergelijkt men de gevonden waarden met de resultaten van andere onderzoekers, dan krijgt men een indruk van de bruikbaarheid van deze waarden.

Hoewel er enig onderzoek is verricht naar metaalconcentratie in Noordzeewater, blijken toch niet van alle elementen resultaten beschikbaar.

De uiteindelijke lage nivo's van gefiltreerde monsters bij dit onderzoek komen voor cadmium, koper en zink overeen met de waarden voor open-ocean-surface-water zoals die zijn gevonden door Chester and Stoner (1974), doch liggen lager dan de waarden van Goldberg (1972) (ref. 6).

Voor Nederlands kustwater komen de resultaten voor zink overeen met die van Dutton et al.

(ref. 7): 0,8-12 ug Zn/l, ook wat betreft de hogere waarden bij Appelzak 70 km. Duinker en Nolting (ref. 8) vonden echter hogere waarden, rond de 10 ug Zn/l.

Ditzelfde geldt voor koper: Dutton: 0,3-2,0 ug Cu/l, Duinker en Nolting: 1-3 ug Cu/l.

Lood daarentegen stemt overeen met de waarden gevonden door Duinker en Nolting, terwijl voor cadmium door beide teams hogere waarden worden gevonden:

Dutton et al. : 0,1-1,6 ug Cd/l (ref. 7)

Duinker en Nolting : 0,1-0,3 ug Cd/l (ref. 8).

Vergelijkbaar zijn de resultaten die Baker (ref. 10) rond Engeland voor kwik vond, t.w. waarden variërend van 3,4-22 ng Hg/l. Hierbij werden uitschieters in de buurt van lozingspunten buiten beschouwing gelaten.

De resultaten van Elderfield (ref. 14) voor chromium bij Noord-Wales zijn beduidend lager (0,3-0,6 µg Cr/l) dan in het Nederlandse kustwater (laag nivo 0,4-1,8 µg Cr/l).

Over de analyse van arseen in zeewater bleek slechts één referentie beschikbaar. Door Braman and Foreback werd bij de westkust van Florida (USA) 1,5-2,3 µg As/l aangetoond (ref. 13). Dit komt overeen met het bij dit onderzoek gevonden hoge nivo (1,0-2,8 µg As/l).

Referenties

1. Contribution of the Netherlands to the ICES questionnaire on inputs to the marine environment of the north sea and his adjacent estuaries and coastal waters.
Rijkswaterstaat, Directie Noordzee.
July 1976.
2. Literatuuronderzoek betreffende de analyse van zware metalen in zeewater.
Spijk, S.J., Christen, F., Hooven, J.A. van
TNO-rapport CL 75/25.
3. Bepaling van sporen arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood en zink in zeewater d.m.v. atoomabsorptiespektrofotometrie.
Vooronderzoek.
Spijk, S.J.
TNO-rapport CL 75/104.
4. 1. Onderzoek naar de effectiviteit van de oxidatieve ontsluiting van zee-
water met betrekking tot de zware metalen Cr, Zn, Cu, Pb, Cd.
2. Onderzoek naar de reproduceerbaarheid van de toegepaste analysemethoden
voor de elementen Hg, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd.
Spijk, S.J.
TNO-rapport CL 76/33.
5. De bepaling van arseen in zeewater.
Spijk, S.J., Hooven, J.A. van
TNO-rapport CL 76/41.
6. Chester, R. and J.H. Stoner.
The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper and iron
in some surface water from the World Ocean.
Mar. Chem. 2 (1974): 17-32.
7. Dutton, J.W.R., Jefferies, D.T., Folkard, A.R., Jones, P.G.W.
Trace metals in the North Sea.
Mar. Pollut. Bull., 4 (1973), 135-138.

8. Duinker, J.C. and Nolting, R.F.
Dissolved and particulate trace metals in the Rhine estuary and the Southern Bight.
Mar. Pollut. Bull., 8 (1977), 3, 65-71.
9. Olafsson, J.
Report on the ICES international intercalibration of mercury in seawater
Mar. Chem. 6 (1978) 87-95.
10. Baker, C.W.
Mercury in surface water of seas around the United Kingdom.
Nature 270 (1977), 5634, 230-232.
11. Lagas, P.
De bepaling van lood en cadmium in oppervlaktewater door atomaire absorptie m.b.v. de grafietoventechniek.
RID-mededeling 76-3, maart 1976.
12. Canbray, R.S., e.a.
The atmospheric input of trace elements to the North Sea.
ICES-paper CM 1976/E:17.
13. Braman, R.S. and Foreback, C.G.
Methylated forms of arsenic in the environment.
Science 182 (1973), 1247-1249.
14. Elderfield, H.
Chromium speciation in seawater
Earth and planetary science letters 9 (1970) 10 - 16.
15. Decontaminatie van anaeroob slib in zeewater
R 1024, juni 1975
Waterloopkundig Laboratorium.

Bijlage I

Analyse-voorschrift voor de gelijktijdige extractie van sporen cadmium, koper, lood en zink uit zeewater

Reagentia en glaswerk

1. Ascorbinezuur-oplossing 1% in dubbelgedestilleerd water.
Deze oplossing wordt tweemaal geëxtraheerd met 15 ml chloroform na toevoeging van 10 druppels APDC-oplossing (zie punt 2).
2. APDC- (ammoniumpyrrolidinedithiocarbamaat) oplossing 2,5% in dubbelgedestilleerd water en driemaal geëxtraheerd met 15 ml chloroform.
3. Chloroform "Baker Analyzed" reagens voor de spektrofotometrie.
4. Salpeterzuur "Merck Suprapur" 1M oplossing in dubbelgedestilleerd water.
5. Zoutzuur "Merck Suprapur" 1,2 M oplossing in dubbelgedestilleerd water.
6. Kaliumhydroxide-oplossing "Merck Suprapur" 30 gew %.
7. Broom, "Baker Analyzed" reagens.

De ascorbinezuur- en APDC-oplossingen worden dagelijks vers bereid.

Bij de extracties wordt gebruik gemaakt van glazen scheitrechters met teflon kranen.

Al het glaswerk wordt voor gebruik behandeld met 7 M salpeterzuur en nagespoeld met dubbelgedestilleerd water tot zuurvrij.

De te gebruiken reagentia worden bewaard in polytheen, uitgezonderd chloroform en broom.

Het polytheen wordt op dezelfde wijze gereinigd als het glaswerk.

Werkwijze

Pipetteer in een scheitrechter (inhoud 500 ml) 200 ml voorbehandeld zeewater. Voeg hieraan toe 5 ml ascorbinezuur-oplossing en schud even. Breng de inhoud van de scheitrechter op pH 4 met kaliumhydroxide.

Kontroleer de pH d.m.v. lyphan indicatorpapier. Voeg vervolgens toe 10 ml APDC-oplossing, schud even en wacht 3 minuten. Breng hierna 20 ml chloroform in de scheitrechter en schud krachtig gedurende 1 minuut.

Laat de fasen ontmengen en tap de organische laag af in een scheitrechter van 100 ml. Schud de waterfase na met 10 ml chloroform en voeg deze organische fraktie bij de vorige.

Voeg aan de verzamelde organische extrakten 10 ml 1 M salpeterzuur en 2 à 3 druppels broom toe en schud krachtig gedurende 1 minuut.

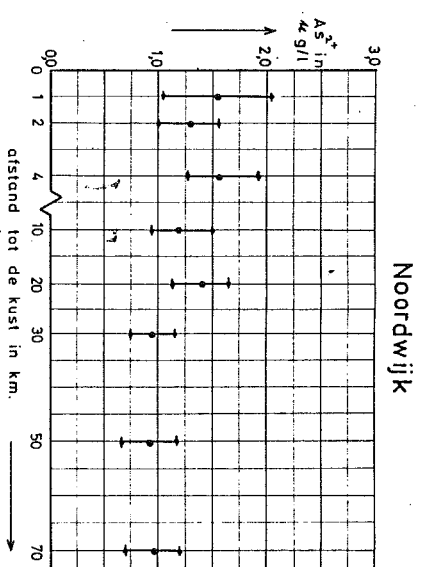
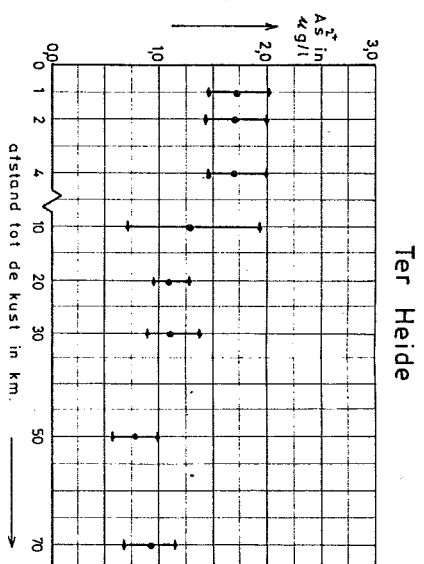
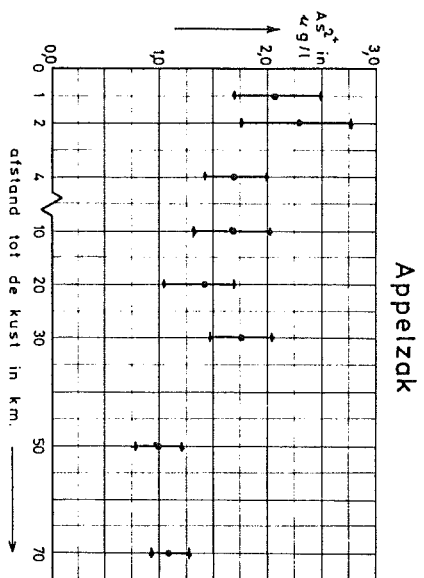
Wacht 10 minuten, schud 30 seconden en verwijder na ontmenging de organische fase.

Schud de salpeterzure fraktie na met 5 ml chloroform, breng het re-extrakt over in een maatkolf van 25 ml en vul aan met dubbelgedestilleerd water.

In deze oplossing worden de elementen Zn (vlam), Cd, Cu en Pb (grafietoven) d.m.v. atoomabsorptiespektrofotometrie bepaald.

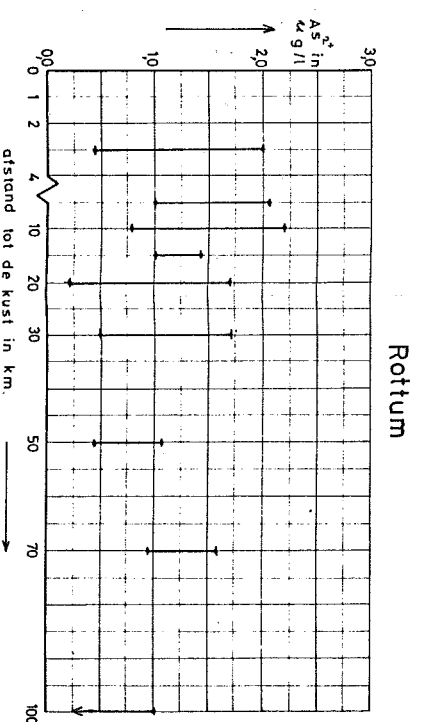
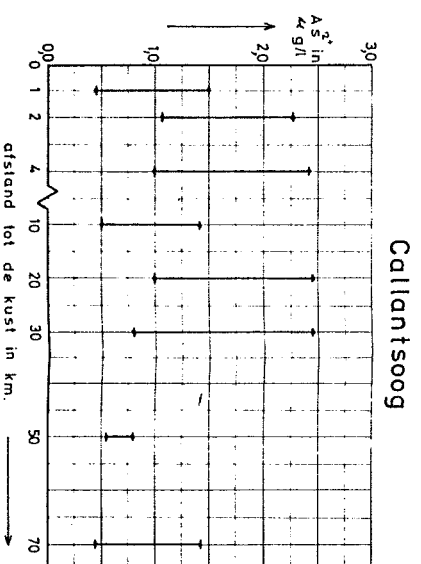
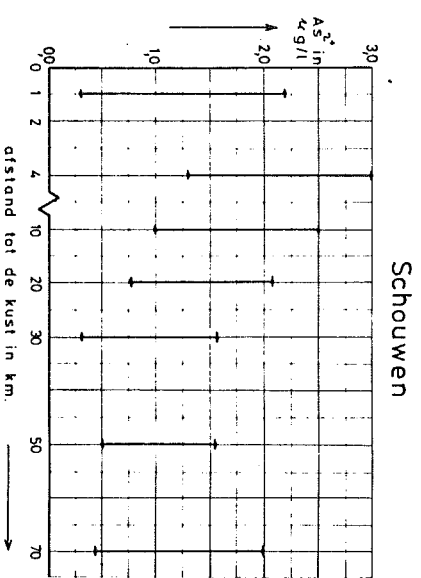
Bijlage II

FIGUREN 1 t.e.m. 18



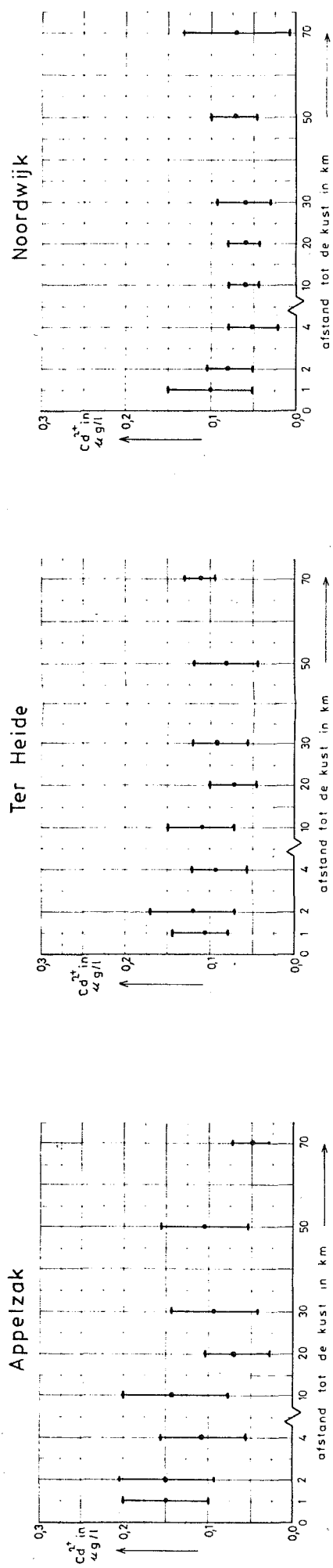
Gemiddelde arseen concentratie (gefilterd) met bijbehorend 95%-betrouwbaarheidsgebied versus afstand tot de kust voor Appelzak, Ter Heide en Noordwijk.

fig.1



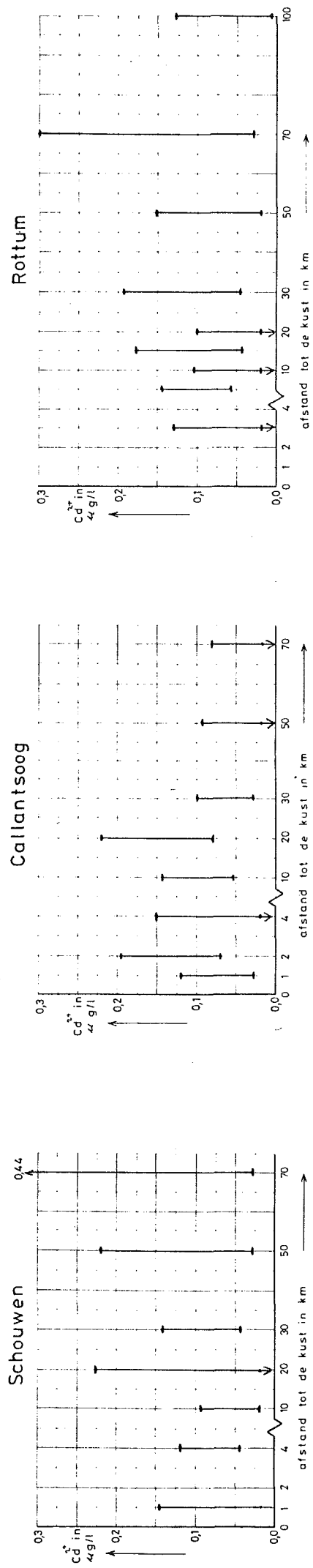
Range van waarnemingsresultaten voor gefilterd arseen versus afstand tot de kust voor Schouwen, Callantsoog en Rottum.

fig.2



Gemiddelde cadmium concentratie (gefilterd) met bijbehorend 95%-betrouwbaarheidsgebied versus afstand tot de kust voor Appenzak, Ter Heide en Noordwijk.

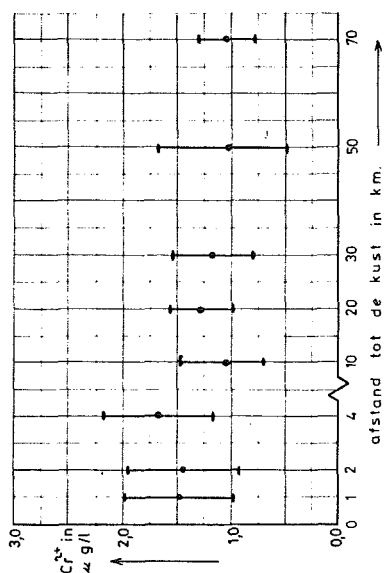
fig.3



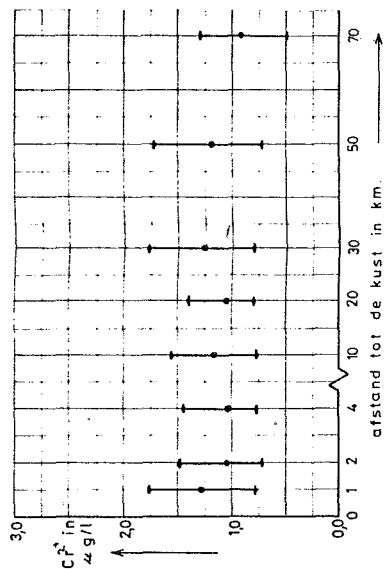
Range van waarnemingsresultaten voor gefilterd cadmium versus afstand tot de kust voor Schouwen, Callantsoog en Rottum.

fig.4

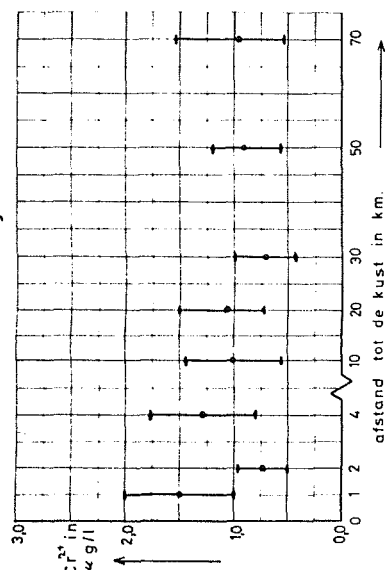
Appelzak



Ter Heide

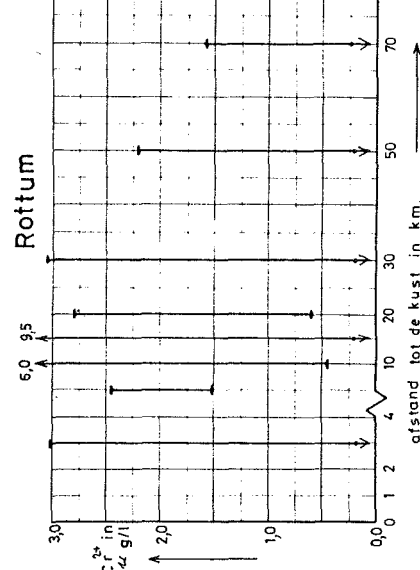
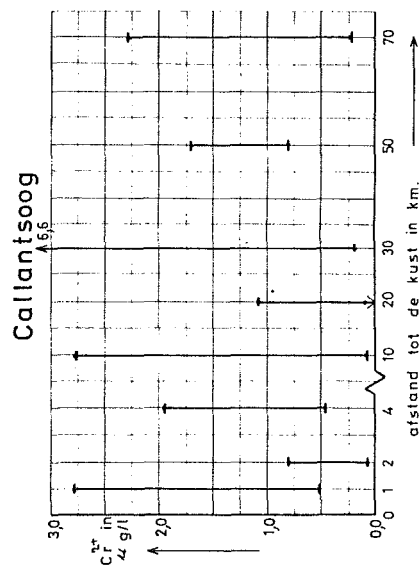
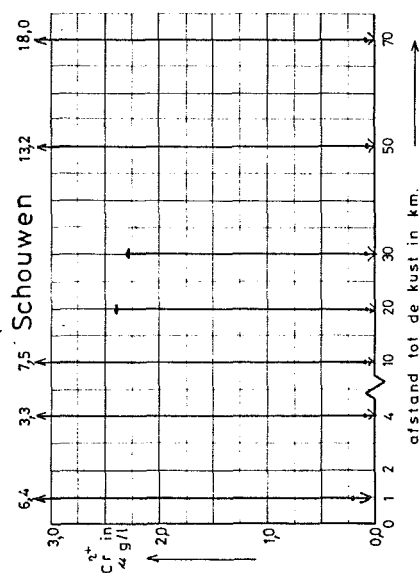


Noordwijk



Gemiddelde chroom concentratie (gefilterd) met bijbehorend 95%-betrouwbaarheidsgebied versus afstand tot de kust voor Appelzak, Ter Heide en Noordwijk.

fig.5



Range van waarnemingsresultaten voor gefilterd chroom versus afstand tot de kust voor Schouwen, Callantsoog en Rottum.

fig.6

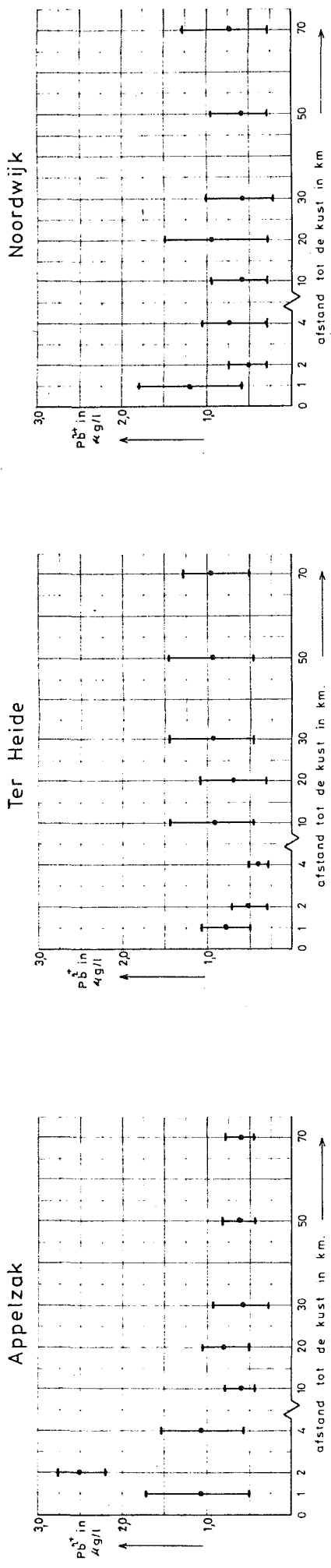


fig.7
Gemiddelde lood concentratie (gefilterd) met bijbehorend 95%-betrouwbaarheidsgebied versus afstand tot de kust voor Appelzak, Ter Heide en Noordwijk.

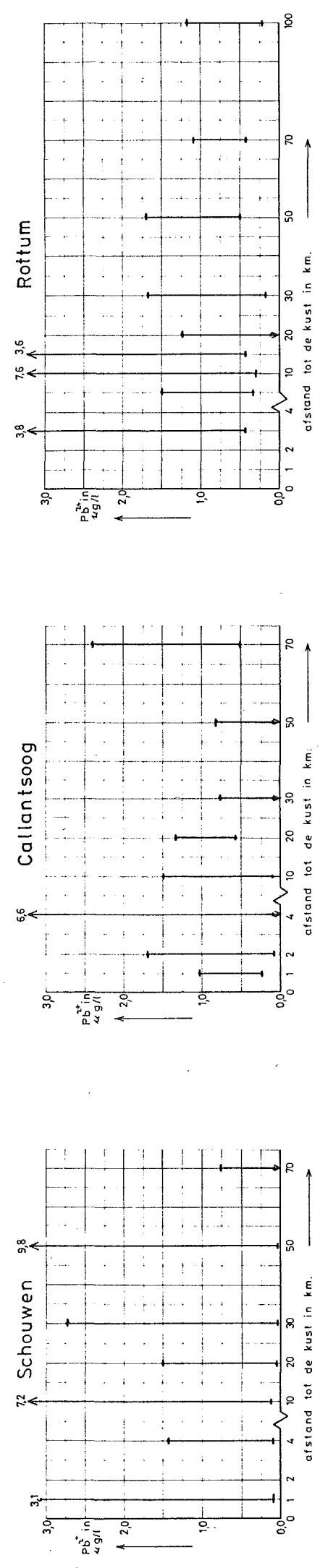
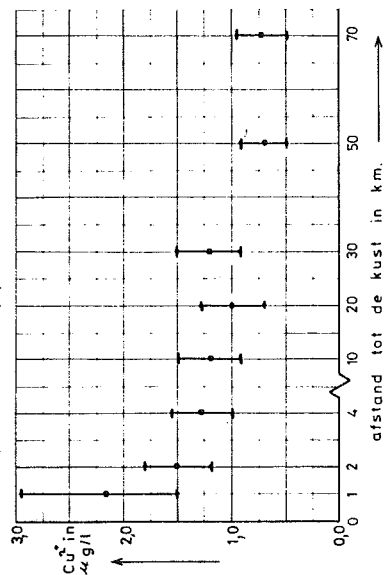
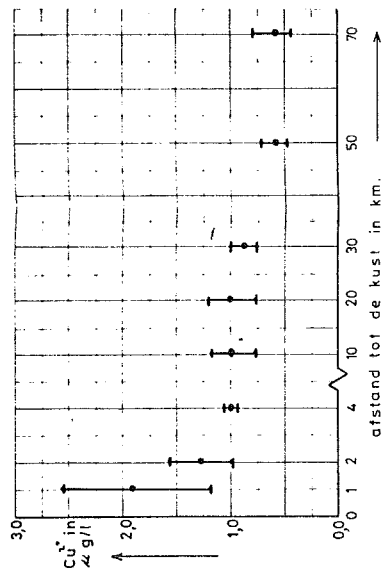


fig.8
Range van waarnemingsresultaten voor gefilterd lood versus afstand tot de kust voor Schouwen, Callantsoog en Rottum.

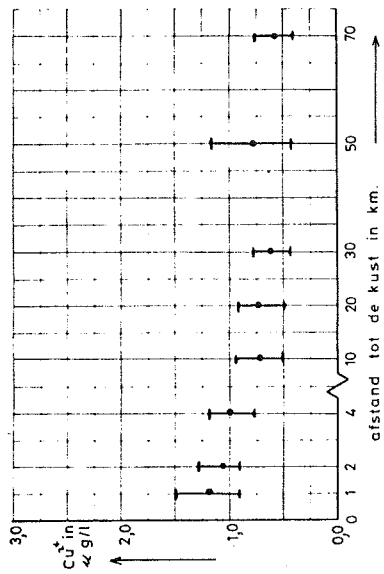
Appelzak



Ter Heide



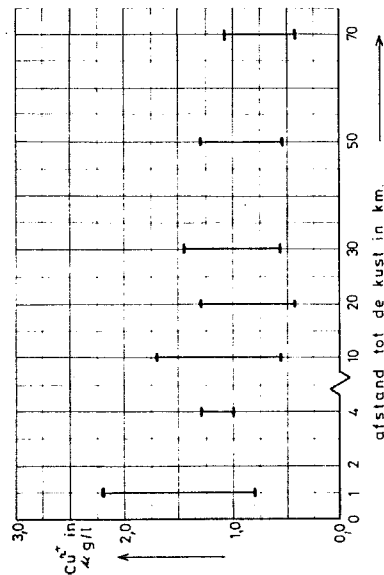
Noordwijk



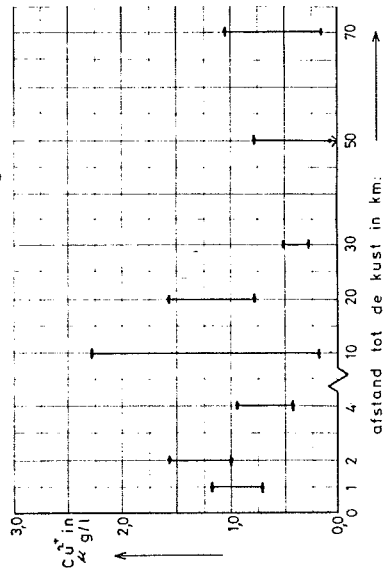
Gemiddelde koper concentratie (gefilterd) met bijbehorend 95%-betrouwbaarheidsgebied versus afstand tot de kust voor Appelzak, Ter Heide en Noordwijk.

fig.9

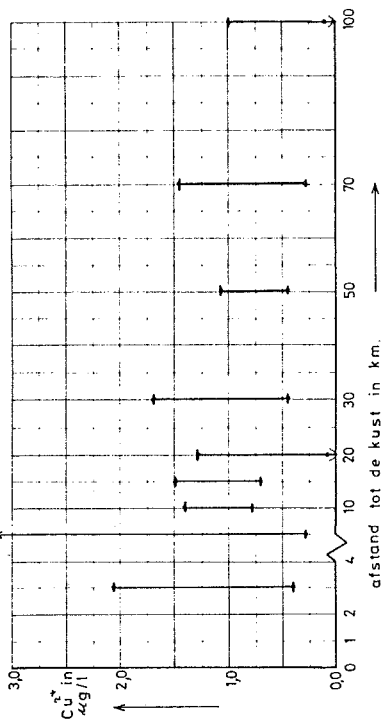
Schouwen



Callantsoog



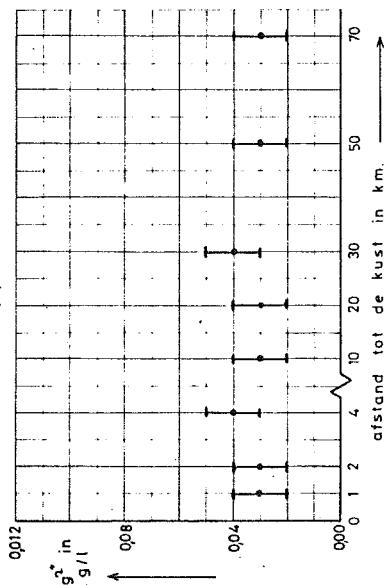
Rottum



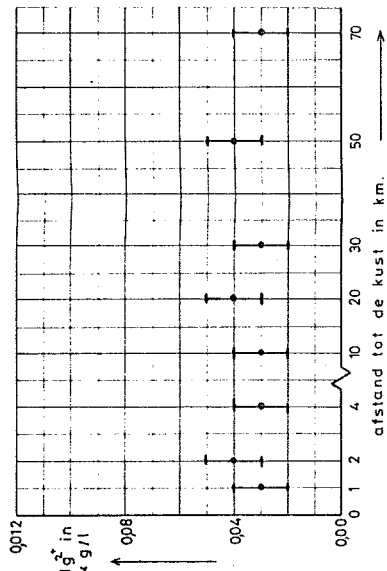
Range van waarnemingsresultaten voor gefilterd koper versus afstand tot de kust voor Schouwen, Callantsoog en Rottum.

fig.10

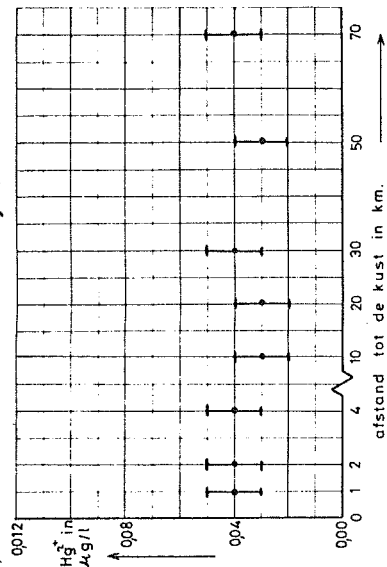
Appelzak



Ter Heide



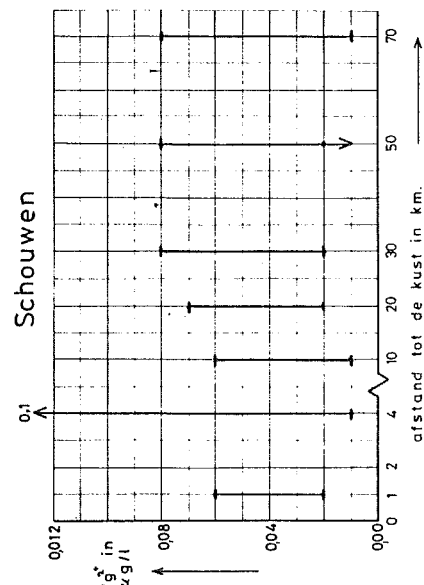
Noordwijk



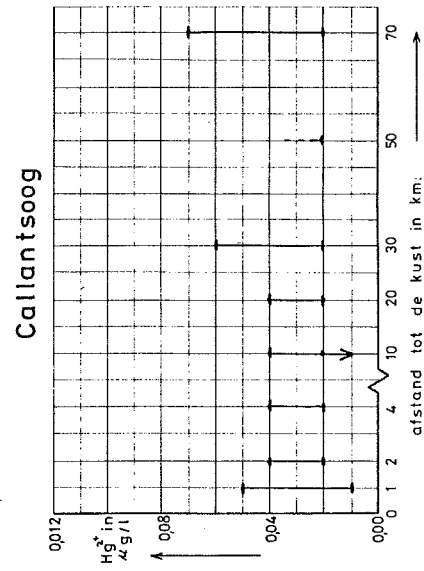
Gemiddelde kwik concentratie (gefilterd) met bijbehorend 95%-betrouwbaarheidsgebied versus afstand tot de kust voor Appelzak, Ter Heide en Noordwijk.

fig.11

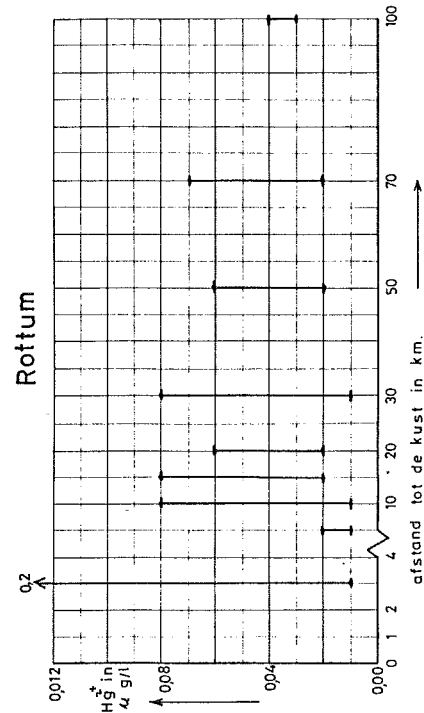
Schouwen



Callantsoog



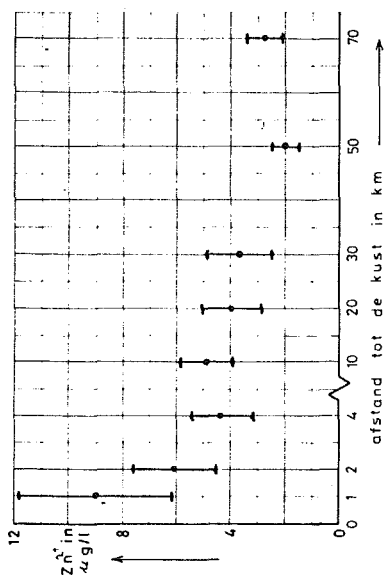
Rottum



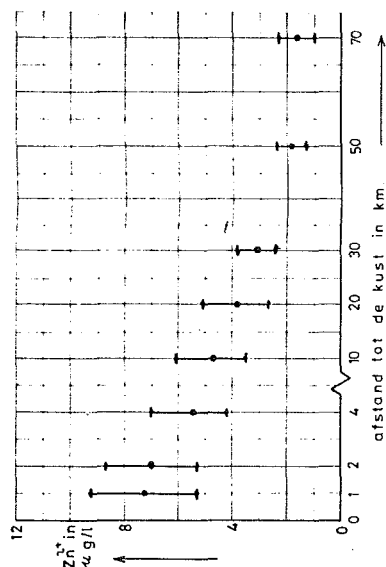
Range van waarnemingsresultaten voor gefilterd kwik versus afstand tot de kust voor Schouwen, Callantsoog en Rottum.

fig.12

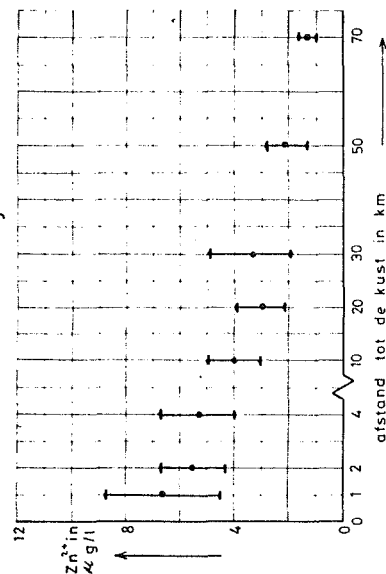
Appelzak



Ter Heide



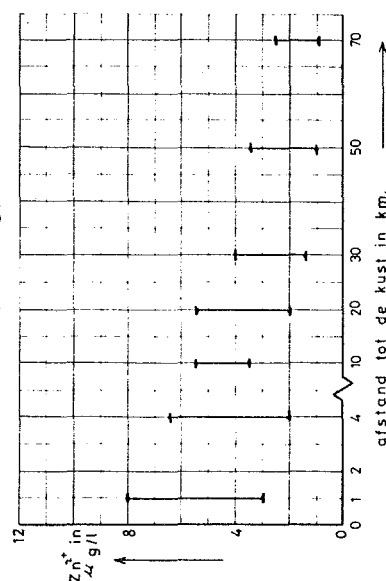
Noordwijk



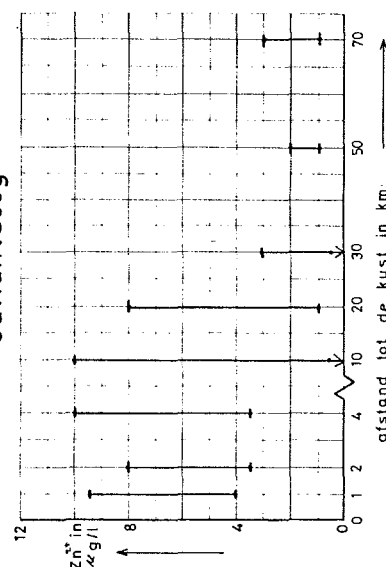
Gemiddelde zink concentratie (gefilterd) met bijbehorend 95%-betrouwbaarheidsgebied versus afstand tot de kust voor Appelzak, Ter Heide en Noordwijk.

fig.13

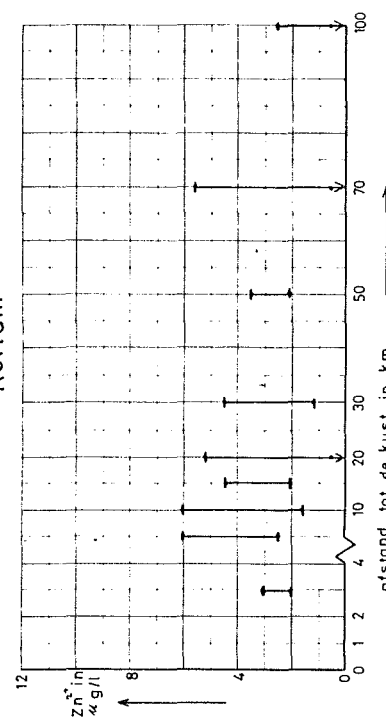
Schouwen



Callantsoog



Rottum



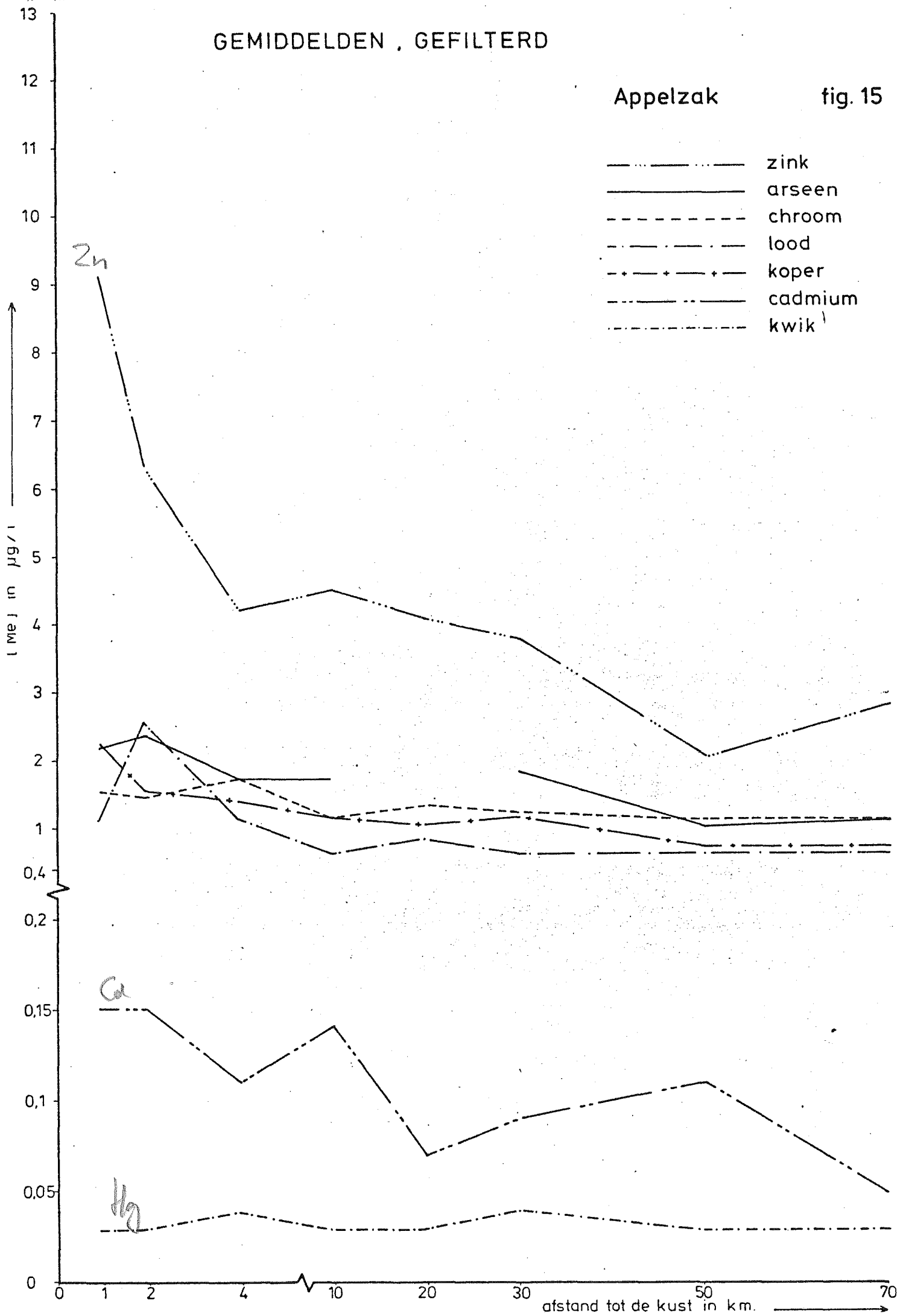
Range van waarnemingsresultaten voor gefilterd zink versus afstand tot de kust voor Schouwen, Callantsoog en Rottum.

fig.14

GEMIDDELDEN , GEFILTERD

Appelzak

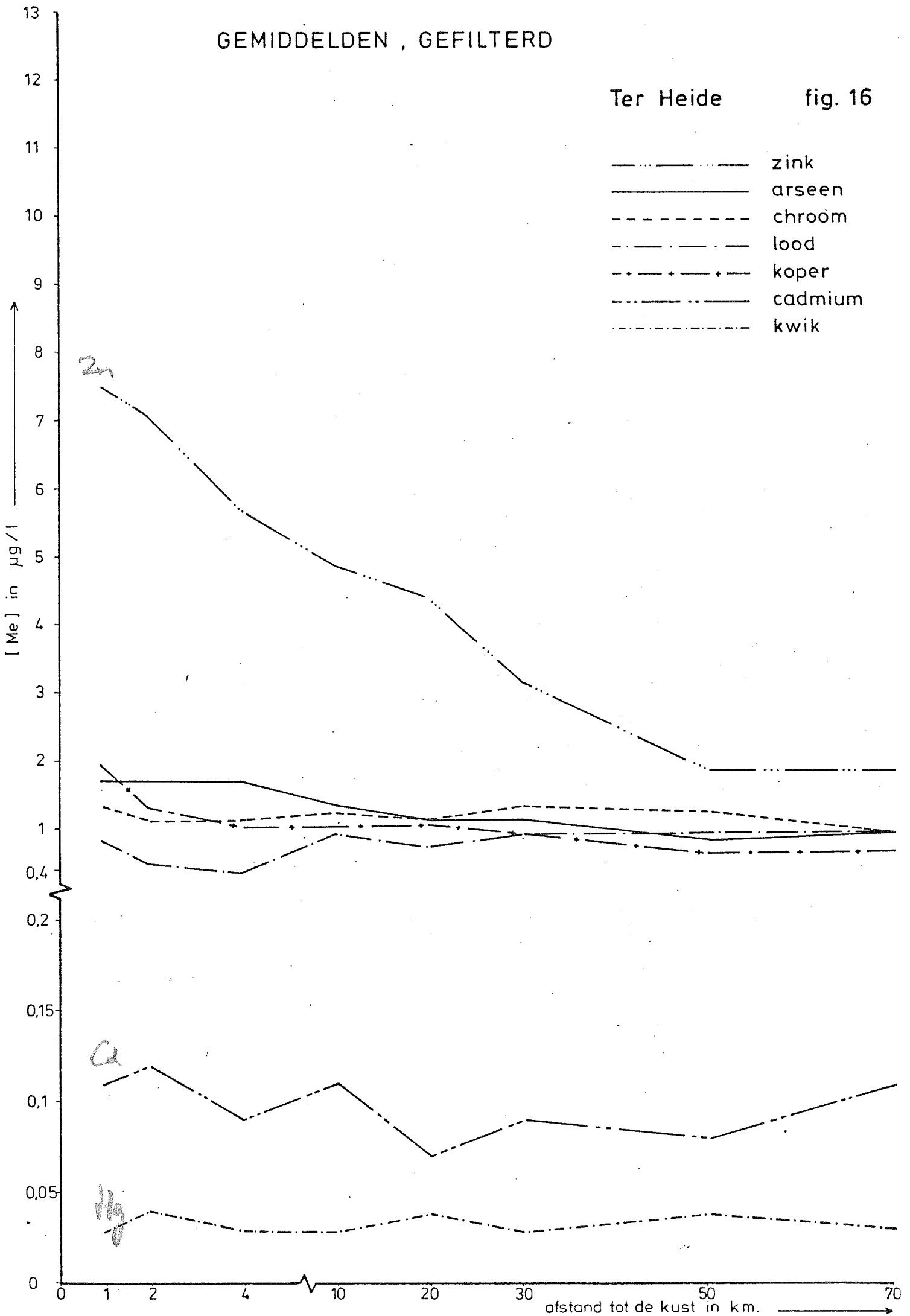
fig. 15



GEMIDDELDEN , GEFILTERD

Ter Heide

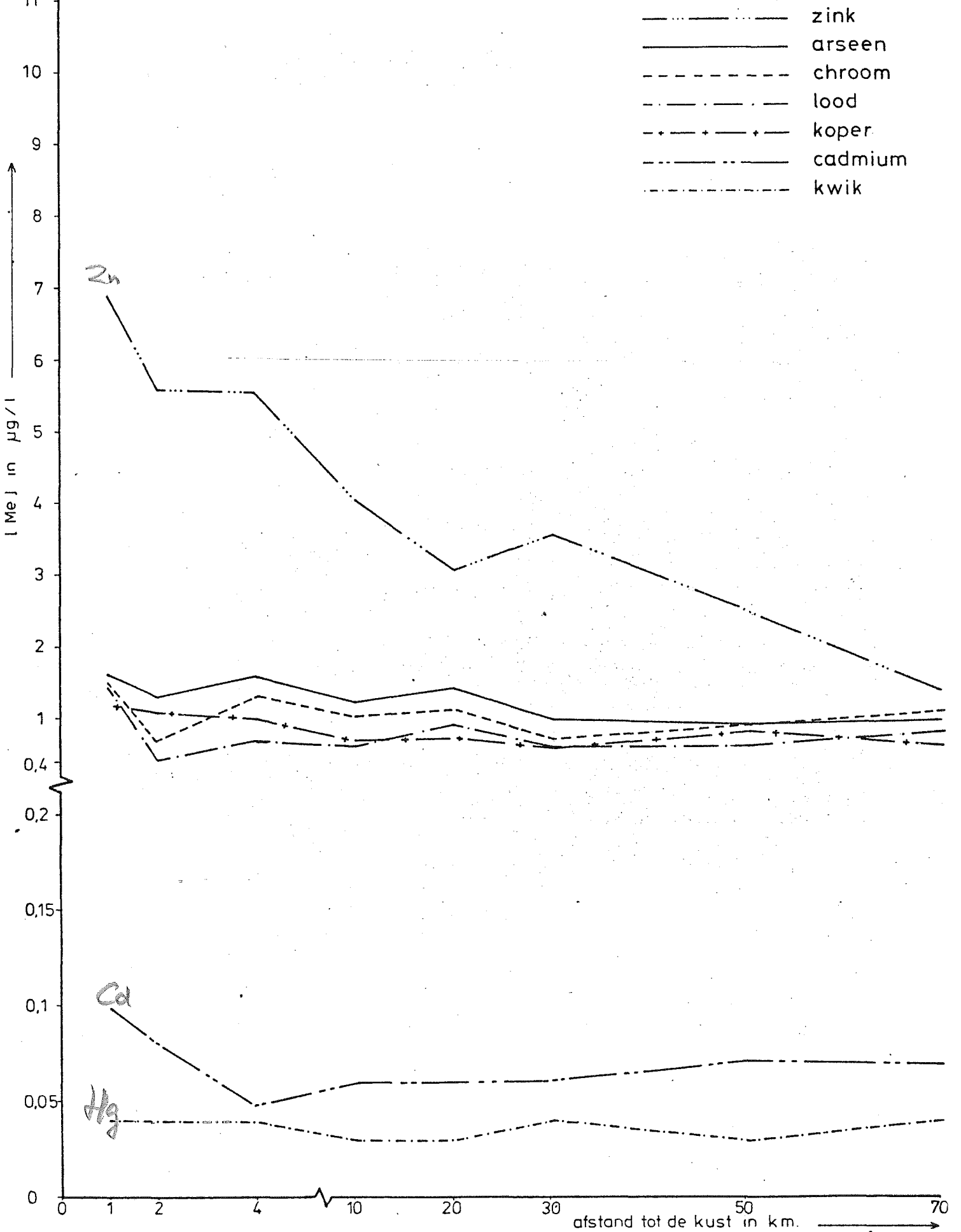
fig. 16



GEMIDDELDEN , GEFILTERD

Noordwijk

fig. 17



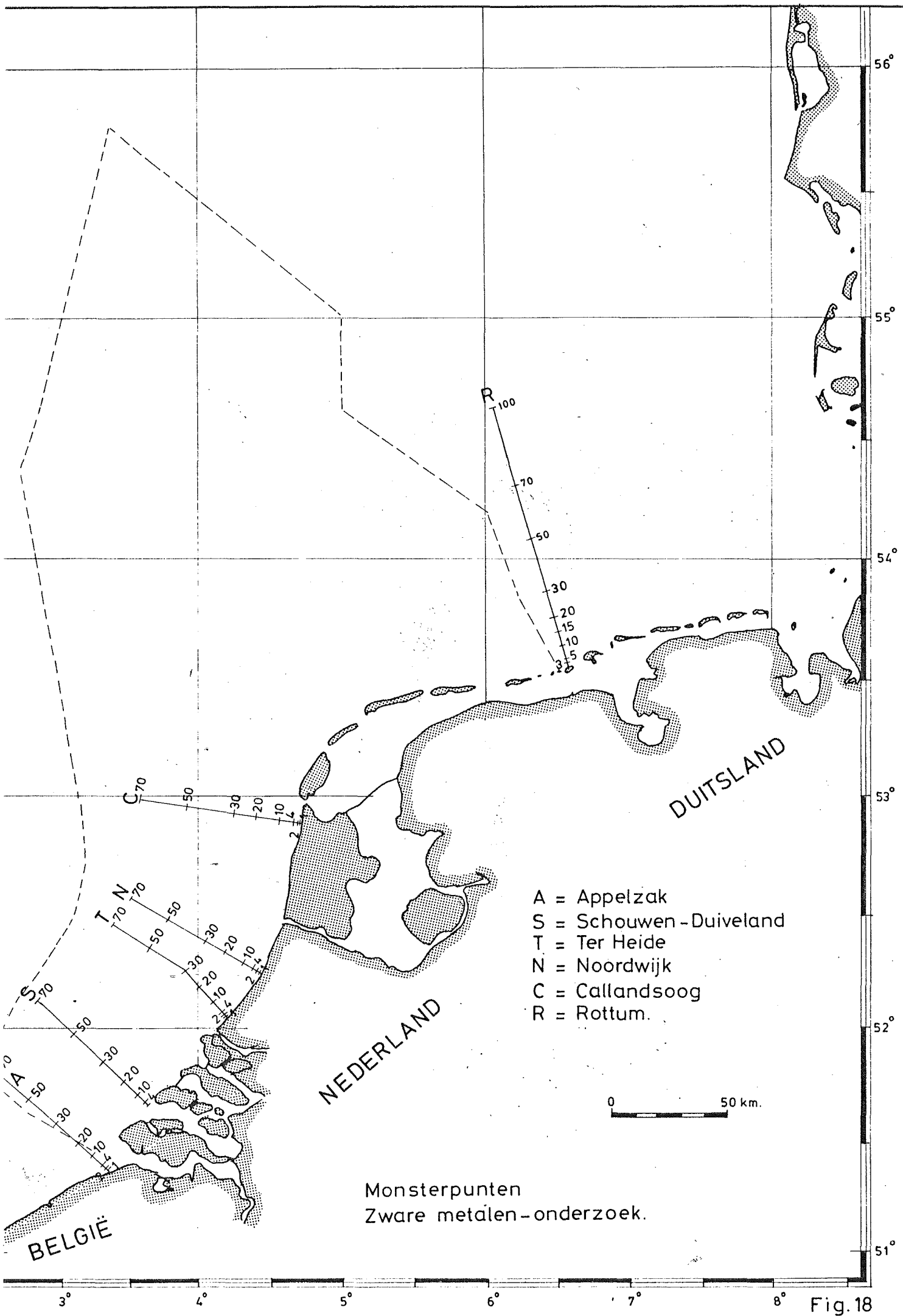


Fig.18

hooft de ontscheten wil of
wel by de met serie?
Welk criterium?

Bijlage III

"Uitschieters" in de analyseresultaten.

1. Bij de bewerking van de analyseresultaten van het zware metalenonderzoek is in alle meetseries de hoogste waarde geschrapt i.v.m. het voorkomen van "uitschieters". Deze notitie wil deze handwijze nader motiveren en het effect ervan uitwerken.
2. Een uitschieters kan gedefinieerd worden als een waarde die twee- of meermaal groter is dan de hoogste waarde van de meetserie.
Het schrappen van deze duidelijke uitschieters geeft over het algemeen geen problemen. Bij het uitgevoerde onderzoek kwam in 35-40% van de meetseries een dergelijke uitschieter voor.
Twijfelgevallen (niet geschrapte waarden die 1,5 - 2 maal groter zijn dan de hoogste waarde van de range) zouden dan echter wel in de berekening betrokken worden. Om een consequente methode te gebruiken werd daarom besloten steeds de hoogste waarde uit de serie te schrappen.
3. De vraag bleef, wat het effect van deze handeling is op het gemiddelde en de spreiding van de reeks. Getracht zal worden e.e.a. nader te kwantificeren.

Het toevoegen van een hoge waarde aan een meetserie leidt tot:

- het toenemen van het gemiddelde
- het vergroten van de spreiding
- het vergroten van het 95%-betrouwbaarheidsgebied.

Om dit verschijnsel kwantitatief te kunnen verwoorden wordt aan een meetserie van n waarden met een gemiddelde m en een standaarddeviatie S een nieuwe waarden toegevoegd. Voor deze waarde x_t geldt: $x_t = Y * m$; t = toegevoegd.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Het gemiddelde was} \\ \text{Het gemiddelde wordt} \end{array} \right\} \begin{array}{l} : m_1 = \frac{\sum x}{n} \\ : m_2 = \frac{\sum x + x_t}{n + 1} \end{array} \quad m_2 = m_1 \left(\frac{n + y}{n + 1} \right)$$

Door variabele waarden voor y en n in $\frac{n+y}{n+1}$ in te vullen kan de grootte van deze breuk en dus de verandering van het gemiddelde worden berekend. Dit is in onderstaande tabel weergegeven.

Bij het onderzoek is gebleken dat series van 15 tot 20 getallen beschikbaar zijn ($n = 15-20$).

$n = 15-20$	y	$\frac{n+y}{n+1}$	$n = 25$	y	$\frac{n+y}{n+1}$
	1	1,0		1	1,0
	2	1,1 - 1,0		2	1,0
	3	1,1		3	1,1
	4	1,2 - 1,1		4	1,1
	5	1,3 - 1,2		5	1,2
	6	1,3 - 1,2		6	1,2
	7	1,4 - 1,3		7	1,2
	8	1,4 - 1,3		8	1,3
	9	1,5 - 1,4		9	1,3
	10	1,6 - 1,4		10	1,3

Bij een beschouwing van de meetseries uit het onderzoek blijkt dat de geschrapte uitschieters een waarde hebben van 6 - 10 maal het gemiddelde, terwijl de geschrapte twijfelgevallen een waarde hebben van 2 - 5 maal het gemiddelde. Handhaving van de twijfelgevallen zou, zoals uit bovengemelde tabel blijkt, het gemiddelde met een factor van maximaal 1,3 verhogen.

Als gevolg van deze verandering zou het gemiddelde echter in alle gevallen binnen het berekende 95%-betrouwbaarheidsgebied van het gemiddelde te blijven liggen. Dit gebied is als gevolg van de grote spreiding van de waarnemingsresultaten vrij uitgestrekt (zie o.a. tabel VII van het rapport).

Voorts zal een veranderend gemiddelde de grootte van het 95%-betrouwbaarheidsgebied van het gemiddelde beïnvloeden. Dit is echter moeilijk kwantitatief uit te drukken. Doch gezien de grootte van dit gebied lijkt dit ook niet van belang.

Conclusie: het schrappen van de hoogste waarde van elke meetserie zal het gemiddelde drukken. Doch als gevolg van een grote spreiding van de meetresultaten, zal een nieuw gemiddelde altijd binnen het 95%-betrouwbaarheidgebied van het oude gemiddelde blijven liggen.

De conclusies van het rapport worden dan ook niet door deze handelswijze aangetast.

N.B. Omdat voor velen het voorkomen en schrappen van uitschieters een wat moeilijk te verteren zaak was, werd het cijfermateriaal achteraf nogmaals kritisch geanalyseerd. Voorts werd gezocht naar mechanismen die éénmalige (in ruimte, in tijd en in element) hoge waarden zouden kunnen veroorzaken. Deze werden niet gevonden. Derhalve wordt aangenomen dat de oorzaken van de hoge waarden moet worden gezocht in bemonsterings- of analysegang, zodat schrappen akseptabel kan zijn.

L. Spaans