

C.I.P.S.

TECHNICAL REPORT

MATHEMATICAL MODEL OF MARINE
POLLUTION IN THE NORTH SEA

1972/BIOL./SYNTHESE 02

This paper not to be cited
without prior reference
to the author.

INTERIM RAPPORT OVER HET GEHALTE AAN ZWARE
METALEN- EN PESTICIDENRESIDU'S IN VIS EN
GARNALEN.

door

Instituut voor Scheikundig Onderzoek
(I.S.O. Tervuren)

Rijksstation voor Zeevisserij
(Oostende)

Ministerie van Landbouw

1. Inleiding.

Het onderzoek omtrent het gehalte aan zware metalen, pesticiden-residu's en andere organische componenten in kommerciële vissoorten (schol, wijting, kabeljauw en sprot) en garnalen werd doorgevoerd op vangsten van het onderzoekingsvaartuig "Hinders". De proefvisserijen grepen plaats langs de Belgische kust in de periode september 1971 - juni 1972.

Op marktmonsters van schol en tong, afkomstig van kommerciële vangsten van diverse visgronden werden analoge onderzoeken ondernomen.

De kwikbepalingen werden gans de vermelde periode uitgevoerd, terwijl in januari 1972 met de overige analyses een aanvang werd gemaakt.

Onderhavig rapport geeft de voorlopige resultaten van deze proefnemingen. Een volledige statistische analyse van de resultaten zal bij het afsluiten van de geprogrammeerde onderzoeksperiode (einde december 1972) worden doorgevoerd.

2. Werkwijze.

2.1. Chemische methoden.

Hg-bepaling : Digestiemethode met H_2SO_4/H_2O_2 ; Reductie Hg met $NaBH_4$.
Dosage met A.A. (M.A.S. 50).

Cu-bepaling : Idem Hg doch zonder reductie. Dosage met A.A. (oven).

Zn-en Pb-bepaling : Calcinatie tot $450^\circ C$. Digestie van de as met HNO_3/H_2O_2 . Dosage A.A. : (Zn-vlam)(Pb-oven).

Pesticiden-bepaling : Zelfde methode als voor de sedimenten met een
supplementaire purificatie techniek (zie verslag
J. Henriët et col.).

2.2. Bemonstering.

Volgende vissoorten werden onderzocht :

- garnalen (*Crangon crangon* L.),
- schol (*Pleuronectes platessa* L.),
- kabeljauw (*Gadus morhua* L.),
- wijting (*Merlangus merlangus* L.),
- sprot (*Sprattus sprattus* L.).

Als individuele biologische parameters voor schol, kabeljauw en wijting werden genomen :

- lengte (in cm),
- gewicht (in g),
- ouderdom (door otolithaflezing),
- geslacht (gonaden en testes).

Voor sprot werden volgens de beschikbare hoeveelheden 1 tot 10 vissen per monster genomen.

Voor garnalen bestond het monster uit 250 g.

2.2.1. Belgische kust.

De bemonsteringen gebeurden maandelijks in twee zones, nl. "Westdiep" (5 stations) en "Vlakte van de Raan" (5 stations). Daarenboven werd in september 1971 en mei 1972 een bestandsopname op 30 stations uitgevoerd (figuur 1).

Tabel 1 geeft het bemonsteringsschema weer.

Figuur 2 geeft de ouderdomsverdeling van de monsters.

Tabel 1 - Bemonsteringsschema langsheen de Belgische kust.

Gebied	Aantal monsters van				Sprot
	Garnalen	Schol	Kabeljauw	Wijting	
"Westdier" (5 stations)	28	33	43	42	20
"Vlakte van de Raan" (5 stations)	14	61	32	17	17
Belgische kust (30 stations)	60	63	-	92	9

2.2.2. Marktmonsters.

Voor schol werden 5 visgronden in aanmerking genomen (figuur 3). De bemonstering geschiedde wekelijks in de drie nationale havens (Oostende, Zeebrugge, Nieuwpoort). Bij wijze van steekproef werden in het najaar 1971 tong in het onderzoek opgenomen.

Tabel 2 geeft het bemonsteringsschema weer.

Figuur 4 geeft de ouderdomsverdeling van de monsters weer.

Tabel 2 - Schema van de marktmonsters.

Gebied	Aantal monsters van	
	Schol	Tong
Zuidelijke Noordzee	29	23
Centrale Noordzee	15	14
Engels Kanaal	18	-
Bristol Kanaal	16	-
Ierse Zee	28	-

3. Kwikgehalten in vis en garnalen.

3.1. Belgische kust.

De resultaten van de analyses zijn in tabel 3 vermeld.

Tabel 3 - Kwikanalysen in vis en garnalen langsheen de Belgische kust.

Species	n	Min.	Max.	Gemiddelde	s	v(%)
Garnalen	93	0,040	0,250	0,106	0,044	42
Schol	139	0,030	0,360	0,148	0,062	42
Wijting	131	0,020	0,350	0,157	0,058	37
Kabeljauw	75	0,031	0,270	0,122	0,062	51
Sprot	44	0,050	0,370	0,140	0,063	45

Uit tabel 3 volgt dat er tussen de diverse species geen belangrijke verschillen in kwikgehalten voorkwamen.

Voor de garnalen werden nog drie aanvullende elementen bestudeerd, nl. de plaats (W of O-kust)(tabel 4) de afstand van de kust (minder of meer dan 5 mijl)(tabel 5) en de tijd (tabel 6).

Tabel 4 - Verschillen in kwikgehalten van garnalen tussen Oost- en Westkust.

Gebied	n	Min.	Max.	Gemiddelde	s	v(%)
Oostelijk	14	0,040	0,220	0,114	0,054	47
Westelijk	28	0,060	0,183	0,094	0,033	35

Tabel 5 - Verschillen in kwikgehalten van garnalen op minder en meer dan 5 mijl.

Afstand van de monsters tot de kust	n	Min.	Max.	Gemiddelde	s	v(%)
5 miles	44	0,040	0,250	0,112	0,048	43
5 miles	49	0,050	0,190	0,100	0,034	34

Tabel 6 - Verschillen in kwikgehalten van garnalen afhingende van het seizoen.

Seizoen	n	Min.	Max.	Gemiddelde	s	v(%)
Herfst	33	0,040	0,190	0,097	0,035	36
Winter	23	0,040	0,183	0,105	0,043	41
Lente	37	0,050	0,250	0,114	0,046	40

Een specifiek onderzoek werd ondernomen met het doel de kwikverdeling in de garnaal vast te leggen. Als resultaat, rekening houdend met het gewicht en het gehalte der verschillende delen werd bekomen dat 56 % in het vlees voorkwam, 32 % in de kop, 12 % in het pantser en 0 % in de staart.

De t-testen gaven met een waarschijnlijkheid van 95 % geen significante verschillen tussen de kwikgehalten per seizoenen, vermeld in tabel 6.

3.2. Visserijgebieden.

Tabel 7 geeft de kwikgehalten van de diverse soorten volgens de visgebieden. De gegevens van de Belgische kust werden bij het Noord-zee-Zuid gebied eveneens opgenomen.

Schol blijkt in de Ierse Zee een betrekkelijk hoger kwikgehalte te hebben. De andere gebieden en soorten vertoonden weinig markante verschillen.

Tabel 7 - Kwikgehalten in vis en garnalen in diverse visgebieden.

Species en gebieden	n	Min.	Max.	Gemiddelde	s	v(%)
<u>Schol</u>						
Noordzee Zuid	168	0,015	0,500	0,168	0,074	44
Noordzee Centraal	15	0,034	0,430	0,116	0,095	82
Engels Kanaal	18	0,060	0,340	0,174	0,081	47
Bristol Kanaal	16	0,082	0,280	0,161	0,058	36
Ierse Zee	28	0,070	0,840	0,317	0,191	60
<u>Tong</u>						
Noordzee Zuid	23	0,036	0,403	0,204	0,107	53
Noordzee Centraal	14	0,042	0,660	0,144	0,160	100
<u>Wijting</u>						
Noordzee Zuid	131	0,020	0,350	0,157	0,058	37
<u>Kabeljauw</u>						
Noordzee Zuid	80	0,031	0,270	0,125	0,051	41
<u>Sprot</u>						
Noordzee Zuid	44	0,050	0,370	0,140	0,063	45
<u>Garnalen</u>						
Noordzee Zuid	93	0,040	0,250	0,106	0,044	42

3.3. Kwikgehalten en biologische parameters.

Het kwikgehalte werd met 4 biologische parameters in verband gebracht, nl. ouderdom (tabel 8), lengte (tabel 9), gewicht en geslacht (tabel 10).

Tussenkwikgehalten en ouderdom als lengte werden 4 significante positieve korrelaties gevonden. Tussen kwik en gewicht werden geen wezenlijke korrelaties genoteerd. Naar geslacht bleken geen grote verschillen op te treden.

Tabel 8 - Korrelatie tussen kwikgehalte en ouderdom.

Species	Gebied	n	r(a)	Regressie
Schol	Noordzee Zuid	168	0,406***	$y = 13,9 \cdot 10^{-3}x + 110 \cdot 10^{-3}$
	Noordzee Centraal	15	0,311	-
	Bristol Kanaal	16	0,090	-
	Engels Kanaal	18	0,114	-
	Ierse Zee	28	0,273	-
Tong	Noordzee Zuid	23	0,316	-
	Noordzee Centraal	14	0,595*	$y = 21 \cdot 10^{-3}x + 24 \cdot 10^{-3}$
Wijting	Noordzee Zuid	130	0,232*	$y = 19 \cdot 10^{-3}x + 129 \cdot 10^{-3}$
Kabeljauw	Noordzee Zuid	80	0,383***	$y = 27 \cdot 10^{-3}x + 79 \cdot 10^{-3}$

(a) Signifikantie van de korrelatie : * = 95 % ; *** = 99,9 %.

Tabel 9 - Korrelatie tussen kwikgehalten en lengte.

Species	Gebied	n	r(a)	Regressie
Schol	Noordzee Zuid	168	0,368***	$y = 4,1 \cdot 10^{-3}x + 43 \cdot 10^{-3}$
	Noordzee Centraal	15	0,264	-
	Bristol Kanaal	16	0,144	-
	Engels Kanaal	18	0,202	-
	Ierse Zee	28	0,010	-
Tong	Noordzee Zuid	23	0,044	-
	Noordzee Centraal	14	0,516*	$y = 13,3 \cdot 10^{-3}x + 293 \cdot 10^{-3}$
Wijting	Noordzee Zuid	131	0,604***	$y = 7,5 \cdot 10^{-3}x + 9 \cdot 10^{-3}$
Kabeljauw	Noordzee Zuid	80	0,370***	$y = 2,0 \cdot 10^{-3}x + 46 \cdot 10^{-3}$

(a) Signifikantie van de korrelatie : * = 95 % ; *** = 99,9 %.

Tabel 10 - Kwikgehalte volgens geslacht.

Species en gebieden	Geslacht	n	Gemiddelde	s	v(%)
<u>Schol</u>					
Noordzee Zuid	Vrouwelijk	86	0,159	0,082	52
	Mannelijk	82	0,148	0,066	45
Noordzee Centraal	Vrouwelijk	8	0,101	0,052	51
	Mannelijk	7	0,133	0,126	95
Bristol Kanaal	Vrouwelijk	11	0,169	0,065	38
	Mannelijk	5	0,144	0,037	26
Engels Kanaal	Vrouwelijk	9	0,164	0,070	43
	Mannelijk	9	0,183	0,091	50
Ierse Zee	Vrouwelijk	20	0,317	0,209	66
	Mannelijk	8	0,316	0,138	44
<u>Tong</u>					
Noordzee Zuid	Vrouwelijk	11	0,157	0,078	50
	Mannelijk	12	0,248	0,109	44
Noordzee Centraal	Vrouwelijk	12	0,154	0,171	100
	Mannelijk	2	0,084	0,025	30
<u>Kabeljauw</u>					
Noordzee Zuid	Vrouwelijk	44	0,116	0,049	42
	Mannelijk	31	0,131	0,053	40
<u>Wijting</u>					
Noordzee Zuid	Vrouwelijk	73	0,161	0,060	37
	Mannelijk	58	0,151	0,056	37

4. Andere zware metalen in vis en garnalen.4.1. Koper

In de tabellen 11 en 12 zijn de eerste resultaten van het koperonderzoek vermeld.

Tabel 11 - Kopergehalten in vis en garnalen (1e trimester.1972).

Species	Gebied	n	Min.	Max.	Gemiddelde	s	v(%)
Schol	Westdiep	39	0,38	1,33	0,71	0,24	34
		18	0,24	1,30	0,59	0,28	46
	Bristol Kanaal	12	0,26	1,66	0,73	0,50	68
	Engels Kanaal	9	0,26	0,91	0,54	0,22	40
	Ierse Zee	19	0,25	1,17	0,66	0,26	39
Wijting	Noordzee	18	0,31	0,95	0,57	0,17	29
	Westdiep	11	0,32	1,98	1,02	0,51	50
Sprot	Vlakte van de Raan	14	0,39	0,95	0,55	0,22	39
	Westdiep	15	0,78	1,41	1,29	0,19	17
Kabeljauw	Vlakte van de Raan	8	0,84	1,42	1	0,24	24
	Westdiep	28	0,27	1,24	0,70	0,26	40
Garnalen	Vlakte van de Raan	15	0,25	1,30	0,74	0,38	52
	Westdiep	13	8,56	21,9	13,3	3,25	25
	Vlakte van de Raan	11	7,4	19,7	13,1	3,53	27
	Belgische kust	33	6,6	16,8	11,4	2,4	21

Tabel 12 - Kopergehalten in vis en garnalen (2e trimester 1972).

Species	Gebied	n	Min.	Max.	Gemiddelde	s	v(%)
Schol	Belgische kust	41	0,41	1,67	0,81	0,34	42
	Bristol Kanaal + Engels Kanaal	14	0,31	1,20	0,67	0,30	45
	Ierse Zee	5	0,32	0,82	0,51		
	Noordzee	5	0,34	0,81	0,52		
Wijting	Belgische kust	59	0,34	1,69	0,86	0,35	41
Sprot	Belgische kust	9	1,38	2,41	1,97	0,32	16
Kabeljauw	Noordzee	5	0,33	0,69	0,48	0,04	28
Garnalen	Belgische kust	27	8,00	19,30	12,50	3,17	25
Tong	Noordzee	3	0,42	1,36	0,83	0,48	58

Uit de resultaten blijkt dat sprot hogere gehalten aan koper bevat ten opzichte van de andere vissoorten. Anderzijds worden zeer hoge kopergehalten genoteerd bij de garnalen.

Een specifiek onderzoek werd verricht teneinde de koperverdeling in de garnaal te bestuderen. Rekening houdend met het gewicht en het gehalte van de verschillende delen, bleek dat 54 % in de kop aanwezig was, gevolgd door 28,5 % in het vlees, 13 % in het pantser en 4,5 % in de staart.

4.2. Zink en lood.

De resultaten van de analyses op zink en lood zijn weergegeven in tabel 13.

Bij de bestudeerde vissoorten komt het duidelijk naar voren dat sprot voor de Belgische kust zeer hoge gehalten aan zink vertoont ten opzichte van de schol en wijting (+ 4 tot 5 x hoger). Hetzelfde geldt voor lood, waarbij opnieuw de sprot voor de Belgische kust hogere waarden vertoont (+ 4 x hoger).

Tabel 13 - Zink- en loodgehalten in vis (1e trimester 1972).

Species	Gebied	n	Zink					Lood				
			Min.	Max.	Gem.	s	v(%)	Min.	Max.	Gem.	s	v(%)
Wijting	Vlakte van de Raan	10	4,75	6,85	5,37	0,73	14	0,19	2,40	0,76	0,79	103
	Westdiep	6	5,70	8,00	6,64	1,10	17	0,26	4,01	0,97	1,50	154
Sprot	Vlakte van de Raan	8	21,30	28,00	24,00	2,20	9,1	0,10	5,29	2,40	1,95	82
	Westdiep	15	16,70	29,30	23,80	3,46	14	0,15	4,12	1,50	1,12	75
Schol	Noordzee	5	4,50	5,52	5,10	0,45	9	0,14	0,17	0,15	0,01	7
	Bristol K.	9	3,62	13,80	5,76	3,08	53	0,11	0,25	0,17	0,05	30
	Ierse Zee	11	3,66	6,46	5,44	0,81	15	0,13	2,88	0,61	0,89	145
	Engels K.	3	5,39	6,02	5,8	0,36	6	0,20	0,29	0,25	0,05	20

5. Pesticiden en PCB in vis en garnalen.

Het onderzoek omtrent de gehalten van pesticiden en PCB in vis en garnalen werd verricht door het "Station de Phytopharmacie de l'Etat" te Gembloux (J. Henriët).

5.1. Pesticiden en PCB in vis en garnalen langsheen de Belgische kust.

Voor kabeljauw, wijting, schol, sprot en garnalen werd een gedetailleerd onderzoek naar DDT, DDE, DDD, Dieldrine, Lindane en PCB ondernomen. De resultaten van dit onderzoek zijn in tabel 14 opgenomen.

Tabel 14 - Pesticiden en PCB in vis en garnalen langsheen de Belgische kust.

ng/g - µg/g

Species	Gebied	n	DDT	DDC	DDD	Dieldrine	Lindane	PCB
Kabeljauw	Vlakte van de Raan	4	42,4 tot 74,2	6,9 tot 13,8	2,3 tot 5,1	8,6 tot 14,7	3,5 tot 9,4	119 tot 254
	Westdiep	2	28 tot 41,2	10,4 tot 16,7	2,5 tot 2,6	6,3 tot 19,2	4,3 tot 7,4	116 tot 437
Wijting	Vlakte van de Raan	3	2,1 tot 21	2,1 tot 4,6	1,3(3x)	6,6 tot 13,6	3,5 tot 7	34 tot 136
	Westdiep	3	17,1 tot 41,5	5,4 tot 7,5	sp. tot 2,2	6,7 tot 9,7	7,1 tot 9,2	65 tot 132
Schol	Vlakte van de Raan	4	12,6 tot 55	sp. tot 11,3	sp. tot 8,7	7,4 tot 14	2,7 tot 9,5	80 tot 466
	Westdiep	3	4,3 tot 71,3	3,9 tot 11,8	sp. tot 6,6	8,3 tot 13,2	8,4 tot 10,3	142 tot 390
Sprot	Vlakte van de Raan	1	66,2	42,0	25,4	26,4	16,2	857
Garnalen	Vlakte van de Raan	2	57,0 tot 60,7	12,4 tot 12,5	0 tot sp.	11,8 tot 12,0	7,0 tot 11,3	(x)

(x) Nat gedoseerd.

Uit de voorlopige resultaten komt naar voren dat sprot uit de Belgische kust hogere gehalten aan DDT, DDE, DDD, Dieldrine, Lindane en PCB bevat ten opzichte van kabeljauw, schol en wijting.

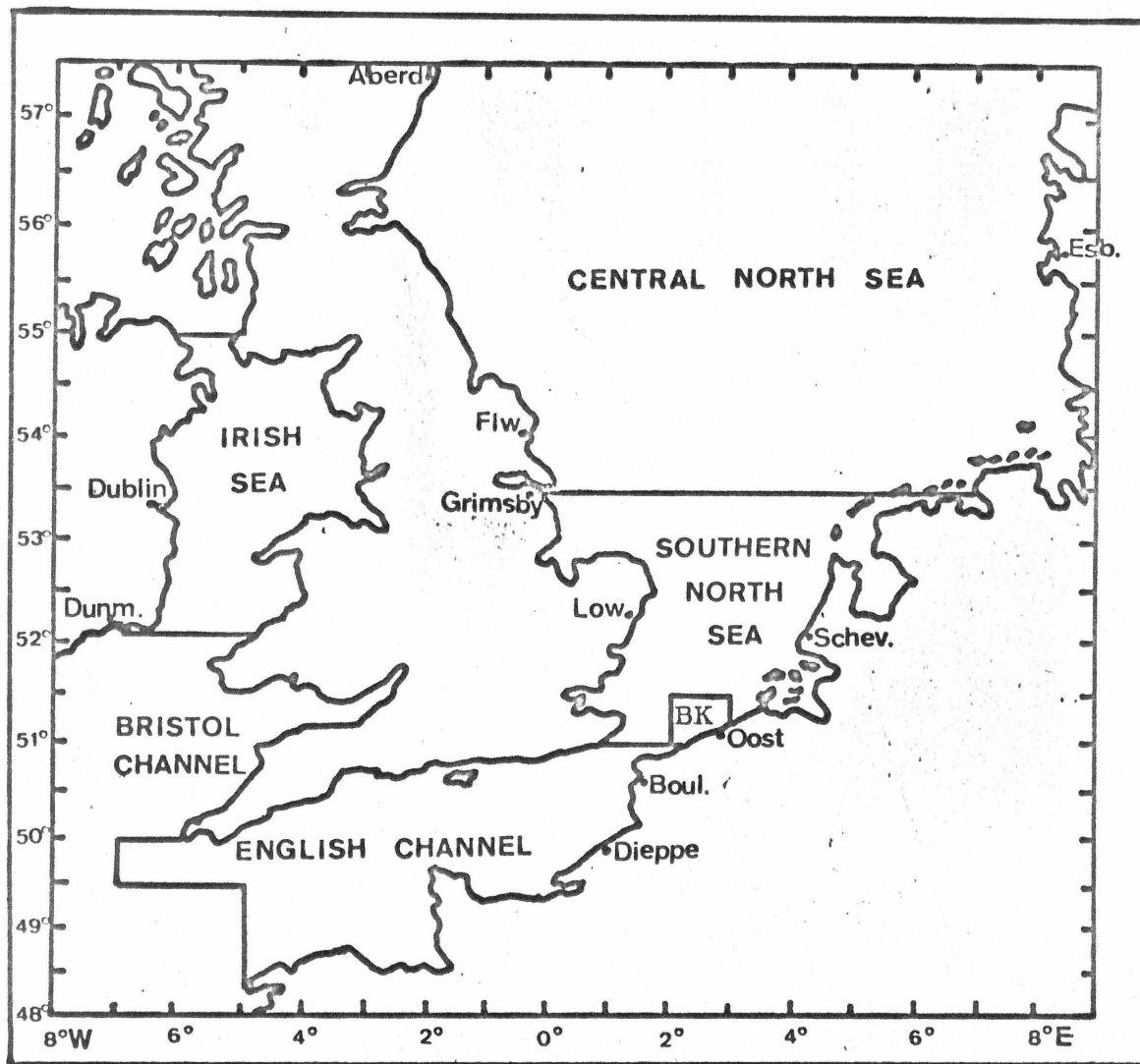
5.2. Pesticiden en PCB in schol en tong van de Zuidelijk Noordzee.

Op een beperkt aantal monsters werd een eerste onderzoek verricht op pesticiden en PCB in schol- en tongmonsters van commerciële vangsten uit de Zuidelijke Noordzee. De resultaten zijn opgenomen in tabel 15.

Tabel 15 - Pesticiden en PCB in schol en tong uit de Zuidelijke Noordzee.

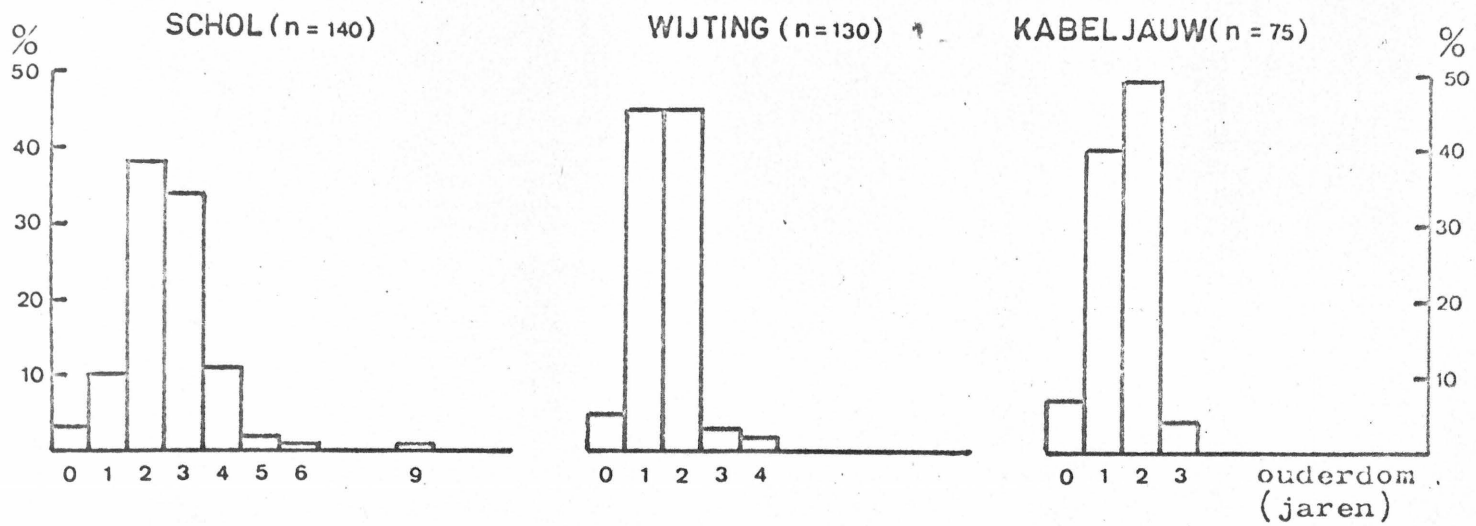
	Schol				Tong			
	n	Gemid.	s	v %	n	Gemid.	s	v %
pp' DDT	7	28	16,2	58,6	7	40,3	18,7	46,4
DDE	7	12,4	3,87	32,3	7	12,4	4,1	33
DDD	7	1,87	1,48	80	7	2,99	2,92	98
Dieldrine	7	6,43	3,84	60	7	7,87	3,78	46,7
Lindane	7	6,63	2,53	38,2	7	4,31	2,48	57,5
PCB	5	166	35,2	21,2	7	225,3	66,6	29,5

Op te merken valt dat een piek van Endrine werd vastgesteld in verschillende monsters. Aanvullend onderzoek wordt derhalve ondernomen om een identificatie methode voor Endrine op punt te stellen. Aldrine, Heptachloor en Heptaepoxide werden in geen enkele monster waargenomen.

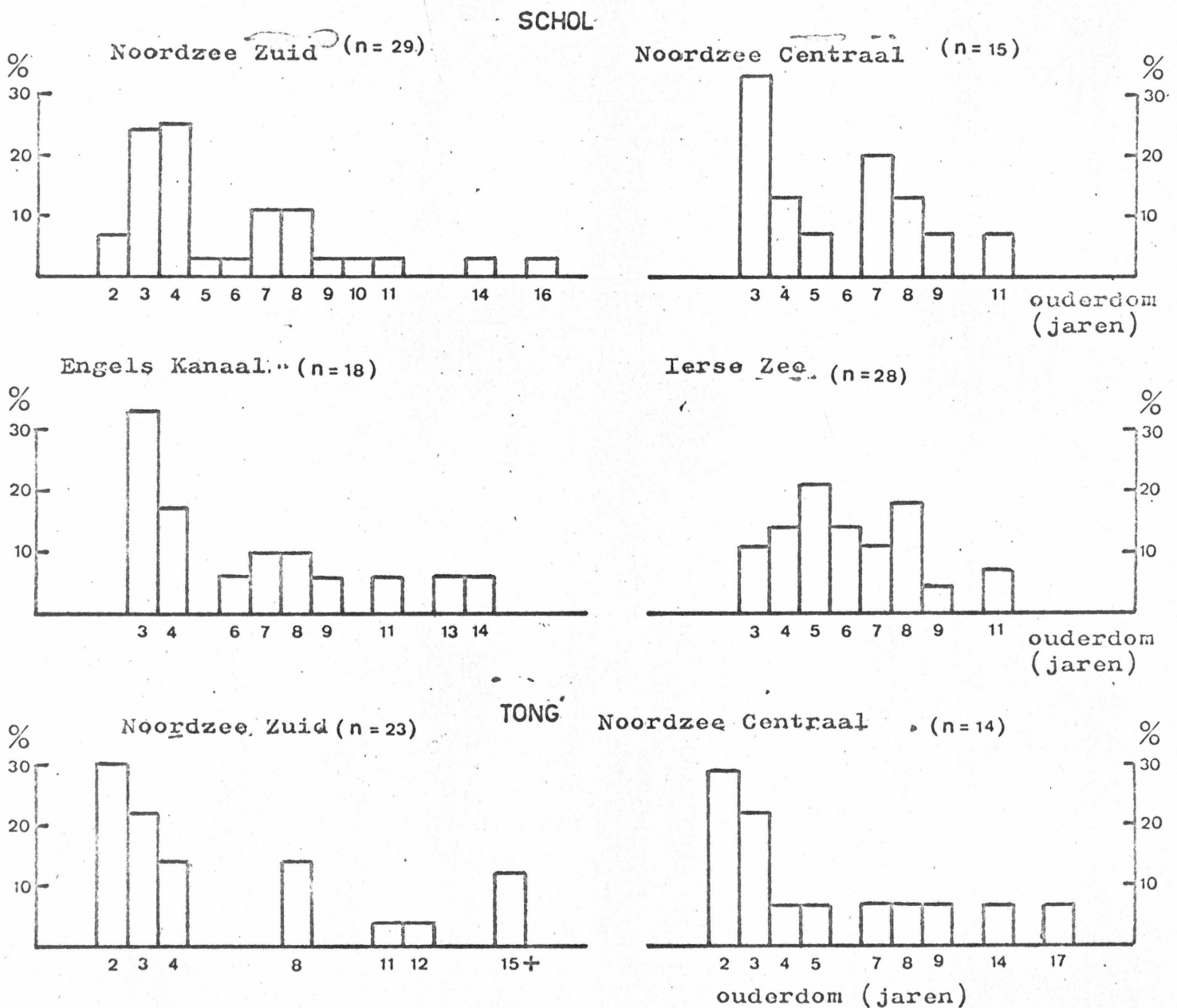


Figuur 3 - De vijf visgronden voor schol.

B.K. : Belgische kust



Figuur 2 : Ouderdomsverdeling van de monsters langsheen de Belgische kust.



Figuur 4 : Ouderdomsverdeling van de marktmonsters.