

**MINISTERIE VAN MIDDENSTAND EN LANDBOUW**

Bestuur voor Onderzoek en Ontwikkeling

CENTRUM VOOR ONDERZOEK  
IN DIERGENEESKUNDE EN  
AGROCHEMIE  
TervurenCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG  
ONDERZOEK – GENT  
DEPARTEMENT ZEEVISSERIJ  
Oostende

# Zware Metalen in Grijze Garnaal (*Crangon crangon*) van de Belgische Kustwateren (1972-1997)

DIENST ZEEVISSERIJ	
24. 03. 1999	
D:	NR:

M. GUNS, P. VAN HOEYWEGHEN (CODA, Tervuren)  
W. VYNCKE, R. DE CLERCK (DVZ, Oostende)



Mededelingen van het Departement Zeevisserij  
(Centrum voor Landbouwkundig Onderzoek – Gent)  
Publicatie nr. 251 – D/1999/0889/2.



## Samenvatting

Grijze garnalen werden van 1972 tot 1997 ieder jaar op 35 plaatsen van de Belgische kustwateren bemonsterd. Kwik, cadmium, lood, koper en zink werden gedoseerd.

Met uitzondering van kwik, dat stabiel bleef, bleken de concentraties aan zware metalen in een periode van 18 tot 25 jaar, afhankelijk van het begin van de analyses, gemiddeld met 47 tot 70 % gedaald te zijn, hetgeen wijst op een vermindering van de toevoer van deze contaminanten in het mariene milieu.

De gehalten waren duidelijk lager dan de wettelijk toegelaten limieten. De huidige concentraties (gemiddelden van de laatste drie jaren) bedroegen 0,07 mg/kg kwik, 0,019 mg/kg cadmium, 0,026 mg/kg lood, 6,9 mg/kg koper en 16,4 mg/kg zink.

## 1. Inleiding

Voor de Belgische kustvisserij is de grijze garnaal (*Crangon crangon*) een belangrijk product dat gastronomisch sterk wordt gewaardeerd. In dit verband eist de consument een hoge kwaliteit. Naast aspecten zoals versheid en uitstekende organoleptische eigenschappen speelt ook de hygiënische kwaliteit een voorname rol. De concentratie aan contaminanten zoals zware metalen vormt hier een onderdeel van. Voor kwik, lood en cadmium bestaan in België hiervoor wettelijke limieten (Anon., 1992).

In het kader van de monitoringprogramma's voor contaminanten worden sedert 1972 o.m. in garnaal het gehalte aan zware metalen bepaald. Onderhavige studie vermeldt de resultaten van de onderzoeken verricht sedert 1972 voor kwik, koper en zink, sedert 1974 voor cadmium en sedert 1979 voor lood.

## 2. Experimentele methodiek

### 2.1. Bemonstering

De garnalen waren afkomstig van proefvangsten (bestandsopnamen) op 35 stations langs de Belgische kust in de maand oktober verricht (fig. 1). Door de aard van de bemonstering (slepen van 15 min) werden meestal relatief kleine hoeveelheden gevangen. Deze werden samengevoegd en gekookt. Hiervan werden dan willekeurig vijf monsters van honderd garnalen genomen. Deze monsters zijn als « biologische replicaten » aan te zien. Na pellen werden ze bij  $-28^{\circ}$  C tot aan de eigenlijke analyse bewaard.

### 2.2. Analyse van de zware metalen

Het gehalte aan zware metalen werd met atoomabsorptie-spectrometrie bepaald zoals vroeger beschreven (Meeus-Verdinne *et al.*, 1983). De kwaliteitsborging van de analytische bepalingen werd nagegaan aan de hand van resultaten bekomen tijdens de deelname aan verschillende internationale ringproeven: International Atomic Energy Agency in 1985, 1986 en 1989, Internationale Raad voor het Onderzoek van de Zee in 1985 en het QUASIMEME programma van de Europese Commissie. Sedert 1993 worden de gecertificeerde referentiematerialen DORM-1, DOLT-1 en TORT-1 van de National Research Council of Canada jaarlijks geanalyseerd.

### 2.3. Verwerking van de resultaten

Tijdstrends werden volgens de best passende lijn met lineaire of curvilineaire regressie bepaald. De significantie van de correlatiecoëfficiënten werd op minimum  $p < 0,05$  gesteld.

## 3. Resultaten en discussie

De evolutie van de concentraties aan zware metalen van 1972 tot 1997 wordt in figuur 2 weergegeven.

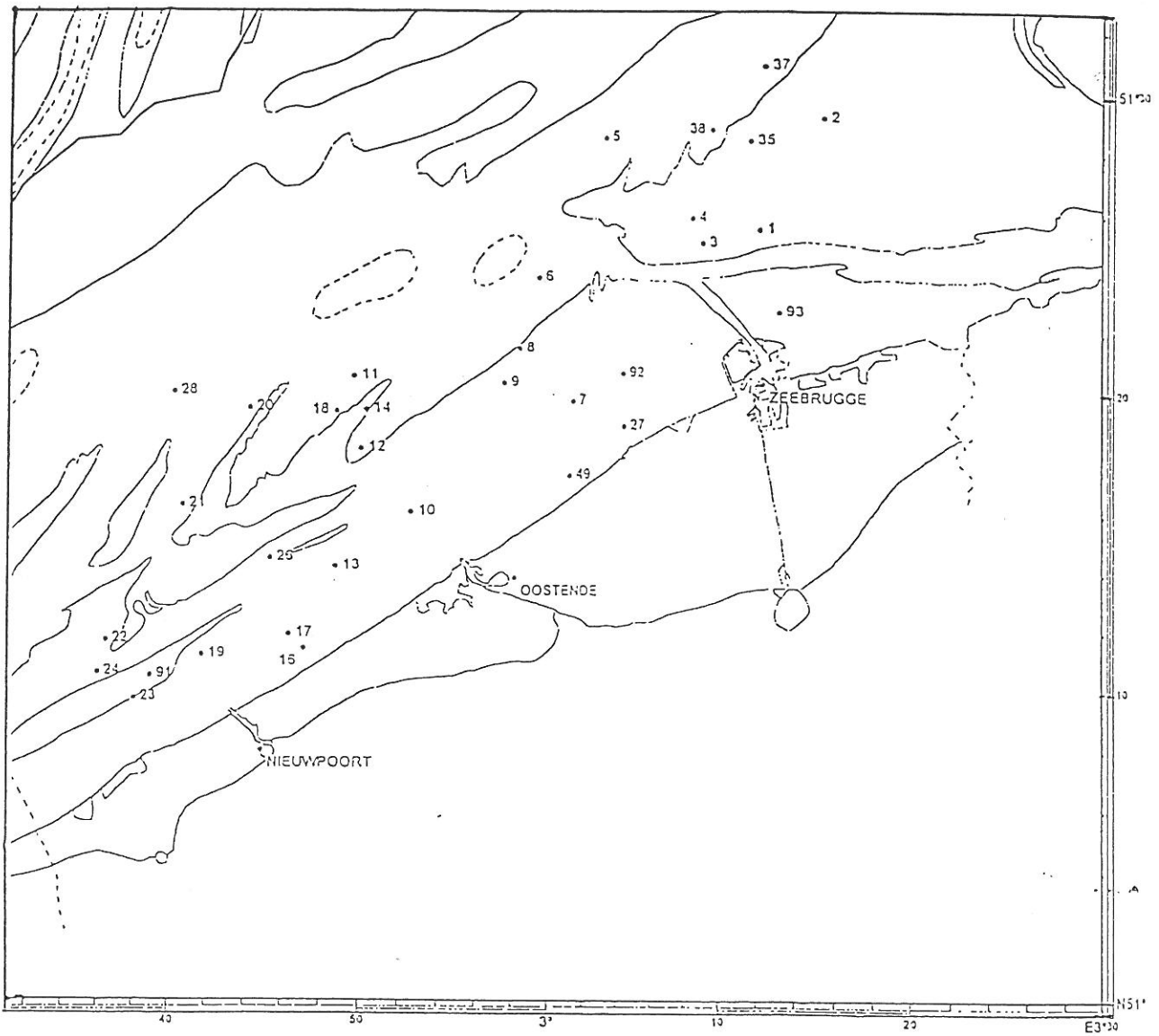


Fig. 1. Bemonsteringsplaatsen langs de Belgische kust

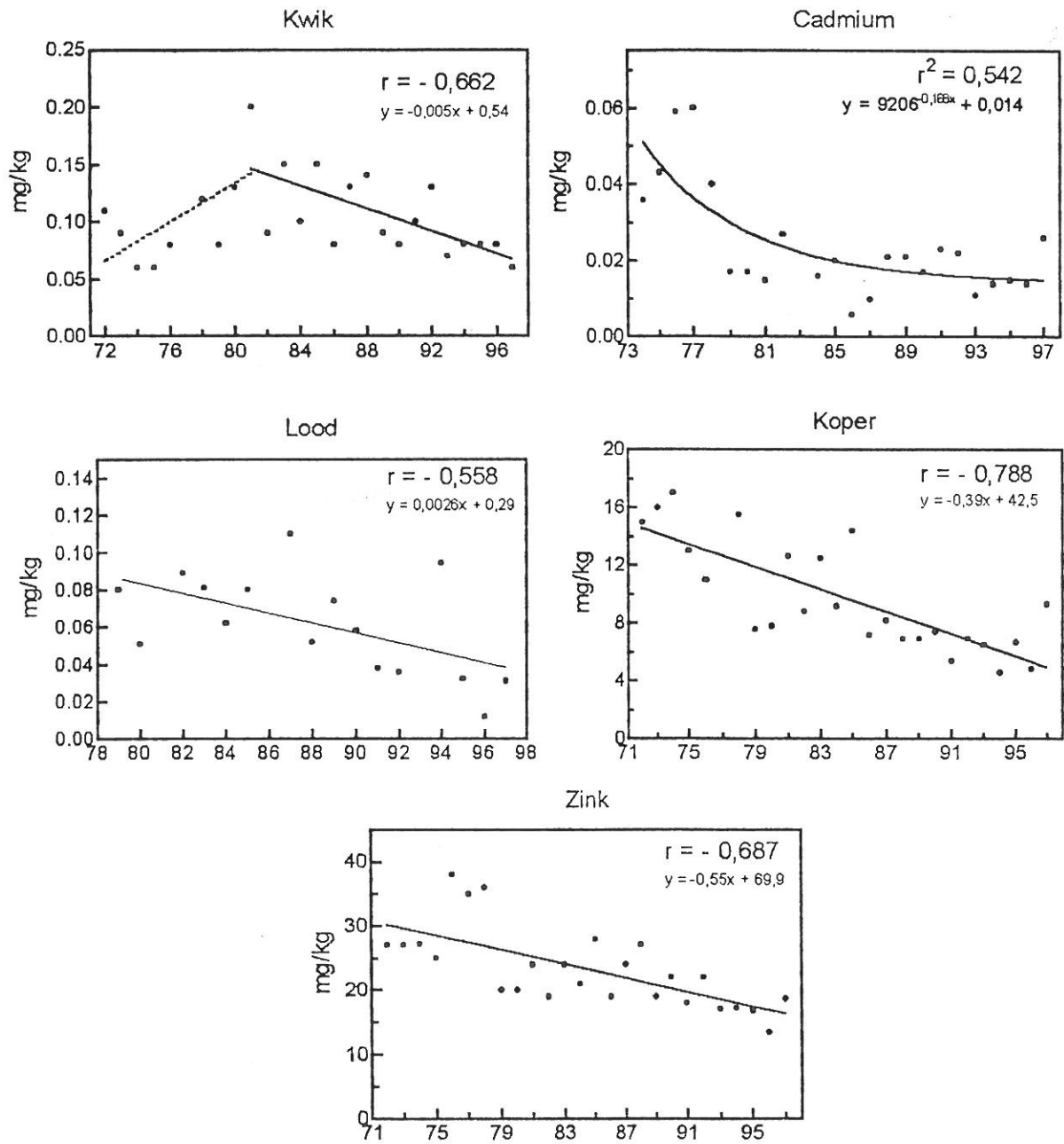


Fig. 2. Evolutie van de gehalten aan zware metalen in garnaal (1972-1997)



Voor lood, koper en zink werd een significante dalende trend vastgesteld. Er dient hierbij te worden opgemerkt dat een aantal decapoden in staat zijn de concentraties aan koper en zink in hun lichaam te reguleren door aangepaste excretie of omzetting in een gedetoxificeerde vorm, b.v. door de binding van koper aan metallothioninen of de opslag van dit metaal als koperrijke granulen in het hepatopancreas (Rainbow *et al.*, 1990). Men zou aldus kunnen verwachten dat bij wijzigende (b.v. dalende) concentraties in het milieu de gehalten in garnaal weinig zouden veranderen. Dit was hier evenwel het geval niet. Een mogelijke uitleg hiervoor is dat bij *Crangon crangon* de regulering hoofdzakelijk via detoxificatie zou plaats grijpen. Het « actief » koper of zink zou aldus vrij gelijk blijven maar de hoeveelheid gedetoxificeerd metaal dalen. Gezien het totaal gehalte wordt bepaald is het resultaat een daling van de concentratie.

Voor cadmium werd een duidelijke exponentiële vermindering van de concentratie waargenomen. De grootste daling deed zich echter op het einde van de jaren zeventig voor. Voor kwik werd een ander beeld bekomen. Van 1972 tot 1981 was er een tendens tot stijging van de gehalten. De correlatiecoëfficiënt  $r$  bedroeg 0,619 maar met een lagere waarschijnlijkheid ( $p = 0,08$ ). Vanaf 1980 werd echter een significante daling waargenomen. Wanneer evenwel begin- en eindpunt van het onderzoek worden beschouwd bleek de kwikconcentratie in 25 jaar niet wezenlijk veranderd te zijn.

Tabel 1 vergelijkt de aanvangsconcentraties aan zware metalen, gemeten op de regressielijnen, met deze van 1997. Hieruit blijkt dat, met uitzondering van kwik, de verminderingen vrij aanzienlijk waren.

Tabel 1. Procentuele vermindering van de gehalten aan zware metalen in garnaal t.o.v. de aanvangsconcentraties (mg/kg)

	Aanvangsjaar en concentratie	1997	Vermindering (%)
Kwik	1972 : 0,06	0,06	0
Cadmium	1974 : 0,050	0,015	70
Lood	1979 : 0,084	0,038	55
Koper	1972 : 15	5	67
Zink	1972 : 30	16	47

In de Belgische kustwateren zijn de inputs van de Schelde en het lossen van 6 miljoen m<sup>3</sup> baggerspecie afkomstig van de havens van Oostende en Zeebrugge de belangrijkste bronnen van contaminanten. De in garnaal vastgestelde verminderingen in concentratie aan zware metalen werden zeer waarschijnlijk veroorzaakt door een daling van de concentraties in beide bronnen. Tussen 1987 en 1995 daalden de inputs vanuit de Schelde met 15 tot 70 % (Oslo and Paris Commissions, 1992, 1997). In baggerspecie uit de voorhaven van Zeebrugge waren de gehalten 10 tot 60 % lager in 1997 dan in 1989 (Administratie Waterwegen en Zeewezen, Brussel; niet gepubliceerde analysedata). Er valt hierbij op te merken dat ook in andere invertebraten en in vissen van de Belgische kustwateren dalingen van de gehalten aan zware metalen in de bestudeerde periode werden vastgesteld (Guns *et al.*, 1992; 1998; De Clerck *et al.*, 1995; Vyncke *et al.*, 1996, 1999).

Tabel 2 geeft de globale statistische gegevens voor de huidige concentraties aan zware metalen in garnaal van de Belgische kust. Gezien de soms grote variaties werd het gemiddelde (n = 15) van de laatste drie jaren genomen. De hogere variatiecoëfficiënten voor lood en cadmium (ca 50 %) vallen hierbij op. De concentraties aan deze contaminanten blijken dan ook aan grotere schommelingen onderhevig te zijn dan de andere. De lage variatiecoëfficiënt voor zink zou op een regulering van de concentratie van dit metaal in garnaal wijzen (zie boven). Alle data bleken de normale verdeling te volgen ( $p < 0,05$ ). Dit blijkt trouwens ook uit het geringe verschil tussen mediaan en gemiddelde.

Tabel 2. Statistische gegevens voor zware metalen in garnaal 1994-1997 (mg/kg)

	Kwik	Cadmium	Lood	Koper	Zink
Mediaan	0,060	0,019	0,026	6,9	17,5
Gemiddelde	0,072	0,019	0,026	6,9	16,4
Standaardafwijking	0,0197	0,0087	0,0130	2,08	2,35
Interval van vertrouwen 95 %	0,061	0,014	0,019	5,8	15,1
	0,083	0,023	0,034	8,1	17,7
Variatiecoëfficiënt (%)	27,4	46,9	49,7	30,1	14,3

Recente analoge gegevens die in andere landen werden bekomen zijn schaars omdat garnaal in de meeste monitoringprogramma's sedert het begin van de jaren tachtig niet meer is opgenomen. Waarnemingen van 1990 in het Humberestuarium geven gemiddelde waarden op van 0,038 mg kwik, 1,16 mg cadmium, 22,5 mg koper en 16,4 mg zink. Vooral de concentraties aan cadmium en koper lager veel hoger dan aan de Belgische kust (National Rivers Authority, 1993). Volledigheidshalve kan hieraan worden toegevoegd dat rond de jaren tachtig de Belgische data vrij goed met deze van andere gebieden overeenkwamen (ICES, 1980 ; Luten *et al.*, 1980 ; Murray en Norton, 1982).

De maximaal toegelaten gehalten aan kwik, cadmium en lood zijn in België bij K.B. vastgelegd en bedragen respectievelijk 0,5, 1,0 en 2,0 mg/kg (Anon., 1992). Deze regel is ook van kracht in Nederland en Luxemburg (Anon., 1991). Limieten die in bepaalde andere landen gelden zijn in tabel 3 vermeld (FAO, 1989). De in de huidige studie vastgestelde waarden bleken veel lager te zijn.

#### 4. Conclusies

Terwijl kwik op hetzelfde peil bleef bleken de gehalten aan cadmium, lood, koper en zink in garnaal de laatste decennia gevoelig gedaald te zijn. Dit is ongetwijfeld een aanduiding dat de diverse maatregelen die vooral op internationaal niveau (Verdrag van Parijs, Europese Unie) getroffen werden om de toevoer van contaminanten te verminderen, hun invloed doen gelden.

De huidige concentraties aan zware metalen zijn vanuit het standpunt van de volksgezondheid veilig te noemen. De hygiënische kwaliteit van grijze garnaal is dan ook op dit gebied verzekerd.



Tabel 3. Limieten voor zware metalen in schaaldieren (mg/kg)

	Kwik	Cadmium	Lood	Koper	Zink
<i>Benelux</i>	0,5	1	2		
Canada	0,5				
Duitsland	0,5	0,5	0,5		
Frankrijk	0,5				
Groot-Brittannië			2		50
Italië	0,7				
Japan	0,4				
Spanje	1	1	1	20	

## Referenties

Anon. (1991) : Beschikking M (91) 2 van het Comité van Ministers van de Benelux Economische Unie betreffende maximale gehalten van een aantal zware metalen in levensmiddelen.

Anon. (1992) : Koninklijk Besluit van 2 december 1991 tot vaststelling van maximale gehalten van een aantal zware metalen in voedingsmiddelen. Belgisch Staatsblad dd. 21.02.1992.

De Clerck, R., Vyncke, W., Guns, M. en Van Hoeyweghen, P. (1995) : Concentrations of mercury, cadmium, copper, zinc and lead in sole from Belgian catches (1973-1991). Mededelingen van de Faculteit Landbouw, Universiteit Gent 60, 1-6.

FAO (1989) : Food safety regulations applied to fish by the major importing countries. FAO Fisheries Circular No. 825, FAO, Rome, 107 p.

Guns, M., Vyncke, W. en De Clerck, R. (1992) : Mercury concentrations in plaice, flounder and dab from Belgian continental shelf waters (1971-1990). Landbouwtijdschrift 45, 959-963.

Guns, M., Van Hoeyweghen, P., Vyncke, W. en Hillewaert, H. (1998) : Evolutie van de gehalten aan zware metalen in geselecteerde bodemorganismen van het Belgisch Continentaal Plat (1981-1996). Mededelingen van het Departement Zeevisserij, publicatie nr 246.

ICES (1980) : The ICES Coordinated Monitoring Programme 1977. Cooperative Research Report No. 9, International Council for the Exploration of the Sea, Kopenhagen.

Luten, J., Ruiters, A., Ritskes, T., Rauchbaar, A. en Rickwel-Booy, G. (1980) : Mercury and selenium in marine and freshwater fish. Journal of Food Science 45, 416-419.

Meeus-Verdinne, K., Van Cauter, R. en De Borger, R. (1983) : Trace metal content in Belgian coastal mussels. Marine Pollution Bulletin 14, 198-200.

Murray, A. en Norton, M. (1982) : The field assessment of effects of dumping wastes at sea : 10. Analysis of chemical residues in fish and shellfish from selected coastal regions around England and Wales. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Fisheries Research Technical Report No. 69.

National Rivers Authority (1993) : The quality of the Humber Estuary 1980-1990. Report of July 1993. National Rivers Authority, Bristol, UK.

Oslo and Paris Commissions (1992) : Monitoring and Assessment. Oslo and Paris Commissions, Londen.

Oslo and Paris Commissions (1997) : Assessment and Monitoring. Oslo and Paris Commissions, Londen.

Rainbow, P., Phillips, D. en Depledge, H. (1990) : The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates. *Marine Pollution Bulletin* **21**, 321-324.

Vyncke, W., Guns, M., Roose, P., Cooreman, K., De Clerck, R. en Van Hoeyweghen, P. (1996) : Contaminants in Belgian fish and shellfish (1971-1993). In : Dialogue between scientists and users of the sea. Federal Office for Scientific and Cultural Affairs, Brussel, pp. 57-66.

Vyncke, W., Roose, P., Guns, M., Van Hoeyweghen, P. en Hoenig, M. (1999) : Zware metalen in mosselen van de Belgische kust (1979-1997). Mededelingen van het Departement Zeevisserij, publicatie nr 250.



