

Vorderingsverslag 4/77/BI

Het gehalte aan kwik, zink, koper,  
lood en cadmium in haring.

R. VANDERSTAPPEN (\*)

R. DE CLERCK (\*\*)

W. VYNCKE (\*\*)

R. MOERMANS (\*\*\*)

Ministerie van Landbouw

Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek

Instituut voor Scheikundige Onderzoekingen,

Tervuren (\*)

Rijksstation voor Zeevisserij, Oostende (\*\*)

Bureau voor Biometrische Verwerking

C. L. O. Gent (\*\*\*)

---

Dit vorderingsverslag is een werkdokument met beperkte verspreiding.  
Het is in deze vorm niet voor publikatie bestemd.

## Samenvatting.

De gehalten aan kwik, zink, koper, lood en cadmium werden in haring (*Clupea harengus* L.) afkomstig van twee visgronden (Noordzee Zuid en Kanaal Oost) bepaald. De gemiddelde waarden waren respectievelijk 0,04, 6,6, 0,48, 0,31 mg/kg voor Hg, Zu, Cu en Pb. Voor Cd lagen de waarden in 72 % van de gevallen beneden de detectielimiet van 0,01 mg/kg. Alleen voor lood werden significant hogere waarden in het Kanaal gevonden. Er was geen significant lineair verband tussen het gewicht van de haringen en de respectieve zware metalen, uitgenomen zink, waarvan het gehalte daalde met toenemend visgewicht (korrelatiecoëfficiënt - 0,487). Tussen de metalen onderling bestond tenslotte geen wezenlijk verband.

### 1. Inleiding.

In het kader van de onderzoeken naar de mogelijke verontreiniging van visserijprodukten door zware metalen werd een studie over de door Belgische vissers aangevoerde haring uitgevoerd. Deze studie maakte deel uit van een internationaal bemonsteringsprogramma i. v. m. schadelijke residu's in de wilde fauna (zee- en zoetwatervissen, vogels) door de O.E.C.D. gecoördineerd.

Het doel van het onderzoek was een inzicht te verkrijgen in de gehalten van de voornaamste zware metalen in haring afkomstig van twee visgronden, nl. Noordzee Zuid en Kanaal Oost en na te gaan of er tussen beide vangstgebieden wezenlijke verschillen konden worden vastgesteld. Tevens werd onderzocht of er tussen de zware metalen onderling en tussen de zware metalen en het visgewicht een korrelatie bestaat.

### 2. Experimentele methodiek.

2.1. Vis : haring (*Clupea harengus* L.) afkomstig van commerciële vaartuigen en in november 1975 in twee gebieden gevangen (figuur 1). Het middelpunt van het eerste gebied (Noordzee Zuid : IV c) lag op 52°30'N en



Figuur 1 - Ligging van de visgronden voor de bemonstering van haring.

2°20'O en dat van het tweede gebied (Kanaal Oost : VIId) op 50°45'N en 1°20'O.

Van ieder gebied werden 25 mannelijke haringen van 3-4 jaar met maturiteitsstadium 5 op de schaal van Hjort (begin paaiperiode) genomen. Het vetgehalte varieerde tussen 3 en 15 % met een gemiddelde van 8 %. De epidorsale spieren werden voor de scheikundige analyses gebruikt.

## 2.2. Analyse van de zware metalen :

- Kwik : 2 g vis worden met 5 ml zwavelzuur 36 N en 2,5 ml waterstofperoxyde 30 % met opstaande koeler nat verast en 3-4 min licht verwarmd. De oplossing wordt tot 150 ml aangelengd en 10 druppels kaliumpermanganaat 5 % worden toegevoegd. Men reduceert met 2 ml  $\text{NaBH}_4$  1 % en bepaalt het kwikgehalte met een Coleman MAS 50 apparaat.
- Koper, lood, zink, cadmium : 5 g vis worden in een platina kroes gedurende 5 u bij 450° droog verast. De as wordt in 5 ml gekoncentreerd salpeterzuur en 2,5 ml waterstofperoxyde opgelost. De oplossing wordt licht verwarmd, gekoeld en tot 100 ml aangelengd. De bepaling gebeurt met een Perkin-Elmer model 303 atomaire absorptie spektrofotometer (met oven voor Cu, Pb en Cd ; met vlam voor Zn).

## 3. Resultaten.

Het cadmiumgehalte was zeer laag en lag in 72 % van de gevallen beneden de detektielimiet van 0,01 mg/kg ; zes vissen hadden een gehalte van 0,01 mg, vier van 0,02 mg, drie van 0,03 mg en één van 0,04 mg/kg. Deze waarden werden niet verder statistisch behandeld.

Voor de overige zware metalen werd eerst nagegaan of er een significant verschil tussen de twee gebieden i. v. m. het gemiddeld gehalte aan een zwaar metaal bestond. Hiervoor werden onafhankelijk t-toetsen uitgevoerd.

Uit de resultaten vermeld in tabel 1 blijkt, dat alleen voor lood de waarschijnlijkheid van de berekende t-waarde voldoende klein was ( $p < 0,01$ ) om de nulhypothese te verwerpen. Voor de overige elementen was deze waarschijnlijkheid groter dan 0,5.

Tabel 1 - Resultaten van de t-toetsen tussen de visgronden (Noordzee-Z. en Kanaal-O.).

	Gemiddeld Noordzee-Z.	Gemiddeld Kanaal-O.	Gemiddeld verschil	Standaard afwijking gem. verschil	t-waarde	Probabiliteit
Hg	0,0476	0,0368	0,0108	0,00755	1,430	0,1553
Zn	6,6000	6,6680	-0,0680	0,44173	0,154	0,8731
Cu	0,4668	0,4848	-0,0180	0,05774	0,312	0,7546
Pb	0,2832	0,3412	-0,0580	0,01564	<u>3,708**</u>	0,0006

Tabel 2 geeft voor de twee gebieden samen het gemiddelde, de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt.

Tabel 2 - Gemiddelde ( $\bar{X}$ ), standaardafwijking (s) en variatiecoëfficiënt (v) voor alle monsters.

	Hg(x)	Zn	Cu	Pb
$\bar{X}$ (mg/kg)	0,04	6,6	0,48	0,31
s (mg/kg)	0,021	1,53	0,200	0,061
v (%)	52,6	23,1	42,1	19,7

(x) voor Hg werd één extreme waarde (0,16 mg) weggelaten.

Vervolgens werd nagegaan of er een verband bestond tussen het gewicht en de respectieve zware metalen. De lineaire regressies werden berekend (tabel 3). Alleen voor zink bleek een significant lineair verband aantoonbaar. Het zinkgehalte had neiging tot dalen met toenemend visgewicht (figuur 2).

Tabel 3 - Verband tussen gewicht en zwaar metaal.

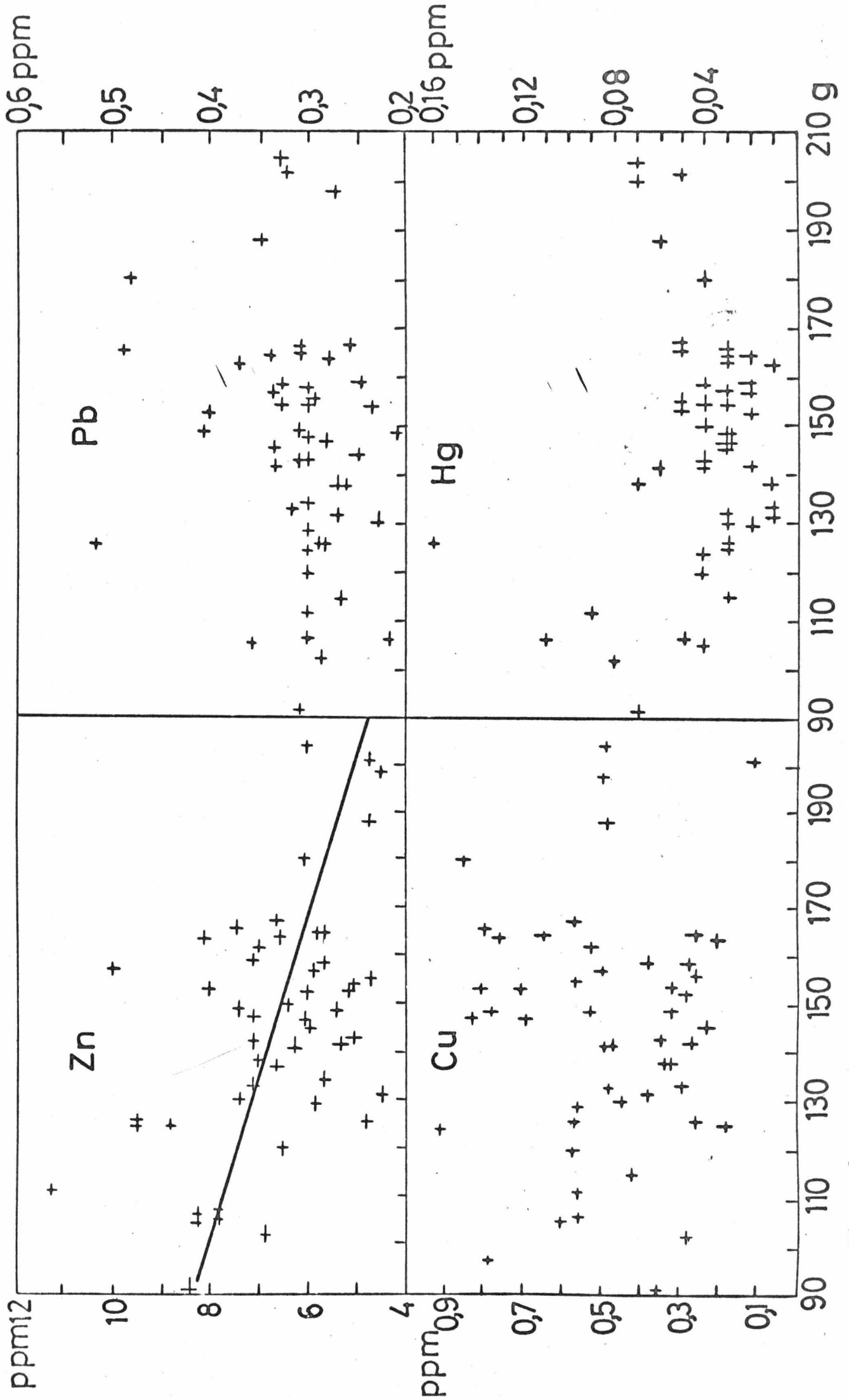
	Vergelijking	Fout op de regressie	Korrelatie Koëfficiënt	F-waarde	Probabiliteit
Hg	$Y = -0,00018X + 0,06801$	0,02689	-0,165	1,349	0,2499
Zn	$Y = -0,02998X + 10,98779$	1,36467	<u>-0,487</u>	<u>14,896**</u>	0,0004
Cu	$Y = -0,00013X + 0,49490$	0,20432	-0,016	0,013	0,9066
Pb	$Y = -0,00048X + 0,24288$	0,06155	0,193	1,856	0,1760

Er werd eveneens onderzocht of er tussen de zware metalen onderling een verband bestond. Hiervoor werd een korrelatie-matrix opgesteld (tabel 4). Geen enkele van de berekende korrelatiekoëfficiënten bleek evenwel significant te zijn. Ook uit figuur 3 blijkt dat er geen verband tussen de gehalten aan zware metalen kon worden waargenomen.

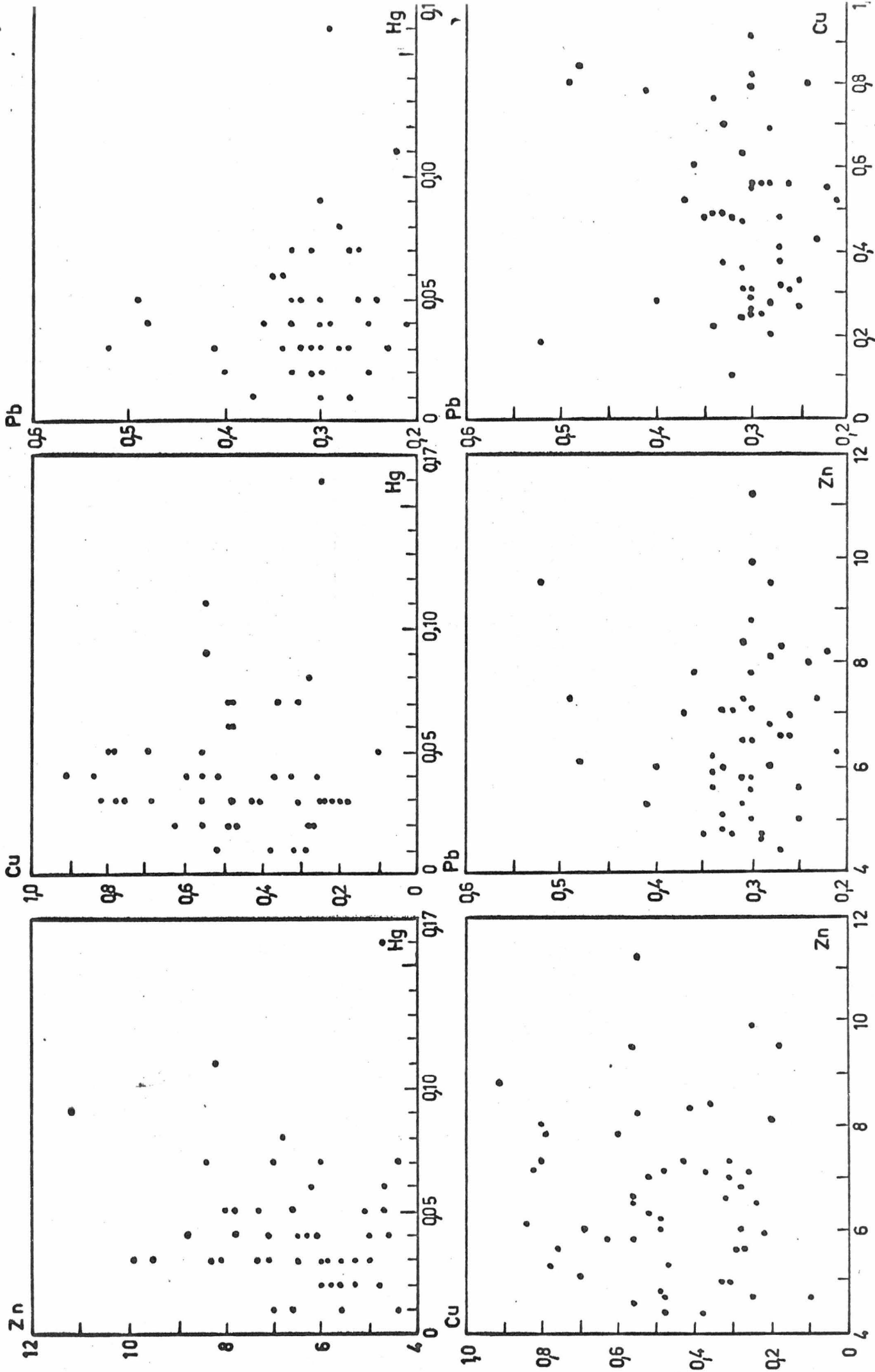
Tabel 4 - Korrelatie-matrix voor Zn, Cu, Pb en Hg.

	Zn	Cu	Pb	Hg
Zn	1	0,073	0,036	0,083
Cu		1	0,147	-0,018
Pb			1	-0,144
Hg				1

Tenslotte werden de frekwentieverdelingen van de elementen bepaald (figuur 4). Typisch scheve verdelingen werden voor Hg en Pb bekomen, terwijl dit voor Zn en Cu minder het geval was.

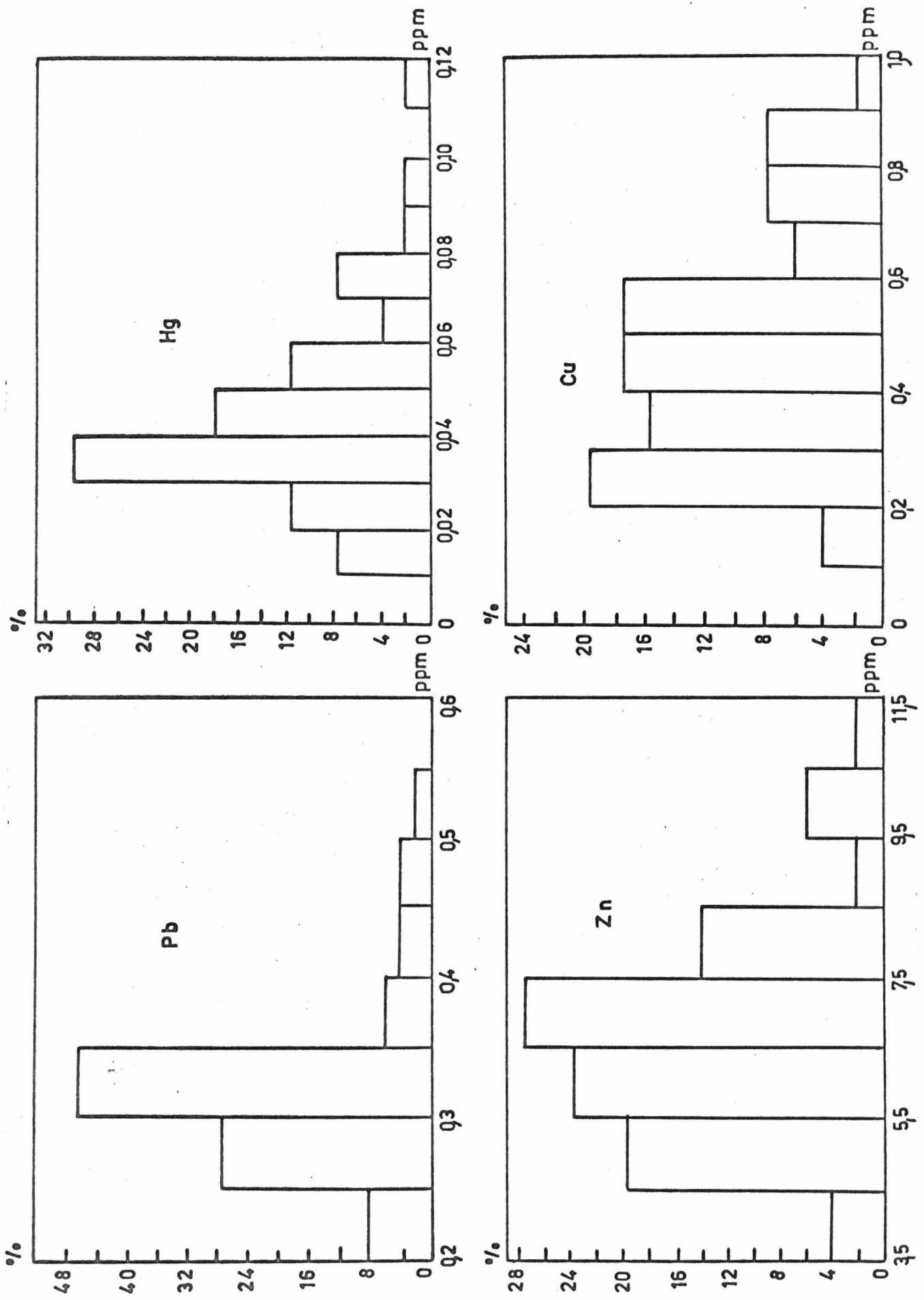


Figuur 2 - Verband tussen de zware metalen en het visgewicht.



Figuur 3 - Verband tussen de zware metalen onderling.





Figuur 4 - Frekwentieverdelingen van de zware metalen.

#### 4. Diskussie.

Het cadmiumgehalte was zeer laag te noemen hetgeen door andere onderzoekers eveneens werd vastgesteld (5) (15) (16). Het kwikgehalte lag eveneens laag en was van dezelfde grootte-orde als door andere onderzoekers gerapporteerd, nl. overwegend van 0,01 tot 0,1 mg/kg en dit zowel voor de Noordzee (3) (8) (9) (12) (13), de N en W-Atlantische Oceaan (4) (7) (11), de Stille Oceaan (2), de Baltische Zee (10) en de Oostzee (2). Het blijkt lager dan voor de meeste demersale vissoorten te zijn (8) (9). Haring blijkt kwik slechts in geringe mate te akkumulieren.

De gehalten aan zink en koper komen ook goed overeen met de literatuurgegevens voor Noordzeeharing ; de meeste waarnemingen liggen tussen 2-15 mg/kg voor zink en 0,2-2 mg/kg voor koper (8) (9) (17).

Ter vergelijking kan worden vermeld dat in de Oslofjord, die een meer gesloten gebied is, daarentegen duidelijk hogere zinkgehalten (19-28 mg/kg) werden vastgelegd die volgens de auteurs aan het hoger zinkgehalte in het water te wijten zouden zijn (1). Ook in de Baltische Zee werden in sommige gebieden (Botnische Golf en Zweedse kust) analoge hogere zinkgehalten gevonden (10).

Op te merken valt dat voor haring van de Oslofjord (1) een positieve regressie tussen het zinkgehalte en het haringgewicht werd vastgesteld, hetgeen tegengesteld is aan hetgeen tijdens de hier beschreven proeven werd gevonden. Wellicht kan een verschillend voedings- en migratiepatroon hiervoor verantwoordelijk zijn.

Algemeen gezien blijkt haring een hoger gehalte aan zink en koper te bevatten dan de meeste bodemvissen (8) (16).

Het loodgehalte is laag te noemen en komt overeen met gepubliceerde waarden die meestal beneden 0,7 mg/kg liggen (5) (8) (9) (14) (16).

De reden voor het hoger loodgehalte in het oostelijk deel van het Kanaal is niet duidelijk. Alleen kan worden vermeld dat deze wateren een hoger gehalte aan opgeloste zware metalen bevatten (6). Anderzijds dient niet uit het oog verloren te worden dat haring een migrerende soort is die niet noodzakelijk lange tijd in eenzelfde gebied vertoeft.

#### 5. Besluiten.

De twee probleemmetalen van de ekologen, kwik en cadmium, blijken in haring van de zuidelijke Noordzee en het oostelijk Kanaal slechts weinig geakkumuleerd te worden. Dit is ook het geval voor lood, Zink en koper komen in iets hogere concentraties dan bij bodemvissen voor. Zij bereiken evenwel niet de waarden die in haring, afkomstig van wateren waarvan bekend is dat de verontreiniging groot is, worden aangetroffen.

#### Bedanking.

Dit onderzoek werd gedeeltelijk uitgevoerd met de steun van het Instituut voor Aanmoediging van het Wetenschappelijk Onderzoek in Nijverheid en Landbouw in het kader van de programma's van de Commissie voor Toegepast Wetenschappelijk Onderzoek in de Zeevisserij.

#### Summary.

The content of mercury, zinc, copper, lead and cadmium was determined in herring (*Clupea harengus* L) from two fishing grounds (North Sea South and English Channel East). The average concentrations were 0,04, 6,6, 0,48 and 0,31 mg/kg for Hg, Zn, Cu and Pb respectively; 72 % of the cadmium values were under the detection limit of 0,01 mg/kg. There was no significant linear regression between the weight of the herring and the heavy metal content, except for zinc, which decreased with increasing fish weight (correlation coefficient -0,487). No significant relationship was found between the heavy metals.

Bibliografie.

- (1) Andersen, A., Dommasnes, A. en Hesthagen, I. : Aquaculture 2, 17 (1973).
- (2) Antonacopoulos, N. : Informationen für die Fischwirtschaft 20, 17 (1973).
- (3) Berge, G. en Palmork, K. : International Council for the Exploration of the Sea, Fisheries Improvement Committee, Report C.M. 1971/E:33.
- (4) Bligh, E. en Armstrong, F. : International Council for the Exploration of the Sea, Fisheries Improvement Committee, Report C.M. 1971/E:34.
- (5) Bugdahl, V. en von Jan, E. : Z. Lebensm. Unters. Forsch. 157, 133 (1975).
- (6) Duinker, J. en Nolting, R. : International Council for the Exploration of the Sea, Fisheries Improvement Committee, Report C.M. 1974/E:26.
- (7) Icelandic Fisheries Laboratories : Annual Report 1971, 22 (1973).
- (8) International Council for the Exploration of the Sea : International study of the pollution of the North Sea and its effects on living resources and their exploitation. Cooperative Research Report no. 39, 36. ICES, Charlottenlund (Denemarken) (1974).
- (9) International Council for the Exploration of the Sea : Fisheries Improvement Committee, Report C.M. 1976/E:4a.
- (10) International Council for the Exploration of the Sea : Studies of the pollution of the Baltic Sea, Cooperative Research Report no. 63, 28, ICES, Charlottenlund (Denemarken) (1977).
- (11) Jacobs, G. : Z. Lebensm. Unters. Forsch. 164, 71 (1977).
- (12) Krüger, K., Nieper, L. en Auslitz, H. : Arch. Lebensmittelhygiene 26, 201 (1975).
- (13) Ministry of Agriculture, Fisheries and Food : Survey of Mercury in Food, Her Majesty's Stationery Office, London (1971).
- (14) Ministry of Agriculture, Fisheries and Food : Survey of Lead in Food, Her Majesty's Stationery Office, London (1972).
- (15) Ministry of Agriculture, Fisheries and Food : Survey of Cadmium in Food, Her Majesty's Stationery Office, London (1973).
- (16) Preston, A. : Marine Pollution Bulletin 4, 105 (1973).
- (17) Topping, G. : Aquaculture 1, 373 (1973).