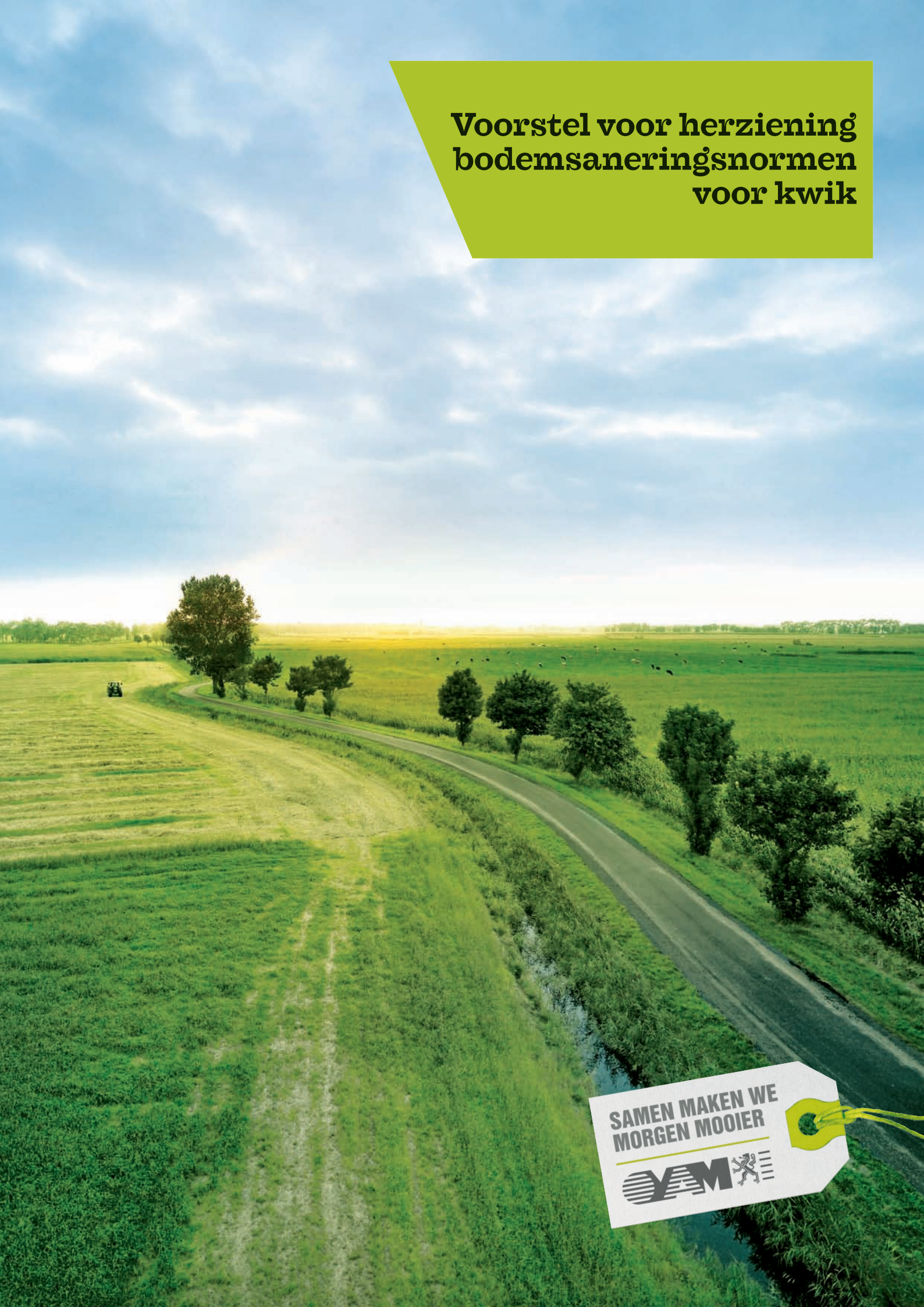


Voorstel voor herziening bodemsaneringsnormen voor kwik



**SAMEN MAKEN WE
MORGEN MOOIER**



Voorstel voor herziening bodemsaneringsnormen voor kwik

Documentbeschrijving



1. *Titel publicatie*

Voorstel voor herziening bodemsaneringsnormen voor kwik

2. *Verantwoordelijke uitgever*

Danny Wille, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Aantal blz.*

80

4. *Wettelijk depot nummer*

5. *Aantal tabellen en figuren*

23 tabellen; 1 figuur

6. *Publicatiereeks*

Achtergronddocument bodembeheer

7. *Datum publicatie*

Februari 2010

8. *Trefwoorden*

bodemverontreiniging, risico-evaluatie, bodemsaneringsnormen, kwik

9. *Samenvatting*

Dit document beschrijft de herziening van de bodemsaneringsnormen voor kwik voor bodem en grondwater. Het rapport bevat de relevante wetenschappelijke informatie: de fysico-chemische eigenschappen van kwik, het gedrag van kwik in de bodem, en de (humane) toxicologie. De bronnen van verontreinigingen door kwik zijn beschreven, alsook het voorkomen in het milieu en de (humane) achtergrondblootstelling.

10. *Begeleidingsgroep en/of auteur*

J. Bierkens, B. De Raeymaecker, C. Cornelis, J. Nouwen, J. Provoost, R. Hooghe, S. Verbeiren (VITO, auteurs)
A. Ruttens, J. Vangronsveld (UHasselt), E. Smolders (KU Leuven), I. Schoeters (Eurocopper), K. Van Geert (VEB),
G. Van Gestel, D. Geysen, D. Dedecker, K. Van De Wiele (OVAM)

11. *Contactperso(o)n(en)*

Griet Van Gestel, Jiska Verhulst

12. *Andere titels over dit onderwerp*

Voorstel herziening bodemsaneringsnormen voor arseen, cadmium, chroom, koper, lood, nikkel, zink en bijlagen
Herziening achtergrondwaarden zware metalen in bodem
Transfer van zware metalen naar vee
Bioconcentratiefactoren van metalen in gewassen en de invloed van bodemeigenschappen op deze factor
Uitwerking van een methodologie voor het verder omgaan met de beschikbare BCF informatie van metalen in gewassen
Methodiek voor het afleiden van ecologische bodemnormen in Vlaanderen
Herziening bodemsaneringsnormen voor zware metalen in de bodem: ecotoxicologische benadering

Gegevens uit dit document mag u overnemen mits duidelijke bronvermelding.

De meeste OVAM-publicaties kunt u raadplegen en/of downloaden op de OVAM-website: <http://www.ovam.be>

INHOUDSTABEL

Samenvatting.....	3
Lijst van afkortingen.....	6
1 Inleiding.....	10
1.1 Algemeen.....	10
1.2 Herziening van de normering van de Vlarebo-metalen.....	10
1.2.1 Inleiding.....	10
1.2.2 Ecotoxicologische onderbouwing van de BSN's voor Vlarebo-metalen	11
1.2.3 Invulling van de variatie in biobeschikbaarheid in functie van bodemeigenschappen en de invloed ervan op de humaantoxicologisch onderbouwde BSN's.....	11
1.2.4 Integratie van de ecotoxicologisch onderbouwde en humaantoxicologisch onderbouwde BSN's.....	12
2 Bronnen van kwik.....	13
2.1 Natuurlijke bronnen.....	13
2.2 Antropogene bronnen.....	13
2.2.1 Productie.....	13
2.2.2 Gebruik.....	13
2.2.3 Emissie.....	14
3 Fysico-chemische eigenschappen van kwik.....	16
4 Voorkomen in het milieu en humane blootstelling.....	18
4.1 Lucht.....	18
4.1.1 Buitenlucht.....	18
4.1.2 Binnenlucht.....	20
4.2 Bodem.....	20
4.3 Water	22
4.3.1 Oppervlaktewater.....	22
4.3.2 Grondwater.....	22
4.3.3 Drinkwater.....	22
4.4 Planten.....	22
4.4.1 BCF waarden gebruikt voor het afleiden van de BSN's.....	24
4.5 Voeding.....	25
4.6 Humane achtergrondblootstelling.....	27
4.6.1 Orale achtergrondblootstelling.....	27
4.6.2 Inhalatoire achtergrondblootstelling.....	31
4.6.3 Andere factoren in de achtergrondblootstelling.....	31
4.6.4 Gecorrigeerde orale achtergrondblootstelling.....	31
4.6.5 Totale humane achtergrondblootstelling.....	32
5 Gedrag in de bodem en microbiële aspecten.....	33
5.1 Gedrag in de bodem.....	33
5.1.1 Speciatie.....	33
5.1.2 Sorptie.....	34
5.2 Microbiële omvorming.....	35
6 Ecotoxicologie.....	37

7	Toxicologie	38
7.1	Essentialiteit	38
7.2	Toxicokinetiek.....	38
7.2.1	Absorptie.....	38
7.2.2	Distributie.....	39
7.2.3	Metabolisatie.....	40
7.2.4	Eliminatie.....	40
7.3	Effecten op proefdieren en <i>in vitro</i>	41
7.3.1	Acute toxiciteit.....	41
7.3.2	Korte en lange termijn blootstelling.....	41
7.3.3	Reproductietoxiciteit, embryotoxiciteit en teratogene toxiciteit	42
7.3.4	Mutageniteit.....	42
7.3.5	Carcinogeniteit.....	42
7.4	Effecten op mensen.....	42
7.4.1	Acute toxiciteit.....	42
7.4.2	Reproductietoxiciteit, embryotoxiciteit en teratogene toxiciteit	43
7.4.3	Genotoxiciteit.....	43
7.4.4	Carcinogeniteit.....	43
7.4.5	Immunotoxiciteit.....	43
7.4.6	Toxicologische grenswaarden.....	44
8	Geur- en smaakdrempels.....	52
9	Berekening van de normen voor bodem en grondwater	53
9.1	Bodem.....	53
9.1.1	Achtergrondwaarden.....	53
9.1.2	Bodemsaneringsnormen.....	53
9.1.3	Invloed van bodemkenmerken op de bodemsaneringsnorm	61
9.2	Grondwater.....	61
9.2.1	Achtergrondwaarde.....	61
9.2.2	Bodemsaneringsnorm.....	61
9.3	Vergelijking tussen de huidige bodemsaneringsnormen, dit voorstel en het voorstel voor ecologische bodemsaneringsnormen	61
	Referenties	64
	BIJLAGE 5: INVOERGEGEVENS KWIK.....	74

Samenvatting

Voorliggend rapport werkt een voorstel uit tot herziening van de bodemsaneringsnormen (BSN's) voor kwik. De bodemsaneringsnormen voor bodem en grondwater zijn gebaseerd op de nadelige effecten voor mens en milieu, die het gevolg kunnen zijn van de aanwezigheid van verontreinigende stoffen in bodem en grondwater. De bodemsaneringsnormen houden rekening met het gebruik van de bodem en met de kenmerken van de bodem. Er worden vijf bestemmingstypes onderscheiden: natuur (I), landbouw (II), wonen (III), recreatie (IV) en industrie (V). Bij de laatste vier bestemmingstypes ligt de nadruk op de bescherming van de gezondheid van de mens. Voor deze vier bestemmingstypes wordt een onderbouwing van bodemsaneringsnormen voorzien. Bij het bestemmingstype natuur ligt de nadruk op de bescherming van het ecosysteem. Een onderbouwing van de normering voor dit bestemmingstype is nog niet voorhanden.

Voor de huidige herziening werd rekening gehouden met de resultaten uit voorafgaandelijke studies in verband met het opstellen van representatieve bioconcentratiefactoren voor planten en K_d -factoren voor Vlaanderen. Voor humane blootstelling aan kwik via gewasconsumptie werd gerekend met een uitgebreid voedselpakket en het relatief aandeel van verschillende voedingsgewassen binnen dit voedselpakket. Tevens is voor deze herziening van de BSN's rekening gehouden met de laatste inzichten in zake humane toxicologie, humane achtergrondblootstelling, en de opname en toxicologie voor vee. De orale achtergrondblootstelling werd in bestemmingstype II gecorrigeerd voor gewas- fruit en zuivelconsumptie afkomstig uit eigen productie. Voor bestemmingstype III werd gecorrigeerd voor gewasconsumptie uit eigen tuin.

De berekeningen werden uitgevoerd met een niet-commerciële versie van Vlier Humaan.

Voor de berekeningen werd Hg beschouwd als niet carcinogeen. Omdat kwik onder verschillende vormen in de bodem kan voorkomen en de humantoxicologische effecten van de verschillende Hg-species verschillend zijn, werden BSN's uitgerekend voor drie vaak voorkomende species van kwik, nl. anorganisch, organisch en elementair Hg^0 . De invoerparameters (Vlier-Excel) voor anorganisch Hg ($HgCl_2$), organisch Hg (CH_3HgCl) en elementair kwik -op basis van bovenstaande gegevens- zijn terug te vinden in Tabel 1. De orale TDI voor elementair Hg werd afgeleid uit de inhalatoire TDI rekening houdende met een veel lagere orale absorptie van Hg^0 (0,01%) in vergelijking met de inhalatoire absorptie (69%). Een volledig overzicht van alle parameters die werden ingevoerd bij de blootstellingsberekeningen staan vermeld in bijlage 5. Een vergelijking van de herziene BSN's met de huidige normen en met de ecologische richtwaarden staat vermeld in Tabel 2.

Omdat er momenteel nog geen standaardmethoden beschikbaar zijn voor het onderscheiden van organisch, anorganisch en metallisch kwik wordt meestal totaal Hg gemeten. Vermits Hg in de bodem meestal voorkomt in anorganische vorm geniet de norm voor anorganisch Hg de voorkeur wanneer geen verdere gegevens over de speciatie van Hg in de bodem gekend zijn.

* Als fysisch-chemische invoerparameters werden de waarden gebruikt voor $HgCl_2$, CH_3HgCl en Hg^0 .

Tabel 1: Overzicht van de orale en inhalatoire grenswaarden en achtergrondblootstelling voor kwik

Hg		Referentie
TDI oraal		
HgCl ₂	3.10 ⁻⁴ mg/kg.dag	US-EPA, 1997b
CH ₃ HgCl	1.10 ⁻⁴ mg/kg.dag	EC, 2001; US-EPA, 1997a,b,c
Hg ⁰	1.10 ⁻¹ mg/kg.dag	afgeleid van TDI _{inh} (Hg)
TDI inhalatoir		
HgCl ₂	3.10 ⁻⁴ mg/kg.dag	Idem TDI _{lor}
CH ₃ HgCl	1.10 ⁻⁴ mg/kg.dag	Idem TDI _{lor}
Hg ⁰	1,4.10 ⁻⁵ mg/kg.dag	EC, 2001
TCL		
HgCl ₂	1,05.10 ⁻⁶ g/m ³	Uit TDI _{inh}
CH ₃ HgCl	3,5.10 ⁻³ g/m ³	Uit TDI _{inh}
Hg ⁰	5,0.10 ⁻⁸ g/m ³	EC, 2001
Inhalatoire achtergrondblootstelling	6,4.10 ⁻⁷ mg/kg.dag	VMM, 2001
Achtergrondblootstelling voeding*	Type II: 3,55.10 ⁻⁵ Type III: 4,19.10 ⁻⁵ Type IV en V: 4,3.10 ⁻⁵	Gemiddelde van verschillende referenties

* voor methylkwik werd de orale achtergrondblootstelling gelijkgesteld aan de inname van Hg door consumptie van vis en zeevruchten (3,79.10⁻⁵ mg/kg.d).

De BSN's in bestemmingstype II moeten voor alle drie Hg species bijgesteld worden op basis van een kritische overschrijding van de wettelijke gewasnorm voor bladgewassen, meer bepaald voor spinazie. De normen voor anorganisch en organisch Hg in de bestemmingstypes IV en V werden bepaald op basis van de respectievelijke scenario's voor dagrecreatie en zware industrie. Voor elementair Hg zijn de scenario's verblijfsrecreatie en lichte industrie doorslaggevend. Deze laatste normen dienen echter te worden bijgesteld op basis van een overschrijding van de maximaal toegelaten concentratie in de binnenhuislucht. Indien de normen zouden worden bijgesteld op basis van fytotoxiciteit worden de waarden 5,5 mg/kg ds.

De BSN voor grondwater (1 g/l) is niet herzien.

Tabel 2: Vergelijking van de herziene BSN's met de huidige normen en met de ecologische richtwaarden (mg/kg ds)

Normering	BSN II	BSN III	BSN IV	BSN V
<i>Hg-anorg.</i>	0,21 spin (2,9)	5,8 (5,5 f)	76,9 d (5,5 f)	522 zw (5,5 f)
<i>Hg-org.</i>	0,21 spin (0,25)	0,49	16,9 d	126 zw
<i>Hg⁰</i>	0,21 spin (5,6) (5,5 f)	5,89 (5,5 f)	51,58 v, bil (129,8) (5,5 f)	50,0 l, bil (231,9) (5,5 f)
<i>Voorstel Ecotoxicologische BSN's</i>	4,8 §	4,8 §§	4,8 §§	11 §§§
<i>Bestaande normering</i>	10	15	20	30

BSN x: bodemsaneringsnorm voor bestemmingstype x;

spin: bijstelling op basis van een overschrijding van de gewasnorm voor spinazie;

f: BSN indien zou worden bijgesteld op basis van fytotoxiciteit;

tussen haakjes staan de niet-bijgestelde normen vermeld;

d, zw, v en l: respectievelijk scenario dagrecreatie (IVd) en zware industrie (Vzw); verblijfsrecreatie (IVv) en lichte industrie (V l);

cursieve waarde: kleiner dan de huidige achtergrondwaarde (nl. 0,55 mg/kg ds).

§: landbouwgebieden; §§: residentiële en parkgebieden; §§§: commerciële en industriële gebieden.

De berekening van de normen in Tabel 2 gebeurde op basis van een wetenschappelijk onderbouwde methodiek en de meest recente gegevens voor kwik. De uiteindelijke keuze van de normen wordt gemaakt na een evaluatie van de haalbaarheid van de normen door OVAM.

Lijst van afkortingen

AARDEWERK	Databank met gegevens uit een systematische bodemprofielstudie uitgevoerd in België tussen 1947 en 1971.
$(ACL)_{1/10}^5$	Aanvaarde concentratie in lucht overeenkomend met een extra kankerrisico van 1 op 100.000 levenslang blootgestelden [g/m ³].
$(AD)_{1/10}^5$	Aanvaarde dosis overeenkomend met een extra kankerrisico van 1 op 100.000 levenslang blootgestelden [mg/kg.d].
ADI	Acceptable daily intake.
ARAB	Algemeen Reglement voor de Arbeidsbescherming.
Art.	Artikel.
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
AW	Achtergrondwaarde.
BCF	Bioconcentratiefactor; verhouding tussen concentratie in de plant (wortel of stengel) en concentratie in de bodem [-].
B.S.	Belgisch Staatsblad.
BSN	Bodemsaneringsnorm.
BTEX	Verzamelnaam voor benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen.
BTF	Biotransferfactor; verhouding tussen concentratie in het product (vlees of melk) en toegediende dosis via het voeder [d/kg vg].
B. VI. Reg.	Besluit van de Vlaamse Regering.
CCRX	Coördinatiecommissie voor metingen van radioactiviteit en xenobiotische stoffen (Nederland).
CEC	Commission of the European Communities of kationuitwisselingscapaciteit [cmol/kg ds].
CF	Correctiefactor van [mg/l] naar [µg/l] (1000).
CSF	Cancer slope factor.
CODA	Centrum voor onderzoek in de diergeneeskunde en agrochemie.
DAR	Dermale absorptiesnelheid [1/h].
dl	Detectielimiet.
D_{pe}	Permeatiecoëfficiënt doorheen polyethyleenleidingen [m ² /d].
D_{pvc}	Permeatiecoëfficiënt doorheen pvc-leidingen [m ² /d].
DWEL	Drinking water equivalent level.
EC	European Commission.
EC_x	Effectieve concentratie voor een bepaald effect waarbij x% van de populatie wordt getroffen.
ED	Effective dose.
EPA	Environmental Protection Agency.
f_{acing}	Absorptiefactor bij orale inname door vee [-].
f_{acinh}	Absorptiefactor bij inhalatoire inname door vee [-].

FAO	Food and Agriculture Organization.
f_{excr}	Excretiefactor bij vee [-].
GW	Grenswaarde
HC ₅₀	Concentratie waarbij 50% van de soorten en processen in een ecosysteem volledig beschermd is.
HED	Human equivalent dose.
HESP	Human exposure tot soil pollutants.
HSDB	Hazardous Substance Data Bank.
IARC	International Agency for Research on Cancer.
ID	Index Dose
i.p.	Intraperitoneaal (binnen het buikvlies).
IRIS	Integrated Risk Information System (US-EPA).
JECFA	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
K.B.	Koninklijk Besluit.
K_d	Verdelingscoëfficiënt bodem-water [l/kg].
K_{oc}	Verdelingscoëfficiënt organische koolstof-water [l/kg].
K_{ow}	Verdelingscoëfficiënt octanol-water [-].
KTd	Korte termijndoelstelling.
LAC	Landbouwadviescommissie (Nederland).
LC ₁₀	De laagste concentratie van een stof in de lucht (niet de LC ₅₀) waarvan gerapporteerd is dat ze dodelijk is bij mens of dier. De blootstellingsduur kan zowel acuut, subacuut of chronisch zijn.
LC _x	Letale concentratie x. Een berekende concentratie van een stof in de lucht. Indien een gehele bepaalde experimentele populatie aan deze concentratie wordt blootgesteld gedurende een bepaalde tijd wordt verwacht dat x% ervan sterft. Deze LC _x wordt bepaald a.h.v. blootstelling van de stof aan een significant aantal van de populatie.
LD ₁₀	De laagste dosis (lager dan LD ₅₀) van een stof toegediend over een gegeven tijdsperiode en verdeeld over een of meer porties, en waarvan gerapporteerd is dat ze de dood veroorzaakt bij mens of dier. De blootstelling kan op elke wijze verlopen behalve via inhalatoire weg.
LD _x	Letale dosis x. Een berekende dosis van een stof waarvan verwacht wordt dat bij deze dosis x% van een experimentele dierlijke populatie sterft. Deze dosis wordt bepaald a.h.v. blootstelling van de stof aan een significant aantal van de populatie via elke andere weg dan inhalatie.
LED ₁₀	Laagste 95% grens van een dosis waarvan geschat wordt dat hij 10% respons geeft.
LED ₁₀ /lm	LED ₁₀ /linear method. Hierbij wordt een rechte lijn getrokken tussen de oorsprong en de LED ₁₀ .

LOAEC	Lowest observed adverse effect concentration.
LOAEL	Lowest observed adverse effect level.
LOEC	Lowest observed effect concentration.
LOEL	Lowest observed effect level.
LTD	Lange termijn doelstelling.
lw	Lichaamsgewicht.
MAC	Maximal allowable concentration.
MAFF	Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (VK).
MCL	Maximum contaminant level.
MF	Modifying factor.
MLTD	Middellange termijn doelstelling.
MRL	Minimal risk level.
MTC	Maximaal toelaatbare concentratie.
M / V	Mannelijk / Vrouwelijk.
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health.
NOAEC	No observed adverse effect concentration.
NOAEL	No observed adverse effect level.
NOEC	No observed effect concentration.
NOEL	No observed effect level.
NRC	National Research Council (VS).
OVAM	Openbare afvalstoffenmaatschappij voor het Vlaamse gewest.
PAK	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen.
PB L	Publicatieblad van de Europese Unie, wetgeving.
PTDI	Provisoir toelaatbare dagelijkse inname.
PTWI	Provisoir toelaatbare wekelijkse inname.
Q	Dagelijkse waterinname [l/d].
RAIS	Risk assessment information system.
RF	Reductiefactor t.o.v. TDI.
RfD	Reference dose. gelijk aan de TDI [mg/kg/d].
RGM	Reactive gas mercury.
RI	Risico-index.
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Nederland).
s.c.	Subcutaan (onderhuids).
TCL	Toelaatbare concentratie in lucht [g/m ³].
TCL ₀	De laagste concentratie van een stof in lucht waaraan mens of dier aan blootgesteld is gedurende een bepaald tijdsinterval en

	die enig toxisch effect heeft op de mens of die tumorvormende of reproductieve effecten heeft op mens of dier.
TDI	Toelaatbare dagelijkse inname. de hoeveelheid die gedurende een heel leven mag worden ingenomen zonder dat nadelige effecten verwacht worden [mg/kg/d].
TPM	Total particulate mercury.
UBA	Umweltbundesamt (D).
UF	Uncertainty factor.
US-EPA	United States Environmental Protection Agency.
VITO	Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek.
Vlarebo	Besluit van de Vlaamse Regering van 5 maart 1996 betreffende de bodemsanering (herhaaldelijk gewijzigd).
Vlarem II	Besluit van de Vlaamse Regering van 01/06/1995 houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne (herhaaldelijk gewijzigd).
VI. Ex.	Vlaamse Executieve.
Vlier-Humaan	Vlaams instrument voor de evaluatie van risico's – humaan.
Vlier-Excel	Vlaams instrument voor de evaluatie van risico's – humaan; Excel-versie.
VI. Parl.	Vlaams Parlement.
VI. Reg.	Vlaamse Regering.
VMM	Vlaamse Milieu Maatschappij.
W	Lichaamsgewicht.
WBG	World Bank Group.
WHO	World Health Organization.

1 Inleiding

1.1 Algemeen

VITO heeft in 1995, in opdracht van en in samenwerking met de OVAM, een normenstelsel uitgewerkt, dat in overeenstemming is met de bepalingen van het bodemsaneringsdecreet (Decreet van 22 februari 1995 betreffende de bodemsanering). Dit normenstelsel houdt rekening met het gebruik en de kenmerken van de bodem, en is gebaseerd op de nadelige effecten voor mens en milieu, die het gevolg kunnen zijn van de aanwezigheid van verontreinigende stoffen in bodem en grondwater. Een algemene beschrijving van de opbouw van het normenstelsel is terug te vinden in "Basisinformatie voor risico-evaluaties" (OVAM, 2004)..

Sinds de normering van de stoffen in 1995 zijn echter nieuwe data m.b.t. de fysico-chemie, biologie en toxicologie beschikbaar gekomen, waardoor een periodieke aanpassing van de bodemsaneringsnormen (BSN's) gerechtvaardigd is. Ook de manier waarop omgegaan wordt met bepaalde gegevens is ondertussen gewijzigd. Zo werd bij de eerste reeks genormeerde stoffen geen onderscheid gemaakt tussen carcinogeniteit en niet-carcinogeniteit wat betreft achtergrondblootstelling. Bij de berekening van de blootstelling per blootstellingsweg (oraal, inhalatoir en dermaal) werd zowel voor carcinogenen als niet-carcinogenen de achtergrondblootstelling bijgeteld. Momenteel wordt voor carcinogenen de achtergrondblootstelling niet meer bijgeteld.

Bij de herziening van bestaande BSN's worden normaal de fysico-chemische, biologische en (eco)toxicologische eigenschappen volledig herbekeken. Hierbij wordt in belangrijke mate gebruik gemaakt van overzichtswerken en databanken. De 'nieuwe' bodemsaneringsnormen worden afgeleid conform de methodologie toegelicht in het document 'Basisinformatie voor risico-evaluaties', uitgegeven door de OVAM (OVAM, 1996, 2004). In tegenstelling tot de vorige normering wordt voor metalen met duidelijk verschillende effecten na inhalatie in vergelijking met orale inname (bv. carcinogeen via inademing en niet-carcinogeen via orale weg) tijdens de risicotetsing de orale/dermale en inhalatoire risico-indexen niet meer gesommeerd.

1.2 Herziening van de normering van de Vlarebo-metalen

1.2.1 Inleiding

De herziening van de bodemsaneringsnormen voor kwik kadert in het onderzoeksproject rond de herziening van de normen voor 7 zware metalen en arseen (de zogenaamde Vlarebo-metalen). Drie deelopdrachten werden onderscheiden: (i) invulling van ecologische effecten in de normstelling voor zware metalen, (ii) invulling van beschikbaarheid van zware metalen in functie van bodemeigenschappen en hun invloed op de humaan toxicologisch onderbouwde normen, en (iii) integratie van de ecotoxicologisch onderbouwde en humaan toxicologisch onderbouwde normen.

1.2.2 Ecotoxicologische onderbouwing van de BSN's voor Vlarebo-metalen

Voor het opstellen van bodemsaneringsnormen voor ecologische effecten werd gebruik gemaakt van een methodologie die door VITO reeds was uitgewerkt voor bestemmingstypes II (landbouw), III (woonzone), IV (recreatie) en V (industriegebied) (Bierkens, 2001). Basisgegevens was dat de normen werden berekend a.h.v. de directe toxiciteit van zware metalen voor planten, bodemfauna en bodemmicrobiële processen. Doorvergiftiging werd buiten beschouwing gelaten. Dit deel werd verzorgd door de Katholieke Universiteit Leuven (KUL) en VITO (Waegeneers en Smolders, 2002).

1.2.3 Invulling van de variatie in biobeschikbaarheid in functie van bodemeigenschappen en de invloed ervan op de humaan toxicologisch onderbouwde BSN's

Algemeen

Deze deelstudie heeft tot doel humaan toxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnormen op te stellen, die rekening houden met de invloed van bodemeigenschappen op twee kritische parameters, nl. K_d -factor en BCF. De invloed van bodemeigenschappen op andere aspecten zoals bv. orale biobeschikbaarheid is niet meegenomen.

Opname van metalen door gewassen

Om bij de berekening van bodemsaneringsnormen rekening te kunnen houden met humane blootstelling aan metalen via de consumptie van planten, waren concrete gegevens nodig over de opname van metalen door verschillende groenten en voeder gewassen.

Daartoe werden gegevens verzameld over de opname van zware metalen in gewassen (groenten en akkerbouwteelten). Deze gegevens werden in een databank verwerkt, en de relaties tussen de bioconcentratiefactoren en bodemeigenschappen werd nagegaan indien voldoende gegevens voorhanden waren. Deze relaties omvatten zowel het opstellen van regressievergelijkingen als een indeling in klassen.

Bij de selectie en de verwerking van de gegevens werd rekening gehouden met het bestemmingstype en de situatie in Vlaanderen (relevante gewassen en bodemtipes). Gegevens van groenten werden gegroepeerd naar ondergronds en bovengronds groeiend.

De verzameling en selectie van de gegevens, en de verwerking ervan in een databank werd uitgevoerd door de Universiteit Hasselt (Ruttens, 2005).

Voor de herziening van de normen werd gerekend met een uitgebreid voedselpakket* en het relatief aandeel van verschillende voedingsgewassen binnen dit voedselpakket. Voor gewassen waarvoor geen BCF (voor Vlaanderen) beschikbaar was, werd via expertoordeel en een beperkte vergelijking van literatuurgegevens een schatting gemaakt op basis van de BCF van andere gewassen en hun onderlinge verwantschap.

* Alle gewassen waarvoor in de literatuur voldoende gegevens beschikbaar waren ivm consumptie, vochtgehalte etc. werden opgenomen in het voedselpakket.

K_d -factoren voor de berekening van uitloging

Op basis van de studie 'Bepaling van de veldgemeten verdelingsfactoren van zware metalen bij bodemverontreiniging in Vlaanderen', uitgevoerd door de KUL en VITO (Smolders et al., 2000), zijn geschikte waarden voor de K_d -factoren geselecteerd. De relatie met bodemeigenschappen is in rekening gebracht.

Hierbij moet opgemerkt worden dat dezelfde relaties zijn gebruikt als bij de bepaling van de uitloogcriteria voor zware metalen (OVAM, 2005).

Berekeningen van humaan toxicologisch onderbouwde BSN's

De gegevens van BCF's en K_d -factoren en hun relatie met bodemeigenschappen zijn gebruikt voor de herberekening van BSN's voor bestemmingstypes II en III. De resultaten van deze herberekeningen voor kwik zijn terug te vinden in dit document.

1.2.4 Integratie van de ecotoxicologisch onderbouwde en humaan toxicologisch onderbouwde BSN's

De normenstelsels resulterend uit de ecotoxicologische en de humaan toxicologische onderbouwing worden in dit document naast elkaar geplaatst. Het was aanvankelijk de bedoeling dat beide normenstelsels zouden worden geïntegreerd, waarbij in principe het strengste criterium doorslaggevend is. De uiteindelijk geselecteerde norm is echter een beleidsbeslissing. Bovendien is het, in het kader van verdere risicobepaling, belangrijk transparantie te behouden in de herkomst van de normen.

2 Bronnen van kwik

2.1 Natuurlijke bronnen

Kwik (Hg) komt voor in verschillende vormen. Zowel de elementaire vorm als anorganische en organische verbindingen worden teruggevonden in de natuur. De meest courante anorganische vorm waarin kwik in de aardkorst wordt teruggevonden, is cinnaber of kwiksulfide (HgS), in concentraties van 0,5 ppm (ATSDR, 1999). Daarnaast komt Hg eveneens voor als onzuiverheid in zink-, tin- en koperertsen en wordt het teruggevonden in fossiele brandstoffen zoals steenkool en aardolie in concentraties van 0,01-1,5 ppm respectievelijk 0,01 ppm (EC, 2001; WHO, 1976). De belangrijkste organische vorm van Hg is methylkwik ((CH₃)₂Hg). Deze verbinding komt van nature voor als resultaat van microbiële en natuurlijke processen. Methylkwik is van bijzonder belang omdat het sterk lipofiel is en zich in organismen kan opstapelen, meer bepaald in vis en zeedieren (ATSDR, 1999).

Het grootste aandeel van de emissies in de atmosfeer is afkomstig van natuurlijke processen. Deze natuurlijke emissies zijn twee- tot viermaal groter dan de antropogene (WBG, 1998). De grootste natuurlijke bron van kwik is het ontgassen van de aardkorst (i.e. scheikundige en microbiële reducties; Daenens en Tygat, 1998; WHO, 1976;). Hierbij gaat het om emissies tussen de 25.000 en 150.000 ton Hg/jaar. Vulkanen en evaporatie vanuit oceanen worden ook als belangrijke bronnen vermeld (WHO, 1976). Kwik vervluchtigt waarschijnlijk vanuit bodems en oppervlaktewaters naar de atmosfeer als metallisch kwik. Of er wezenlijke hoeveelheden dimethylkwik vrijkomen is onzeker. Het is hoe dan ook instabiel in de atmosfeer door reacties met OH-radicalen (CCRX, 1993).

2.2 Antropogene bronnen

2.2.1 Productie

Het produceren van Hg uit kwikertsen is goedkoop. Omdat Hg een laag kookpunt heeft, kan het bekomen worden door het roosteren van HgS waarbij SO₂ ontstaat samen met metaaldampen die gecondenseerd worden en waaruit dan metallisch kwik zich vormt (ATSDR, 1999; Daenens en Tygat, 1995). In 1973 bedroeg de productie van kwik wereldwijd 10.000 ton (WHO, 1976).

Alhoewel het meeste kwik gewonnen wordt uit mijnen, wordt ook een deel van het Hg teruggewonnen door recyclage van verschillende soorten afval: batterijen, tandheelkundige mengsels, schakelaars (thermostaten), manometers, chloor-alkali afvalwater, chemische oplossingen en fluorescerende buislampen (ATSDR, 1999).

De non-ferro industrie omvat de eigenlijke productie van zware metalen en is één van de belangrijkste emissiebronnen. In Vlaanderen wordt geen Hg geproduceerd (VMM, 2001).

2.2.2 Gebruik

Kwik heeft vele toepassingen in de industrie omwille van zijn unieke eigenschappen zoals vloeibaarheid op kamertemperatuur, een uniforme volume-expansie over het gehele temperatuursbereik, hoge oppervlaktespanning en de mogelijkheid om zich te binden met andere metalen (ATSDR, 1999).

Een van de grootste industriële gebruiken van kwik situeert zich in de chlooralkali-industrie, waar kwik gebruikt wordt in de elektrolyse van NaCl om chloride, hypochloriet en natriumhydroxide te maken (ATSDR, 1999; Daenens & Tygat, 1995; WBG, 1998). Dit procédé wordt echter geleidelijk aan afgebouwd omdat het oorzaak is van belangrijke antropogene emissies. Kwik wordt ook gebruikt in elektrische toepassingen zoals alkalinebatterijen, elektrische ontladingslampen, oscillatoren en krachtschakelaars voor motoren (ATSDR, 1999; Daenens & Tygat, 1995; IARC, 1993). Verder wordt het ook gebruikt in wetenschappelijke en medische precisie-instrumenten zoals thermometers, bloeddrukmeters en geijkt glaswerk (Daenens en Tygat, 1995), als katalysator in reacties waarbij polymeren gevormd worden zoals vinylchloride en urethaanschuim, en als middel voor tandherstellingen omdat het gemakkelijk bindt met metalen (ATSDR, 1999).

HgCl_2 (corrosief sublimaat), een sterk reactieve verbinding denatureert proteïnen en werd in het verleden gebruikt als ontsmettingsmiddel voor wonden. Kalomel (Hg_2Cl_2) is het meest bekende Hg^{1+} -zout en werd in het begin van de eeuw toegepast in tandpasta en antiwormmiddelen. Daarnaast werd het ook gebruikt in elektroden. De organische verbinding methylkwik werd gebruikt als fungicide in verf (langere houdbaarheid) en op zaden en granen, maar dit werd verboden omwille van de hoge toxiciteit van Hg (ATSDR, 1999; Daenens en Tygat, 1995; WBG, 1998).

2.2.3 Emissie

De voornaamste antropogene bronnen van kwik behelzen zowel diffuse bronnen als puntbronnen. Diffuse bronnen zijn onder andere emissies ten gevolge van het gebruik van brandstoffen, lampenverwerkingsfabrieken, laboratoria, aanmaak of verwerking van tandvullingmateriaal, stortplaatsen, slibverwerkingsinstallaties. Puntbronnen zijn onder andere verbrandingsprocessen, industriële activiteiten en een breed scala aan kleinschaligere puntbronnen. De voornaamste bronnen via verbranding zijn het verbranden van kolen en olie voor het opwekken van elektriciteit, daarnaast is er ook nog het gebruik van steenkolen en olie in residentiële, commerciële en industriële verbranding. De non-ferro metaalsmelterijen leveren een voorname bijdrage aan de kwikuitstoot via verbranding (EC, 2001).

Organokwikverbindingen gebruikt in de landbouw of bij houtconservering zijn in principe belangrijke bronnen voor de ophoping van organisch kwik in de terrestrische voedselketens. Het gebruik van deze stoffen is wereldwijd echter reeds aanzienlijk gedaald (WHO, 1989).

Een oplistings van verschillende antropogene bronnen gerelateerd aan de aard van de kwikverbinding wordt gegeven in Tabel 3.

Tabel 3: Bronnen en toepassingen van verschillende chemische vormen van kwik (bron: Hempel en Thoeming, 1999)

Chemische vorm	Bron of toepassing
Elementair Hg	Chloor-alkali productie
	tandvullingen
	ontgining van goud
	Elektrische toestellen (batterijen, schakelaars)
	instrumenten (thermometers, barometers)
Inorganisch Hg ²⁺	Elektrische toestellen (batterijen)
	Huidverzorgingsproducten
	Geneesmiddelen
	houtimpregneringsmiddelen
Inorganisch Hg ²⁺²	Elektrische toestellen (batterijen)
	Geneesmiddelen
Organische kwikverbindingen (e.g; fenylkwik, metoxy-ethylkwik)	Fungiciden
	Pesticiden
	Pigmenten (verven)
	geneesmiddelen

In Europa vertoont de blootstelling van kwikdampen een dalende trend: kwikhoudende thermometers en andere instrumenten worden vervangen en de chloor-alkali industrie is verminderd. Momenteel is nog maar één kwikmijn operationeel in Europa (EC, 2001).

In Vlaanderen zijn de emissies van Hg in de periode 1995-2000 met 37% gedaald. Sinds 1999 bedragen zij minder dan 1 ton/jaar. Vermoedelijk zal de korte termijn doelstelling (KTD) van de Derde Noordzeeconferentie* wel nog bereikt worden. De haalbaarheid van de lange termijn doelstelling (LTD) zal afhangen van de mate van afbouw van kolengestookte centrales. Door de wettelijke stopzetting van het kwikprocédé in de chlooralkali-industrie tegen 2010, zullen de vooropgestelde KTD en middellange termijn doelstelling (MLTD) wellicht gehaald worden. De industrie is verantwoordelijk voor 53% van de emissies naar de lucht. Energie draagt zo'n 41% bij tot de emissies, handel en diensten 6%.

De totale emissies naar oppervlaktewater vertonen eveneens een dalende trend. Mits enige inspanning ligt de MLTD binnen bereik: in 2000 werd een reductie van 84% (MLTD: minimaal 85%) vastgesteld t.o.v. het niveau van 1985. De emissies in dat jaar lagen rond de 0,2 ton/jaar. De lozing van Hg naar het oppervlaktewater is voor 44% afkomstig van de industrie. Gelet op de verplichte installatie van kwikamalgaamafscheiders in tandartspraktijken en de wettelijke bepalingen voor de chlooralkali-industrie, zullen de MLTD en LTD voor Hg vermoedelijk gerealiseerd worden (VMM, 2001).

* In het kader van de Derde Noordzeeconferentie worden reducties van de emissies naar lucht voorgesteld van 50%, 70% en 90% t.o.v. 1995, respectievelijk te bereiken tegen 2002 (KTD), 2010 (MLTD) en 2020 (LTD; VMM, 2001)

3 Fysico-chemische eigenschappen van kwik

Kwik behoort, samen met zink en cadmium, tot groep IIb van de periodieke tabel. Naast de elementaire vorm, kan kwik ook voorkomen in de +1 (Hg^{1+}) en +2 (Hg^{2+}) vorm. De chemische componenten die binden met Hg^{2+} zijn veel talrijker dan deze met Hg^{1+} .

De kwikverbindingen zijn in twee klassen ingedeeld, nl. in organische en anorganische kwikverbindingen. Anorganische kwikverbindingen bevatten ook de metaal- en zoutvorm van kwik, samen met de Hg^{1+} -vorm. De complexen waarin Hg^{2+} reversibel is gebonden aan weefselliganden zoals thiol- en proteïnegroepen behoren ook tot deze groep.

De organometaalverbindingen van kwik worden gekenmerkt door de (covalente) binding van het element met een of twee C-atomen waardoor de structuur van de verbindingen als RHgX respectievelijk RXR' kan geschreven worden. De koolstof-kwik verbinding is chemisch stabiel en splitst niet in water en zuur of basisch milieu. De stabiliteit wordt veroorzaakt door de lage affiniteit van kwik voor zuurstof. De organische groep R (of R') is meestal een alkyl-, feny- en metoxy-ethylgroep. Als het anion X een nitraat of sulfaat is, zijn de verbindingen zoutachtig en oplosbaar in water (WHO, 1976).

De algemene term methylkwik refereert naar de monomethylkwik-componenten. Dikwijls is de exacte Hg-vorm niet bekend tenzij dat het methylkwik-kation (CH_3Hg^+) geassocieerd is met een simpel anion (bv. chloride) of een grote molecule met zowel negatieve als positieve ladingen (bv. een proteïne; WHO, 1990). Fenykwikverbindingen hebben een lage vluchtigheid. Halidezouten van methyl-, ethyl-, en methoxy-ethylkwik kunnen bij 20°C aanleiding geven tot verzadigde kwikdampconcentraties van respectievelijk ca. 90, 8 en 26 mg/m³. Methylkwikdicyaandiamide werd in het verleden veel gebruikt als fungicide en heeft een veel lagere dampdruk (340 maal minder vluchtig dan het chloridezout).

Elementair kwik is vloeibaar bij kamertemperatuur en de dampdruk is bij deze temperatuur van die aard dat gevaar ontstaat voor de gezondheid als gevolg van verdamping. Zo bevat een gesatureerde binnenlucht bij een temperatuur van 24 °C een Hg concentratie van 18 mg Hg/m³; dit is 360 keer hoger dan de MAC-waarde van 0,05 mg/m³ (NIOSH). Naast de edelgassen is kwik het enige element dat eenatomig is bij kamertemperatuur.

De oplosbaarheid in water stijgt in volgende orde: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 < \text{Hg}(0) < \text{CH}_3\text{HgCl} < \text{HgCl}_2$. Bepaalde Hg-vormen zijn oplosbaar in niet-polaire solventen ($\text{Hg}(0)$ en alkylkwikhaliden) (WHO, 1990). In het algemeen wordt een evenwicht bereikt in waterige oplossingen tussen Hg^0 , Hg_2^{2+} en Hg^{2+} . De distributie van kwik tussen de drie oxidatievormen wordt bepaald door de redoxpotentiaal van de oplossing en de concentraties aan halide, thiol- en andere groepen die complexen vormen met Hg^{2+} .

Voor de bepaling van de bodem-water verdelingscoëfficiënt (K_d -factor) wordt verwezen naar de rapportage van Smolders et al. (2000). Wegens de te beperkte (Vlaamse) dataset is geen statistisch regressiemodel afgeleid om vanuit de bodemeigenschappen een voorspelling te maken van K_d -waarden. Voor de blootstellingsberekeningen wordt gebruik gemaakt van een K_d van 5.706 l/kg. Dit is de mediaan van de waargenomen verdelingscoëfficiënten.

Enkele fysico-chemische parameters van de verschillende vormen van kwik zijn samengevat in Tabel 4.

Tabel 4: Fysico-chemische parameters van enkele Hg-verbindingen (Bron: EC, 2001).

Parameter	Hg⁰		HgCl₂		CH₃HgCl
Molmassa [g/mol]	200,6		271,5		251,1
S [g/l] [mol/m ³]	49,4.10 ⁻⁶ 2,46.10 ⁻⁴	20°C	66 243	20°C	5-6 25°C 19,9-23,9
P [Pa]	0,18	20°C	0,899	20°C	1,76 25°C
H [P.m ³ /mol]	729	20°C	3,69.10 ⁻⁵	20°C	1,6.10 ⁻⁵ (§) 15°C, pH 5,2 8,84-7,36.10 ⁻² (§§) 25°C
K _{ow} [-]	4,2		0,5		2,5

(§): dimensieloos;

(§§): afgeleid uit P en S.

4 Voorkomen in het milieu en humane blootstelling

4.1 Lucht

4.1.1 Buitenlucht

Kwik komt vrij in de lucht in drie vormen, te weten elementaire kwikdamp ($\text{Hg}(0)$), gasvormig divalent kwik ($\text{Hg}(\text{II})$) en kwik gebonden aan partikels ($\text{Hg}(\text{p})$). Elementaire kwikdamp is relatief inert voor chemische reacties met andere atmosferische constituenten, en is matig oplosbaar in puur water. Dit zorgt ervoor dat de atmosferische verblijftijd van elementaire kwikdamp rond een jaar komt te liggen. Hierdoor kunnen kwikdampen over grote afstanden worden getransporteerd alvorens depositie plaatsvindt op terrestrische en aquatische receptoren. De concentratie kwikdamp in de buitenlucht wordt voornamelijk bepaald door de achtergrondconcentratie van $1,3 - 1,5 \text{ ng Hg}(0)/\text{m}^3$ in de noordelijke hemisfeer en $0,9 - 1,2 \text{ ng Hg}(0)/\text{m}^3$ in de zuidelijke hemisfeer. $\text{Hg}(\text{II})$ en $\text{Hg}(\text{p})$ komen voor in concentraties die kleiner zijn dan 1% van de $\text{Hg}(0)$ concentratie. Echter, hogere concentraties kunnen voorkomen in de nabijheid of omgeving van bronnen.

Het voornaamste oxidatieproces in de atmosfeer is de reactie met ozon en OH-radicalen. Oxidatie van $\text{Hg}(0)$ leidt tot $\text{Hg}(\text{II})$, dat minder vluchtig is. Hierdoor zal het geneigd zijn om te condenseren tot partikels of wordt het afgezet door depositie in mariene of terrestrische milieu's. De reductie tot $\text{Hg}(0)$ en vervolgens vervluchtiging naar de gasfase kan ook plaatsvinden door een reactie met opgelost zwaveldioxide en HO_2 -radicalen in atmosferisch (partikel)water. Dit is een zeer complex proces waarbij de pH en samenstelling van de partikels een rol spelen (EC, 2001).

Bepalend voor de depositie van kwik uit de atmosfeer is dus de omzetting van metallisch kwik in $\text{Hg}(\text{II})$ -verbindingen ($\text{Hg}(\text{I})$ -verbindingen zijn weinig stabiel en verdwijnen onder de vorming van metallisch Hg en $\text{Hg}(\text{II})$). Dergelijke omzettingen lijken zich vooral af te spelen in waterdruppeltjes. Naast een aanzienlijk grotere natte depositie dan metallisch kwik zullen $\text{Hg}(\text{II})$ -verbindingen door een sterkere hechting aan vaste luchtdeeltjes ook een aanzienlijk grotere droge depositie vertonen dan metallisch Hg. D.w.z. dat alhoewel aan deeltjes gebonden kwik slechts een klein deel vormt van het kwikgehalte van de atmosfeer (cfr. tabel 2), dit kwik waarschijnlijk wel de belangrijkste bijdrage aan de depositie van kwik uit de atmosfeer vormt (Mason et al., 1992).

De twee voornaamste bronnen voor humane blootstelling aan gasvormig kwik zijn de buitenlucht en amalgaam tandvullingen. Kwikconcentraties in buitenlucht voor Europa zijn weergegeven in Tabel 5.

Tabel 5: Typische kwikconcentraties in lucht en neerslag (Bron: EC, 2001).

Speciatie	lucht	neerslag
Totaal kwik	1,2-3,7 ng/m ³	5-80 ng/l
Elementair kwik (Hg(0))	1,0-3,6 ng/m ³	< 0,005 ng/l
Reactief gasvorming kwik (RGM [*])	1-50 pg/m ³	5-50 ng/l
Totaal kwik in partikels (TPM [†])	1-50 pg/m ³	5-50 ng/l
Methylkwik (MeHg)	1-20 pg/m ³	0,005-0,5 ng/l

De antropogene emissies van kwik naar de atmosfeer bevatten verschillende chemische vormen, afhankelijk van het industriële proces of het soort van diffuse proces. Het gaat meestal om verschillende Hg(II)-verbindingen in gasvorm of aan deeltjes gebonden. CCRX (1993) vermeldt dat wordt verondersteld dat globaal de helft van de antropogene emissies metallisch Hg is en de andere helft verschillende Hg(II)-verbindingen. De EC (2001) rapporteert dat ca. 60% van de antropogene Hg-emissies (naar lucht) in Europa uit elementair gasvormig Hg zou bestaan, 30% uit gasvormig bivalent kwik en 10% uit elementair kwik op partikels. Het metallisch Hg zal zich bij de achtergrondconcentraties aan metallisch kwik in de lucht voegen, terwijl het tweewaardig kwik en aan deeltjes gehecht kwik betrekkelijk snel via natte of droge depositie zal worden teruggevoerd naar de aarde. Uit het tweewaardig kwik zal daarbij nog enig extra metallisch kwik gevormd kunnen worden tijdens het verblijf in de lucht (Lindqvist et al., 1991).

Kwik is niet opgenomen in het meetnet van VMM. Het CODA (Centrum voor onderzoek in de diergeneeskunde en agrochemie) heeft echter recent een beperkt meetnet opgestart waar vanaf 1998 continu wordt gemeten (VMM, 2001). Actuele waarden voor kwik weergegeven in de Vlaamse omgevingslucht worden gegeven in tabel 4 (VMM, 2001). In Tabel 6 zijn de jaargemiddelde kwik(totaal)-concentratie met de minimale en maximale concentratie voor industriële (Tessenderlo) en residentiële (Tervuren) gebieden samengevat. De jaargemiddelde concentraties werden berekend op basis van metingen van 24 uur-daggemiddelden welke tussen haakjes zijn weergegeven. Representatieve buitenluchtconcentraties bedragen 5-10 ng/m³. In gebieden gevrijwaard van industriële activiteiten bedragen de

* RGM: reactive gas mercury: de wateroplosbare Hg-species die een voldoende hoge dampdruk vertonen zodat ze kunnen voorkomen in de gasfase. De meest waarschijnlijke vorm voor RGM is HgCl₂, al zijn ook andere divalente Hg-species mogelijk (EC, 2001).

† TPM: total particulate mercury: hierbij is kwik gebonden of sterk geadsorbeerd aan atmosferisch stof. Er zijn verschillende mogelijkheden: Hg⁰ of RGM geadsorbeerd aan stofdeeltjes, of divalente Hg-species die chemisch gebonden zijn aan of geïntegreerd zijn binnenin het partikel (EC, 2001).

omgevingsluchtconcentraties 2-4 ng/m³. De belangrijkste bijdrage is afkomstig van gasvormig kwik (VMM, 2001).

Vlarem (II) geeft geen richt- of grenswaarden voor kwik in omgevingslucht.

Tabel 6: Jaargemiddelde (minimale–maximale) totale concentraties van Hg in omgevingslucht uitgedrukt in ng/m³ (Bron: VMM, 2001).

Jaar	Plaats	Jaargemiddelde Hg-conc. [ng/m ³]	Bestemmingstype	Achtergrondbl. ng/kg.d
1998*	Tervuren	2,24 (0,25-14,7)	Residentieel	0,64
1998*	Tessenderlo-Rodeheide	6,92 (0,17-36,5)	Industrie	1,98
1998*	Tessenderlo-Dennenhof	21,50 (0,09-130,8)	Industrie	6,14
1999	Tervuren	2,40 (0,73-6,36)	Residentieel	0,68
1999	Tessenderlo-Rodeheide	6,78 (0,65-43,70)	Industrie	1,94
1999	Tessenderlo-Dennenhof	20,24 (0,83-152,8)	Industrie	5,78
2000	Tervuren	2,23 (0,02-18,93)	Residentieel	0,64
2000	Tessenderlo-Rodeheide	6,17 (0,65-31,64)	Industrie	1,76
2000	Tessenderlo-Dennenhof	15,70 (0,38-117,2)	Industrie	4,49

*: april-december.

4.1.2 Binnenlucht

Er zijn erg weinig data beschikbaar rond blootstelling van kwik via de binnenlucht. Er zijn dodelijke en zware vergiftigingsgevallen beschreven die een gevolg waren van het verwarmen van metallisch kwik en kwikbevattende objecten binnenshuis. De blootstelling aan kwikdampen gerelateerd aan latexverf kan concentraties van 300 tot 1.500 ng Hg/m³ opleveren (EC, 2001).

4.2 Bodem

Doordat kwik van nature in geologische formaties voorkomt is er een grote variatie in bodemconcentraties. Uit een vergelijkende studie rond de kwikconcentraties in de toplaag van maagdelijke en gecultiveerde bodems uit een aantal Europese landen bleek dat de concentratie in de bodem gelegen is tussen 20-625 µg/kg. De

hoogste concentraties werden in het algemeen gevonden in bodems die gelegen waren in verstedelijkte gebieden met een organisch of mineraalrijke bodem (ATSDR, 1999). Ook werden hogere concentraties gerapporteerd in bodems in de nabijheid van een kwikbron, zoals smelterijen, mijnen, steenkoolverbranders en de chloor-alkali industrie (EC, 2001).

Voor de bepaling van de typische achtergrondwaarden van zware metalen in de Vlaamse bodem wordt verwezen naar de studie van Martens et al. (1994). Er werden bodemstalen (0-10 cm m-mv of 0-20 cm-mv) uit geheel Vlaanderen verzameld zodat alle textuurklassen evenwichtig vertegenwoordigd waren. Het gehalte aan zware metalen werd gecorreleerd aan de bodemtextuur, organisch stofgehalte en pH. Bij een duidelijke overschrijding ($> 2 \times$ standaardafwijking) werd het bodemstaal geweerd. Wanneer er voor verschillende elementen aanrijking was aangetoond voor een bepaalde locatie werd deze locatie geëlimineerd voor alle elementen. De resultaten van deze studie voor het element kwik zijn terug te vinden in Tabel 7.

Tabel 7: Achtergrondwaarden [mg/kg ds] voor kwik per textuurklasse (Bron: Martens et al., 1994).

Textuur	Zand	Lemig zand	Licht zandleem	Zandleem	Leem	Klei	Zware klei
n	24	19	15	17	17	18	10
Gemiddelde	0,14	0,13	0,26	0,25	0,22	0,38	0,23
Std.	0,12	0,12	0,21	0,24	0,14	0,25	0,15
Maximum	0,44	0,50	0,65	0,74	0,41	0,92	0,52
Minimum	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,05
Mediaan	0,10	0,09	0,20	0,12	0,21	0,31	0,22

De meest recente schattingen voor de achtergrondwaarden in Vlaanderen vinden we in Tack et al. (2005) (zie Tabel 8).

Tabel 8: Geschatte achtergrondwaarden voor Hg (mg/kg ds) (Bron: Tack et al., 2005)

Percentile	5%	25%	50%	75%	90%	95%
Hg	0.030	0.067	0.102	0.143	0.229	0.301

4.3 Water

4.3.1 Oppervlaktewater

De basiskwaliteitsnorm volgens Vlare II voor kwik in oppervlaktewater (0,5 µg Hg(totaal)/l als rekenkundig gemiddelde van de in een jaar verkregen meetresultaten) werd nergens overschreden. Dit in tegenstelling tot de situatie voor waterbodems waarvan 42% van de onderzochte meetplaatsen een afwijkende concentratie vertoont t.o.v. de referentie (VMM, 2001).

4.3.2 Grondwater

Kwik komt van nature voor in het milieu omwille van zijn voorkomen in de geologische formaties. De afleiding van natuurlijke achtergrondwaarden voor grondwater in Vlaanderen valt buiten het kader van deze normering. Door Krabbenhoft en Babiarz (1992) werden freatische grondwaterconcentraties in afgelegen gebieden nabij Wisconsin (USA) gerapporteerd van 2-4 ng/l (ppt). Een maximaal aandeel van 0,3 ng/l werd als methylkwik aangemerkt.

4.3.3 Drinkwater

In Vlaanderen mag drinkwater (leidingwater) maximaal 1 µg Hg/l bevatten (Raad van Europa, 1998; Vl. Reg., 2003). Ook voor drinkwater uit flessen of recipiënten (inclusief bronwater en natuurlijk mineraal water) of voor water dat gebruikt wordt voor de fabricage en/of het in de handel brengen van voedingsmiddelen geldt de voorwaarde van 1 µg/l (Min. Econ. Zaken en Min. Soc. Zaken, Volksgezondheid en Leefmilieu, 1999; Min. Sociale Zaken, Volksgezondheid en Leefmilieu, 2002). Voor een meer gedetailleerd overzicht van de wetgeving terzake wordt verwezen naar bijlage 1.

In de publicatie van de Europese Commissie (2001) wordt aangegeven dat de kwikconcentratie in het drinkwater normaal beneden de 1 ng/l ligt. Waarden tot 25 ng/l zijn gerapporteerd. Indien aangenomen wordt dat een volwassene 2 liter water consumeert is de dagelijkse inname van kwik via drinkwater niet significant.

4.4 Planten

Voor de keuze van een geschikte bioconcentratiefactor (BCF) wordt verwezen naar de rapportage van Ruttens (2005) en Tabel 9. Voor Hg werden voor consumptiegewassen geen specifieke gegevens uit Vlaanderen gevonden en werd beroep gedaan op internationale literatuurdatabank. Omdat voor spinazie een zeer hoge BCF werd afgeleid in de eerste versie van het rapport Ruttens, werden in de tweede fase van de herziening van de bodemsaneringsnorm voor Hg, en in overleg met het U. Hasselt, de gegevens voor spinazie aangevuld met twee supplementaire data uit de literatuur.

Tabel 9: Samenvatting mediane BCF's¹ voor kwik (Bron: Ruttens, 2005).

Gewas		Individuele waarden	Aantal	Gemiddelde
<i>Directe blootstelling</i>	Aardappel	0,1	5	0,25
		0,23		
		0,12		
		0,45		
		0,35		
	Wortel	0,11	4	0,29
		0,13		
		0,83		
		0,07		
	Sla	0,34	7	0,39
		0,38		
		0,40		
		0,29		
		0,08		
		1,13		
		0,13		
	Spinazie	0,8	5	1,62
		5,7		
		0,78		
		2,16		
		1,43		
		0,1(*)		
	Tomaat	0,08	2	0,072
		0,063		
	Komkommer	0,019	5	0,31
		0,022		
		0,22		
		0,11		
	Boon	1,2	2	0,077
		0,033		
		0,12		
<i>Indirecte blootstelling</i> **	Geen gegevens			

1). Op basis van droge stof gehalten in bodem en plant

(*) Extra data toegevoegd aan de originele dataset van Ruttens (2005); ** blootstelling van de mens aan ZM via melk en/of vlees onrechtstreeks het gevolg van het grazen van gecontamineerd gras en/of voeder.

Fytotoxiciteit treedt op bij 1-3 mg/kg ds (Kabata-Pendias en Pendias, 1992). Op basis van een gemiddeld droge stofgehalte van 0,09 voor de verschillende consumptiegewassen in het voedselpakket bekomt men grenswaarden voor fytotoxiciteit op vers gewicht van 0,09-0,27 mg/kg vg (cfr. bijlage 8). Een oogstverlies van 10% is te relateren aan 1-8 mg kwik/kg ds in de plant (Macnicol en Beckett, 1985). Op basis van een studie van Kloke et al. (1984) wordt door

Kabata-Pendias en Pendias (1992) 0,5-1 mg/kg ds (plant) als grens gesteld voor effecten op de plantengroei bij gevoelige soorten.

Voor de blootstellingsberekeningen wordt de fytotoxische grens vastgelegd op 0,09 mg/kg vg.

4.4.1 BCF waarden gebruikt voor het afleiden van de BSN's

Omdat met een uitgebreid voedselpakket werd gewerkt was het noodzakelijk om voor gewassen waarvoor geen gegevens beschikbaar waren uit bovenvermelde studie een schatting van de BCF te maken. Dit gebeurde op basis van expertoordeel (U. Hasselt) en een beperkte vergelijking met beschikbare literatuurgegevens waarin de metaalopname voor verschillende consumptiegewassen werd bestudeerd (Fytianos et al., 2001; Versluijs en Otte, 2001; van Wezel et al., 2003). De berekende (mediane waarde uit de studie van Ruttens, 2005) en geschatte BCF's voor de verschillende consumptiegewassen in het voedselpakket worden weergegeven in Tabel 10*.

Op basis van berekende en geschatte BCF's en het relatief aandeel van elk gewas in het voedselpakket werden twee "gewogen" BCF afgeleid, nl. één voor wortelgewassen en één voor bladgewassen. Conform het formulair Vlier-Humaan worden beide gewogen BCF's uiteindelijk gebruikt voor de berekeningen van de BSN's.

Omdat de BCF's uit de literatuur werden afgeleid op basis van gegevens voor niet-aangerijkte gronden, vormen ze mogelijk een overschatting voor de BCF voor aangerijkte gronden. Daarom werd, in onderling overleg U. Hasselt/VITO, afgesproken de originele BCF afgeleid in Ruttens (2005) te behouden in het concentratiegebied $< 4 \times$ Vlarebo achtergrondwaarde ($AW = 0,55$ mg/kg ds) voor het desbetreffende metaal en voor metaal concentraties $> 4 \times$ de oorspronkelijke BCF te delen met een metaalspecifieke correctiefactor. De wijze waarop de gewogen BCF en de correctiefactoren werden bepaald, wordt beschreven in een additioneel hoofdstuk toegevoegd aan Ruttens (2005).

Concreet voor Hg betekent dit dat de gerapporteerde BCF voor wortelgewassen (Ruttens, 2005) gecorrigeerd werden met een factor 3,14 en met een factor 2,7 voor bladgewassen voor Hg gehalten in de bodem $> 4 \times AW$.

* Voor de berekening van de BSN's wordt eveneens rekening gehouden met het relatief aandeel van de verschillende gewassen in het voedselpakket door middel van het gebruik van consumptiecorrectiefactoren (CCF). De gevolgde werkwijze wordt weergegeven in een afzonderlijk hoofdstuk toegevoegd aan de studie van Ruttens (2005).

Tabel 10: Mediane BCF waarden uit de studie van Ruttens (2005) (vet) en geschatte BCF's voor Hg voor de verschillende gewassen in het voedselpakket.

Gewassen		Gelijkstelling ¹	BCF _{zand} ²
wortelgewassen en knolgewassen			
	aardappelen		0,25
	wortelen		0,29
	radijs	=aardappel	0,25
bladgewassen			
bolgewassen	uien	= gemiddelde groenten Ruttens (2005)	0,60
	prei	= gemiddelde groenten Ruttens (2005)	0,60
vruchtgewassen	tomaat		0,072
	komkommer		0,31
kool	bloemkool	1/10 aardappel	0,025
	spruitjes	1/10 aardappel	0,025
bladgroenten	sla		0,39
	veldsla	= gemiddelde groenten Ruttens (2005)	0,60
	andijvie	= gemiddelde groenten Ruttens (2005)	0,60
	spinazie		1,62
	witlof	= gemiddelde groenten Ruttens (2005)	0,60
	selderij	= gemiddelde groenten Ruttens (2005)	0,60
peulvruchten	bonen		0,077
	erwten	= bonen	0,077

¹: Gelijkstellingsregels gebruikt voor het schatten van de ontbrekende BCF.

²: Op basis van droge stof gehaltes in bodem en plant

Voedergewassen:

Voor Hg zijn geen gegevens voorhanden in Ruttens (2005). Voor de berekeningen in dit rapport werd daarom een BCF van 0,12 voor grassen gebruikt voor de berekeningen van de indirecte blootstelling via de consumptie van voedergewassen door vee. Deze waarde is het gemiddelde van 3 bioaccumulatiefactoren voor gras op respectievelijk zand, klei en veengronden uit de studie van van Wezel et al. (2003).

4.5 Voeding

In de meeste voedingsmiddelen is kwik aanwezig als anorganische kwikverbindingen, in concentraties die meestal lager zijn dan 20 µg/kg vg

(detectielimiet). Een uitzondering hierop vormen vis en visproducten, welke de belangrijkste bronnen zijn van methylkwik (met gehalten dikwijls groter dan 1,2 mg/kg; WHO, 1991). Bij de schatting van de dagelijkse inname van Hg via de voeding werd door de WHO (1990) verondersteld dat 20% van het aanwezige Hg in vis en visproducten bestond uit anorganische Hg-verbindingen. Van alle andere voedingsproducten werd verondersteld dat het aanwezige Hg volledig bestond uit anorganische verbindingen. Crépet et al. (2005) gebruiken een conversiefactor van 0,84, 0,43 en 0,36 om vanuit totaalconcentraties Hg de concentratie aan methylkwik te schatten voor respectievelijk vissen, weekdieren en schaaldieren.

Kwik vertoont bioconcentrerende in aquatische milieus en hierdoor biomagnificatie in de aquatische voedselketen. Zo kan het gebruik van visafval (meel) in de voedselketen van kippen en andere dieren, bestemd voor consumptie, resulteren in een verhoogde humane blootstelling.

In Nederland zijn in 2001 vissoorten, schaal- en weekdieren onderzocht op het voorkomen van kwik. De volgende vissoorten werden onderzocht; haai, paling, zwaardvis, ansjovis, botervis, haring, makreel, gezouten vis, schelvis, zalm, ziganid en tonijn. Krab werd onderzocht als representatief voor de schaaldieren en inktvis en oesters als representatief voor de schelp- en weekdieren. Uit dit onderzoek bleek dat de warenwetnorm van 0,5 mg/kg voor vissoorten, week-, schaal- en schelpdieren niet werd overschreden in de onderzochte stalen (Jonker et al., 2001).

Indien wordt gekeken naar de blootstelling per productsoort, dan is de hoogste belasting afkomstig van vis- en visproducten, gevolgd door aardappelen en groenten. Een afwijkend voedselconsumptiegedrag kan de dagelijkse Hg-inname (sterk) verhogen. Zo bevatten geconserveerde en verse champignons een relatief hoog kwikgehalte, net als zeewier en avocado's. Belangrijker afwijkingen ontstaan door de consumptie van grotere hoeveelheden vis (CCR, 1993). Ter illustratie: de consumptie van 200 g vis die 500 µg kwik/kg bevat, resulteert in een inname van 100 µg Hg (voornamelijk methylkwik; WHO, 1990). Voor de volledigheid moet wel vermeld worden dat de bereiding van vis (roosteren van sardines, bakken en pekelen) het kwikgehalte kan verlagen (CCR, 1993).

In Tabel 11 is voor een aantal voedingsgroepen de gemiddelde gerapporteerde concentratie Hg weergegeven. Het bijhorende aandeel van deze voedingsgroepen in de dagelijkse consumptie wordt eveneens opgenomen in deze tabel (Ysart et al., 1999). In bijlage 2 en 3 is de regelgeving omtrent de aanwezigheid van Hg in humane en dierlijke voeding terug te vinden.

Tabel 11: Gemiddelde concentraties Hg in verschillende voedselgroepen in Groot Brittanië en het dagelijks consumptieaandeel van deze voedselgroepen in deze studie (resp. bronnen : MAFF, 1999 en Ysart et al., 1999).

Voedselgroep	Gemiddelde conc. [mg/kg vg]	aandeel [Kg/d]
Brood	0,002	0,11
Verscheidende graanproducten	0,004	0,1
Vlees	0,001	0,026
Slachtafval	0,005	0,001
Vleesbereidingen	0,003	0,044
Gevogelte	0,002	0,018
Vis	0,043	0,013
Olieën en vetten	0,003	0,029
Eieren	0,0013	0,016
Suikers en gesuikerde producten	0,003	0,067
Groene groenten	0,0004	0,037
Aardappelen	0,001	0,133
Andere groenten	0,0006	
Groenten in blik	0,0009	0,035
Vers fruit	0,0006	0,065
Fruitbereidingen	0,0008	0,043
Dranken	0,0004	0,863
Melk	0,0004	0,284
Zuivel	0,002	0,057
Noten	0,003	0,002

4.6 Humane achtergrondblootstelling

4.6.1 Orale achtergrondblootstelling

De beschikbare en relevante dieetstudies zijn opgelijst en geëvalueerd in Tabel 12. Voor de evaluatiemethode wordt verwezen naar bijlage 4.

Voor de inschatting van de orale achtergrondblootstelling in België is bij de evaluatie van de beschikbare dieetstudies bijkomend rekening gehouden met volgende factoren:

de laatste dieetstudie uitgevoerd in België dateert van 1983 (Buchet et al.); aangezien de data eerder geometrisch verdeeld zijn, gebruikt men ter beschrijving van de gegevens beter het geometrisch gemiddelde dan het gemiddelde (m.a.w. indien men aanneemt dat de Hg-contaminatie in de voeding is gelijkgebleven of verbeterd, zullen de resultaten van meer recente studies dichter gelegen zijn bij 5,1 µg/d dan 13,5 µg/d); 'market basket'-studies lijken de dagelijkse gemiddelde opname te overschatten (in vergelijking met de andere soorten dieetstudies); mogelijk kan een gedeelte van het in voedingsmiddelen aanwezige kwik verloren

gaan bij de bereiding van maaltijden; dit kan het gevolg zijn van vervluchtiging of verdwijning van kwik tijdens verwarming van voedingsmiddelen of andere behandelingswijzen zoals wassen, schillen, wegnemen van buitenste bladeren van groenten, etc. (CCRX, 1993); aangezien veel van de studies niet al te recent zijn, kunnen analytische mogelijkheden/problemen een rol spelen (CCRX, 1993); dit wordt geïllustreerd door de analyse van bewaarde monsterstalen van de studie van Ellen et al. (1990) waaruit blijkt dat de resultaten opvallend lager liggen dan deze uit de oorspronkelijke studie.

Tabel 12: Evaluatie dieetstudies

Land	Opmerking	Dagelijkse inname (*) [µg/d]	Criteria (cfr. bijlage 4)				Referentie
			regio	recent	refer.	type	
België	Volwassenen	13,5 5,1 §	J/N	N	J/J	D	Buchet et al., 1983
Nederland	Data van verscheidene duplicaatdieetstudies uitgevoerd in Nederland vanaf 1991	2	J/J	J/J-N	J/N	D	Council of Europe, 1994
Nederland	Voedselconsumptie- peiling 1987-1988	3-4	J/J	J/N	J/J	M	CCRX, 1993
Nederland	1985	2,18 (0,72-12,35)	J/N	N	J/N	D	Ellen et al., 1990
	Analyse bewaarde stalen studie Ellen et al. (1990) na 6 jaar (RIVM)	0,98 (0.32-7.2)					CCRX, 1993
Nederland	Mannelijke pop. 18 jaar; 1976-'78 1984-'86	5 0,72 (0,43- 1,44)	J/N	N	J/J	M	van Dokkum et al., 1989
Frankrijk	Gelijke consumptie voor elk gezinslid; Analyseresultaten uit 1989-1993, aankoop-data uit 1991	14,8	J/N	J/J-N	J/J	M	Decloître, F., 1998
Verenigd	'1997 UK total diet	3,1 (gemiddelde)	J/J	J/J	J/J	T	MAFF, 1999

Koninkrijk	study'	voor adult)					
		3 (populatie)					
Duitsland (Duisburg)	1988-1989; Kinderen van 5-8 jaar	0,388±0,416 (0,082-2,831)	J/N	J/N	J/J	D	Wilhelm et al., 1995
Spanje	Baskenland, 1990- '91	12	J/N	J/N	J/J	T	Urieta et al., 1996
	Catalonië, 2000		J/J	J/J	J/J	T	Llobet et al. (2003)
	Kinderen 4 – 9 jarigen	16,57					
	Adolescenten, 10- 19 jaar	18,63					
	Mannen, 20-65 jaar						
	Vrouwen, 20-65 jaar	21,22					
	Senioren, > 65 jaar	16,71					
		16,95					
Japan	Vrouwen;		N	J/J-N	J/J		Tsuda et al., 1995
	1991; 33-67 jarigen	4,3±3,1 (0-12)				D	
		4,3				M	
	1992; 28-66 jarigen	3,5±2 (0-9,3)				D	
		9,9				M	

(*): range wordt tussen haakjes vermeld indien gekend;

S: geometrisch gemiddelde;

regio, recent, refer.: J (Ja) of N (Neen); cfr. bijlage 4;

type: D ('Duplicaat maaltijd'-studie); M ('Market basket'-studie); T ('Totaal dieet'-studie); cfr. bijlage 4.

Heel recent werden in het kader van SCOOP 3.2.11 "Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States" (DG Health and Consumer Protection, 2004) gegevens ingezameld in verband met het voorkomen, de consumptie en inname van As, Cd, Pb en Hg in verschillende lidstaten van de EU, waaronder België. De gemiddelde inname van Hg (totaal) door de gemiddelde volwassen populatie in de verschillende lidstaten wordt geschat op 0,0055 mg/dag (0,039 mg/week), wat overeenstemt met een gemiddelde van 11% van de PTWI. Voor België worden slechts voor 3 voedingscategorieën gegevens gerapporteerd. De belangrijkste bijdrage wordt geleverd door vis (17,7 g/week). De overige resultaten voor Hg voor de verschillende lidstaten zijn weergegeven in Tabel 13.

Tabel 13: Dagelijkse inname van Hg (µg/dag) door de gemiddelde volwassen populatie in enkele EU-landen (uit: DG Health and Consumer Protection, 2004).

product	BE	DK	FI	FR	DE	HE	IR	IT	NL	NO	PT	SE	UK	gemiddeld
Melk en zuivel	0,13	0,38			0,165	1,38							0,23	0,23
Vet en oliën		0,02			0,12								0,08	0,07
Fruit en groenten		0,61		3,49	3,27				1,05				0,29	1,74
Brood- en graanproducten		0,58		1,16 **	1,32				0,42				0,62	0,82
Vlees en orgaanvlees		0,20			1,62		0,42				0,09		0,21	0,51
Vis	2,53	0,96	6,2	2,73	2,80	4,51	0,92	8,6	0,19	3,34	13,1	2,7	1,00	3,81
zeevruchten	0,12			0,15	0,02	0,66	0,03			0,72	0,80			0,36
Eieren		0,03			0,17								0,02	0,07
zoetstoffen					0,05								0,19	0,21
Kruiden				0,49	0,02				0,09					0,2
Dranken		0,73		0,45*	0,36*								0,37	0,46
Fast food													0,01	0,01
Samengestelde maaltijden									0,04					0,04
som	2,78	3,5	6,2	8,48	9,91	5,17	1,37	8,6	1,79	4,06	14,4	2,7	3,02	5,53

* inclusief drinkwater

** exclusief bakkersproducten

BE: België; **DK:** Denemarken; **FI:** Finland; **FR:** Frankrijk; **DE:** Duitsland; **HE:** Griekenland; **IR:** Ierland; **IT:** Italië; **NL:** Nederland; **NO:** Noorwegen; **PT:** Portugal; **SE:** Zweden; **UK:** Verenigd Koninkrijk.

Hoewel de resultaten van de SCOOP 3.2.11 studie zeer recent zijn, zijn ze voor België zeer fragmentair. De gemiddelde dagelijkse blootstelling uit deze studie lijkt eveneens minder geschikt omdat deze waarde sterk beïnvloed wordt door de hoge inname via vis in Mediterraan landen (Italië en Portugal) die niet representatief is voor de Belgische situatie. De hoge dagelijkse inname van Hg in Mediterraan landen wordt bevestigd in een recente studie in Catalonië (Llobet et al., 2003; zie Tabel 8).

Rekening houdend met de criteria voor het beoordelen van dieetstudies worden voor het bepalen van de orale achtergrondblootstelling in dit rapport de studies van MAFF (1999), Council of Europe (1994) en CCRX (1993) weerhouden. De studie van CCRX die betrekking heeft op gegevens uit eind de jaren '80 van vorige eeuw geeft een goede vertrekbasis (3-4 µg/d). Aangezien het een 'market basket'-studie betreft, is de dagelijkse inname mogelijk te hoog ingeschat. Dit is dan ook zeker het geval voor de bovengrens van 4 µg/d. Rekening houdend met de resultaten van de twee overige -meer recente- studies (Council of Europe, 1994; Nederland: 2 µg/d; MAFF, 1999; Verenigd Koninkrijk: 3 µg/d) wordt uiteindelijk een dagelijkse inname van 3 µg/d als voldoende conservatief beschouwd. Rekening houdend met een lichaamsgewicht van 70 kg wordt zo een orale achtergrondblootstelling van $4,3 \cdot 10^{-2}$ µg/kg.d berekend.

Bovenvermelde studies maken geen onderscheid tussen anorganische en organische kwikverbindingen. De WHO (1990) schat de inname van methylkwik uit alle mogelijke bronnen op 2,41 g/d. JECFA (2004) schattingen op basis van visconsumptie afkomstig uit 5 regio's onderzocht binnen het GEMS/food

programma (Global Environment Monitoring System - Food Contamination Monitoring and Assessment Programme) bedragen 0,3 – 1,5 g/kg.w, en 0,1 – 2,0 g/kg.w op basis van diverse nationale dieetstudies.

4.6.2 Inhalatoire achtergrondblootstelling

Voor de berekening van de inhalatoire achtergrondblootstelling in Vlaanderen wordt verwezen naar de in tabel 3 gerapporteerde waarden. Voor de omrekening van de luchtconcentraties naar de achtergrondblootstelling wordt gebruikt gemaakt van een inhalatievolume van 20 m³/d en een lichaamsgewicht van 70 kg. M.b.v. het Hg-gehalte van 2,23 ng/m³ (residentieel gebied: Tervuren, kalenderjaar 2000) welke als representatief wordt geacht voor Vlaanderen, wordt een gemiddelde Vlaamse inhalatoire achtergrondblootstelling van 6,4.10⁻¹ ng/kg.d berekend.

4.6.3 Andere factoren in de achtergrondblootstelling

Als belangrijkste bronnen van Hg worden naast de voeding telkens amalgaanvullingen vermeld (ATSDR, 1999; EC, 2001; WHO, 1991). Deze zetten Hg-damp vrij in de mondholtte waardoor hier concentraties worden bereikt die deze van de omgevingslucht in belangrijke mate kunnen overschrijden (zeker na een periode van kauwen). Schattingen van dagelijkse geïnhaleerde hoeveelheden Hg die op deze manier de longen bereiken variëren van 3-17 µg Hg (EC, 2001).

Voor de berekening van de totale humane achtergrondblootstelling wordt met deze factor echter geen rekening gehouden.

4.6.4 Gecorrigeerde orale achtergrondblootstelling

De additionele consumptie van groenten, vlees en melk in het standaardscenario van Vlier-Humaan voor bestemmingstype II (bovenop de gemiddelde achtergrondblootstelling) maakt de blootstellingsberekeningen mogelijk te conservatief. Een analoge redenering geldt voor de blootstellingsberekeningen voor bestemmingstype III. Hier wordt bovenop de orale achtergrondblootstelling (afgeleid uit literatuurgegevens zoals hierboven) nog een additionele hoeveelheid (gecontamineerde) groenten bijgeteld.

Zonder het standaardformularium te veranderen kan een mogelijke correctie uitgevoerd worden door een aangepaste (i.e. gereduceerde) achtergrondblootstelling in te voeren. Voor bestemmingstype II en III wordt de gecorrigeerde orale achtergrondblootstelling als volgt berekend: type II: [totale dagelijkse Hg-inname - 50%(groenten en fruit*) - 50%(vlees en vleesproducten) - 100%(zuivel)]/70 en type III: [totale dagelijkse Hg-inname - 25%(groenten en fruit)]/70. Voor het aandeel van de verschillende voedingsproducten in de dagelijkse voedselbesteding werd gebruik gemaakt van de gegevens van Ysart et al. (1999) vermeld in Tabel 11[†].

* De metaalgehalten in “groenten uit blik” en “fruitproducten” uit de MAFF (1999) studie worden niet gebruikt voor de correctie omdat wordt aangenomen dat ze niet afkomstig zijn van eigen bodem.

† De vetgedrukte waarden uit de MAFF (1999) studie en Ysart et al. (1999) worden gebruikt om het aandeel van groenten en fruit, vlees en zuivel in de dagelijkse inname te bepalen. Omdat de dagelijkse inname uit de MAFF studie (voor het VK)

Uitgaande van een orale achtergrondblootstelling voor totaal kwik van $3,0 \mu\text{g/d}$ (corresponderend met een dagelijkse opname van $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$) en rekening houdend met de data m.b.t. het verbruik van zelfgekteekte groenten, vlees en melk wordt de achtergrondblootstelling voor bestemmingstype II teruggebracht op $3,55 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$. Voor bestemmingstype III wordt de achtergrondblootstelling op $4,19 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$ gebracht, rekening houdend met de data m.b.t. het verbruik van zelfgeteelde groenten.

Voor beide bestemmingstypes zijn de berekeningen voor Hg uitgevoerd met deze afwijkende invoergegevens. De aanpassing van de ingevoerde achtergrondblootstelling heeft logischerwijze een verhoging van de niet-bijgestelde BSN tot gevolg.

4.6.5 Totale humane achtergrondblootstelling

Voor de berekening van de totale humane achtergrondblootstelling wordt zoals vermeld geen rekening gehouden met de mogelijke additionele hoeveelheid kwik die vrijkomt van amalgaanvullingen. Evenmin wordt professionele blootstelling (zoals in het geval van bijvoorbeeld tandheelkundigen) in rekening gebracht.

Aan de hand van bovenstaande gegevens kan zo voor Vlaanderen volgende gemiddelde totale (niet-professionele) achtergrondblootstelling voor totaal kwik worden geschat:

- oraal:	Type II:	$3,55 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/kg.d}$
	Type III:	$4,19 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/kg.d}$
	Type IV en V:	$4,3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/kg.d}$

(via CCRX, 1993; Council of Europe, 1994; MAFF, 1999);

- inhalatoir:	$6,4 \cdot 10^{-4} \mu\text{g/kg.d}$	(via VMM, 2001);
---------------	--------------------------------------	------------------

Om rekening te houden met blootstelling aan methylkwik, de meest toxische vorm, werd bij de berekening van de normen een verschillend scenario gehanteerd voor methylkwik waarbij de orale achtergrondblootstelling werd gelijkgesteld aan de inname van Hg door consumptie van vis en zeevruchten* ($3,79 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$). De inhalatoire achtergrondblootstelling voor methylkwik werd in dit scenario verwaarloosbaar (=0) verondersteld.

Voor het berekenen van de normen voor elementair Hg werd de orale achtergrondblootstelling gelijk gesteld aan 0.

niet noodzakelijk gelijk is aan een representatieve inname voor Vlaanderen wordt vervolgens het proportioneel aandeel van deze voedingsgroepen in de Vlaamse inname bepaald en in mindering gebracht gebruik makende van de vermelde formules voor bestemmingstype II en III.

* Omdat in de SCOOP 3.2.11 studie specifiek gegevens voor België ivm vis en zeevruchten beschikbaar zijn, werden deze gebruikt voor de berekeningen.

5 Gedrag in de bodem en microbiële aspecten

Dit deel is voornamelijk gebaseerd op CCRX (1993) en CEC (1993). Bij gebruik van andere bronnen wordt de referentie gegeven. Voor de bepaling van de bodem-water verdelingscoëfficiënt (K_d) wordt verwezen naar de rapportage van Smolders et al. (2000) en hoofdstuk 5.

5.1 Gedrag in de bodem

5.1.1 Speciatie

Hg(0) en Hg(II) zijn de meest voorkomende oxidatievormen van kwik in de bodem. Hg(0) vervluchtigt vooral; slechts weinig gaat in oplossing. Hg(0) kan zowel fysico-chemisch (bij de juiste redoxpotentiaal), chemisch (in de aanwezigheid van humus- of fulvuszuren) als microbiëel gevormd worden. Dit gevormde elementaire kwik kan chemisch of door microbiële processen terug oxideren tot Hg(I) en Hg(II).

Hg(I) komt in de bodem niet voor als een stabiel Hg-species. De belangrijkste anorganische kwikvormen in de bodem zijn HgCl_2 , HgOCl , Hg(OH)_2 en HgS . Hierbij zijn vooral de pH, pCl en E_h van belang. Vrije Hg^{2+} -ionen, HgCl^+ en HgOH^+ komen vrijwel niet voor in de bodem omwille van de sterke affiniteit voor bodemcomponenten.

Onder gematigd oxiderende omstandigheden in de bodem bij een pH groter dan 5 is de belangrijkste kwikvorm in oplossing metallisch Hg. De oplosbaarheid van metallisch Hg in water is betrekkelijk gering. Reducerende omstandigheden zoals in vele waterbodems op enkele centimeters diepte, kunnen leiden tot de vorming van HgS (welke extreem weinig wateroplosbaar is). Onder sterk reducerende omstandigheden kan de oplosbaarheid van kwik echter weer toenemen door de vorming van metallisch kwik of door de vorming van HgS_2^{2-} bij hogere pH. Hogere oplosbaarheden van kwik komen alleen voor onder zuurstofrijke omstandigheden, zoals die verwacht mogen worden in normale gronden. Deze oplosbaarheid wordt dan bepaald door de sterke neiging van Hg(II) om complexen te vormen met hydroxyl- en chloride-ionen.

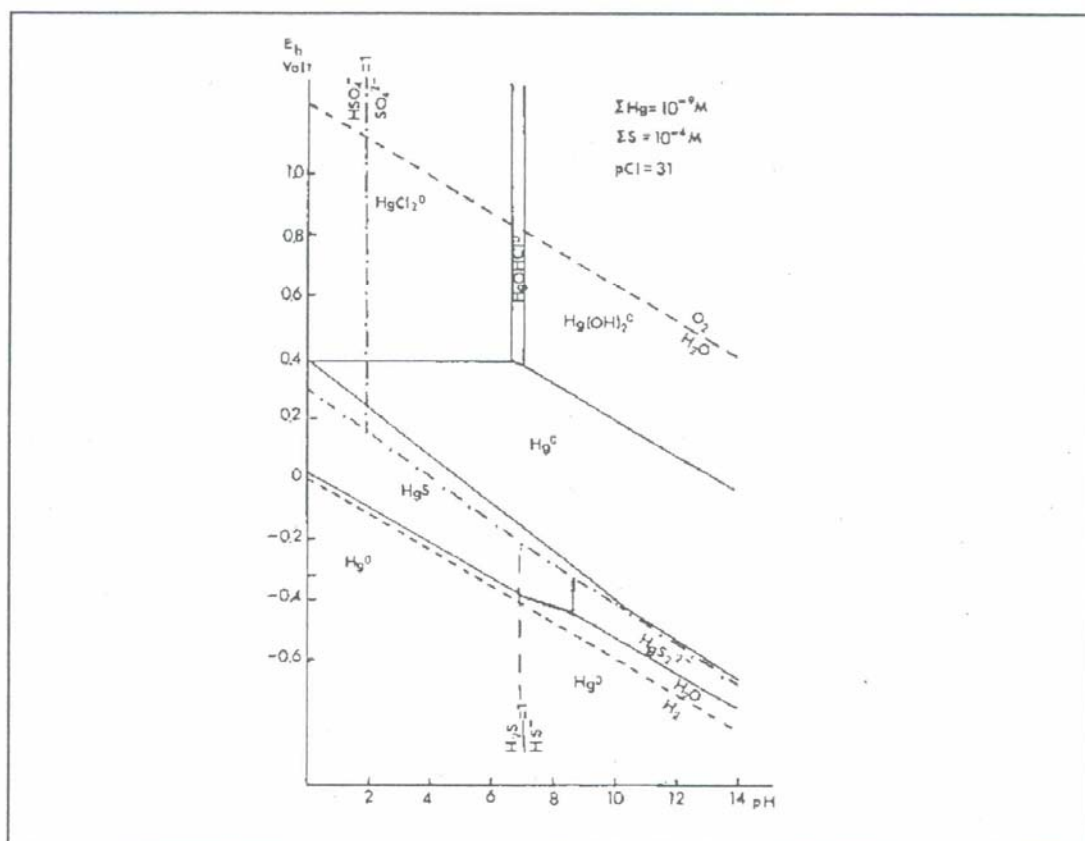
Uit berekeningen blijken Hg(II)-verbindingen tussen pH 2-6 te hydrolyseren. Bij pH 6 is Hg(OH)_2 de stabielste vorm. Bij aanwezigheid van chloride-ionen kunnen zich ook chloridecomplexen vormen. Bij een pH van 4-5 zijn gehalten van 3,5-14 g chloride/ m^3 voldoende om alle kwik(II)-verbindingen om te vormen tot HgCl_2 . Bij hogere pH zal competitie optreden met hydroxyl-ionen, waardoor de mobiliteit van Hg(II)-verbindingen in de bodem weer wat zou kunnen afnemen. Natuurlijke organische stoffen als humus zijn onder bepaalde omstandigheden in staat Hg(II)-verbindingen te reduceren tot metallisch kwik.

De speciatie van anorganisch Hg in functie van de pH en redoxpotentiaal is terug te vinden in Figuur 1. In de meeste bodems varieert de redoxpotentiaal meestal tussen -0,4 - +0,8 V. Goed verluchte zeer zure bodems vertonen een E_h van meer dan +0,8 V, anaërobe neutrale tot alkalische bodems hebben een E_h van minder dan -0,3 V.

Er is weinig gekend over de natuurlijke vorming en conversie van organo-kwikverbindingen in de bodem. Alle gekende organo-kwikverbindingen zijn in de natuur biologisch, chemisch en fysisch afbreekbaar (tot anorganische Hg(II) en Hg(I)-verbindingen). De hoeveelheid monomethylkwik is waarschijnlijk meestal kleiner dan 1% van het totale Hg-gehalte; het is het netto resultaat van aan de ene

kant abiotische chemische en microbiële methylatie van anorganisch Hg(II) en aan de andere kant de transformatie door demethylatie tot anorganisch Hg en de dimethylatie tot dimethylkwik.

De grootste productie van methylkwik is vastgesteld onder zuurstofloze omstandigheden. Het belang van aërobe methylering nam toe bij toenemende ijzer- en mangaangehalten in het sediment. Er was weinig verschil in demethylering van kwik onder zuurstofrijke en zuurstofloze omstandigheden. Methylering en demethylering verminderen met dalende pH, zowel onder zuurstofrijke als zuurstofloze omstandigheden. De sterke daling van de demethylering van kwik bij lage pH onder zuurstofloze omstandigheden zou echter toch tot een netto hogere productie van methylkwik kunnen leiden.



Figuur 1: Anorganische Hg-speciatie (Bron: Andersson, 1979).

5.1.2 Sorptie

Kwik in de bodem is voornamelijk aanwezig op de sorptiesites van Fe-, Al- en Mn-oxiden en -hydroxiden, kleimineralen en organische verbindingen. Kwikretentie is het resultaat van ionuitwisseling, chemisorptie, de affiniteit van de stof voor verschillende bodemcomponenten, en afhankelijk van bodemkenmerken als E_h ,

pH, ionische sterkte en concentratie en afmetingen van concurrerende elementen en verbindingen. Kwik wordt voornamelijk fysisch gesorbeerd op klei. Op $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en mogelijk ook organisch materiaal wordt het voornamelijk chemisch gesorbeerd. Hierbij moet opgemerkt worden dat organisch materiaal naast de functie van sorbens zowel een functie vervult bij de chemische methylering van anorganisch Hg als bij de reductie van organisch Hg en $\text{Hg}(\text{II})$ naar elementair Hg (Kabata-Pendias en Pendias, 1992).

Een ruwe indicatie van de kwikretentie in de bodem kan als volgt gegeven worden. In zure bodems ($\text{pH} < 4,5\text{-}5$) is organisch materiaal het enige effectieve sorbent voor anorganisch kwik. In bijna neutrale bodems ($\text{pH} > 5,5\text{-}6$) zijn het vooral ijzeroxides en kleimineralen waarop sorptie optreedt. De maximale sorptie treedt op rond $\text{pH} 7$ waarbij HgOCl en $\text{Hg}(\text{OH})_2$ meestal de dominante anorganische kwikspecies zijn.

De adsorptie van kwik daalt bij stijgende pH en/of hogere concentraties aan chloride-ionen. Gesorbeerd anorganisch kwik desorbeert nog maar moeilijk. Mobilisatie van gesorbeerd kwik kan gebeuren door chemische of biologische reductie tot elementair kwik en bioconversie tot organische vormen (ATSDR, 1999). In oplossingen met $\text{pH} 6\text{-}8$ zal kwik waarschijnlijk ook aan organische stof gehecht getransporteerd worden. In zure wateren (organische stof rijke bosbodems) zal het kwik met dit organisch materiaal in de bodem doordringen en ophopen in de zone waar organisch stof neerslaat. In dergelijke podzolbodems wordt dan ook meestal het hoogste kwikgehalte aangetroffen in de laag met humusophoging.

Er is weinig bekend over de sorptie van organo-kwikverbindingen aan bodemcomponenten. Wel blijkt dat organisch materiaal, kleimineralen, pH, chloride-ionen en waarschijnlijk ook oxiden een belangrijke rol spelen in de retentie.

De sterke retentie van anorganisch en organisch kwik geven aan dat er naast desorptie en oplossing nog andere processen zijn die de translocatie reguleren. Men kan een onderscheid maken tussen: (i) translocatie door bodemoplossingsfluxen, (ii) vervluchtiging en (iii) herverdeling door opname door biota.

5.2 Microbiële omvorming

Alhoewel kwik ook toxisch kan zijn voor micro-organismen, hebben verschillende soorten bacteriën en gisten een effect op de reductie van kationisch Hg^{2+} naar de elementaire toestand Hg^0 . Het resultaat van een dergelijk proces is de vervluchtiging van kwik uit het medium. De oxidatie van elementair kwik naar de kationische vorm kan eveneens gestuurd worden door micro-organismen. Microbiële methylering van kwik door bacteriën en fungi kan voorkomen onder zowel aërobe als anaërobe bodemomstandigheden (Kabata-Pendias en Pendias, 1992). In Canadese wateren welke geëxploiteerd worden voor hydro-electrische productie wordt een toename van methylkwikgehalten in vis vastgesteld. Dit wordt ten dele toegeschreven aan de vorming van methylkwik uit anorganisch kwik welk van nature aanwezig is in sedimenten door de toegenomen microbiologische activiteit. De microbiologische activiteit wordt gestimuleerd door grote hoeveelheden organisch materiaal (in de reservoirs voor hydro-electrische productie) welke een belangrijke voedselbron is voor deze micro-organismen

(WHO, 1990). Zowel vervluchtiging als methylatie van Hg treden voornamelijk op in drassige gronden (Schwesig et al., 1999).

6 Ecotoxicologie

Voor de ecotoxicologische aspecten wordt verwezen naar de rapporten 'Methodiek voor het afleiden van ecologische bodemnormen in Vlaanderen' (Bierkens, 2001) en 'Herziening bodemsaneringsnormen voor zware metalen in de bodem: ecotoxicologische benadering' (Waegeneers en Smolders, 2002).

7 Toxicologie

De beschrijving van de toxicologie is voornamelijk samengesteld op basis van RAIS (1998) en Sandborgh-Englund et al. (1998). Bij gebruik van andere bronnen wordt de referentie gegeven.

7.1 Essentialiteit

Kwik heeft geen gekende biologische functies bij mensen en dieren (NRC, 1989). Ook de WHO (1996) vermeldt geen aanwijzingen voor essentialiteit.

De orale LD₅₀ bij de mens bedraagt 3-15 mg kwik(II)/kg lw, 30-40 mg kwik(I)/kg lw, 5 mg methyلكwik/kg lw en 60 mg fenylkwik/kg lw.

(Rund)vee is in staat om kwik te demethyleren in de pens, waardoor rundvlees en melk zeer lage concentraties kwik bevatten (EC, 2001). Een enkele dosis van 8 g kwikchloride is toxisch voor rundvee (Radostits et al., 1994). Kalveren waaraan melk met gehalten methyلكwik werd toegediend van 10 mg/kg melk stierven in 36-81 dagen. Bij concentraties van 2-4 mg/kg melk vertoonden ze geen klinisch effecten (Herigstad et al., 1972). De voorgestelde MTC (maximaal toelaatbare concentratie) van 2 mg/kg voeder geldt voor zowel de anorganische als organische vormen van Hg (NRC, 1980). De Europese en Belgische regelgeving inzake de aanwezigheid van Hg in diervoeder vermeldt maximumgehalten van 0,1-0,5 mg/kg ds (cfr. bijlage 3).

7.2 Toxicokinetiek

7.2.1 Absorptie

De principes achter gastro-intestinale absorptie van Hg en Hg-componenten zijn niet helemaal duidelijk. De vorming van oplosbare zouten en complexen is waarschijnlijk noodzakelijk vooraleer absorptie van de stoffen in de voeding optreedt. De efficiëntie van absorptie van Hg-componenten in de voeding is afhankelijk van de soort component (WHO, 1976). Factoren die de absorptie beïnvloeden zijn o.a. pH van het darmkanaal, dissociatie van de stof, leeftijd en dieet (ATSDR, 1999).

Na orale inname wordt kwik-metaal heel traag geabsorbeerd (ca. 0,01%). Er zijn geen gegevens i.v.m. intestinale absorptie van kwik(I): hoewel absorptie minimaal is, wordt kwik toch in de nieren teruggevonden na jarenlang gebruik van kwik(I)chloride (als laxeermiddel). De gastro-intestinale absorptie van kwik(II) bij de mens bedraagt 2-15% van de toegediende dosis. Omdat jonge dieren tot 50% absorberen wordt verondersteld dat ook bij kinderen de absorptie hoger dan 15% ligt. De absorptie bij vrijwilligers die anorganisch Hg (zowel vrij als proteïne gebonden) kregen toegediend, bedroeg gemiddeld 7% (Rahola et al., 1973). De intestinale absorptie van organisch kwik is bijzonder efficiënt (90-95%).

Dierproeven geven aanwijzingen dat de absorptie van anorganisch Hg 10-30% bedraagt. In de vroegere dierstudies zijn lagere absorptiepercentages gerapporteerd dan in de meer recente (ATSDR, 1999). Proeven met muizen hebben aangetoond dat de absorptie van anorganische Hg-zouten in de voeding 15% of minder bedraagt terwijl de absorptie van fenyl- of methyلكwik-componenten tot 80% en meer bedraagt (WHO, 1976). In meer recente studies op muizen

worden absorptiepercentages van anorganisch kwik vermeld van 20-25% na een eenmalige dosis (ATSDR, 1999). Neathery en Miller (1975) vermelden voor organische Hg-bestanddelen absorptiepercentages bij geiten en koeien van respectievelijk 69%, en 59% en 65%.

Studies bij vrijwilligers tonen aan dat kwik na inhalatie snel en efficiënt wordt geabsorbeerd. Na 15 minuten blootstelling aan kwikdampen (400 µg /m³) werd gemiddeld 69% van de ingeademde dosis opgenomen. Vluchtige organische kwikderivaten worden ook snel en efficiënt door de long opgenomen. Inhalatie van kwik(I) en kwik(II) is alleen mogelijk na aërosolisatie, maar hiervoor bestaan geen kwantitatieve gegevens.

Er wordt verondersteld dat alleen een klein percentage van het kwik dat in contact komt met de huid wordt geabsorbeerd en dat inhalatie voor het grootste deel van de opname zorgt. Lipofiele derivaten zoals kwik(II)chloride worden bij Guineese biggetjes wel via de huid geabsorbeerd (8% na 5 uur) en ook bij de mens werd opname vastgesteld na gebruik van fenylkwikboraat-bevattende zeep. Hoewel kwantitatieve gegevens ontbreken neemt men dus aan dat lipofiele kwikderivaten via de huid opgenomen worden.

Eliminatie van Hg uit het bloed gebeurt voornamelijk via de urine en feces. Het aandeel van deze wegen is afhankelijk van de stof en de tijd na blootstelling. Experimenten bij proefdieren geven aan dat eliminatie van anorganisch Hg via het gastro-intestinaal kanaal afhankelijk is van de dosis en de tijd na blootstelling. De fecale route is dominant kort na blootstelling terwijl de urinaire route eerder wordt gebruikt bij toediening van hoge doses (WHO, 1976). De endogene fecale excretie bij herkauwers is hoger dan bij de rat. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de excretie via de gal. Het lichaam scheidt anorganisch Hg gemakkelijker af dan de organische vormen (Neathery en Miller, 1975).

Van de geabsorbeerde inhalatiedosis wordt, gedurende de eerste 3 dagen na een 15-minuten blootstelling, 7-12% van de opgenomen hoeveelheid kwik via de longen geëlimineerd, met een gemiddelde halveringstijd in de uitgeademde lucht van 2 dagen. Ongeveer 1% van de opgenomen dosis wordt via de urine gedurende de eerste 3 dagen na de blootstelling geëlimineerd. Na 30 dagen wordt 8-40% van de opgenomen dosis via de urine geëlimineerd en ongeveer 50% via de feces.

Na de toediening van kwikmetaal is de halveringstijd bij de mens ongeveer 58 dagen (in de nieren 64 dagen en in de hersenen 19 dagen). Na de inname van kwik(II) gebeurt eliminatie ongeveer op gelijk niveau via urine en feces. Eliminatie gebeurt eerst sneller (halveringstijd: 42 dagen, voor 80% van de geëlimineerde hoeveelheid), daarna trager. Na de toediening van methylkwik wordt 90% van het kwik via de feces geëlimineerd. De halveringstijd van de opgenomen dosis organisch kwik is volgens verschillende bronnen 44-70 dagen. De concentratie kwik in moedermelk is 5% van de concentratie in het bloed (Bakir et al., 1973).

7.2.2 Distributie

Na absorptie via inhalatie wordt kwik door rode bloedcellen opgenomen en naar verschillende organen gedistribueerd. De transfer naar het plasma en de rode bloedcellen gebeurt snel terwijl de transfer naar de hersenen trager is: 2 dagen na een korte blootstelling wordt 7% van de opgenomen dosis in de hersenen teruggevonden. Kwik wordt vooral teruggevonden in nieren, lever, pancreas, testes, darmmucosa, speekselklieren, huid en haar. Metallisch kwik wordt na opname snel in het bloed geoxideerd via Hg⁺ tot Hg²⁺-zouten. Kwik kan ook de

hersenbloedbarrière doorkomen (de zgn. 'hatters shaker' vindt zijn oorsprong in het centraal zenuwstelsel). Ook in de hersenen is er omzetting tot Hg^{2+} (Daenens en Tygat, 1995). Na lange termijn blootstelling aan $0,05 \text{ mg kwik/m}^3$ -dit is de laagste concentratie die aanleiding geeft tot toxische effecten bij de volwassenen mens- is de gemiddelde serumconcentratie $35 \mu\text{g/l}$.

Na de opname van kwik(II) wordt kwik door het plasma en de rode bloedcellen vooral naar de nieren overgebracht. Zowel na 3 als na 14 dagen wordt 90% van de opgenomen dosis bij de rat in de nieren teruggevonden. De concentratie in de nieren bedroeg $35 \mu\text{g/g}$ na toediening van 2 mg/kg lw per dag gedurende 14 dagen (Khan et al., 2001). Na toediening van kwik(II) wordt heel weinig kwik in de hersenen teruggevonden.

Er zijn geen barrières voor de distributie van organisch kwik, zodat kwik door alle weefsels (inclusief hersenen, placenta en foetus) op dezelfde manier wordt opgenomen.

7.2.3 Metabolisatie

Kwikmetaal wordt in de rode bloedcellen, de lever en de hersenen door catalase geoxideerd tot Hg(II) . Dat tweewaardig kwik reageert met sulfhydrylgroepen is de voornaamste verklaring voor de toxiciteit van kwik. Kwik(II) induceert, in tegenstelling tot organisch kwik, de synthese van metallothioneïne in niercellen, maar de inductie is veel lager dan die veroorzaakt door andere zware metalen. Ook organisch kwik wordt omgezet tot kwik(II).

7.2.4 Eliminatie

Van de geabsorbeerde inhalatiedosis wordt, gedurende de eerste 3 dagen na een 15-minuten blootstelling, 7-12% van de opgenomen hoeveelheid kwik via de longen geëlimineerd. De gemiddelde halveringstijd in de uitgeademde lucht bedroeg 2 dagen. Ongeveer 1 % van de opgenomen dosis wordt via de urine geëlimineerd gedurende de eerste 3 dagen na de blootstelling. Na 30 dagen wordt 8-40% van de opgenomen dosis via de urine geëlimineerd en ongeveer 50% via de feces.

Na de toediening van kwikmetaal is de halveringstijd bij de mens ongeveer 58 dagen (in de nieren 64 dagen en in de hersenen 19 dagen).

Na de inname van kwik(II) gebeurt eliminatie ongeveer in gelijke mate via urine en feces. Eliminatie gebeurt eerst snel (halveringstijd van 42 dagen, voor 80% van de geëlimineerde hoeveelheid), daarna trager.

Na de toediening van methylkwik wordt 90% van het kwik via de feces geëlimineerd. De halveringstijd van de opgenomen dosis organisch kwik is volgens verschillende bronnen 44-70 dagen. De concentratie kwik in moedermelk is 5% van de concentratie in het bloed.

7.3 Effecten op proefdieren en *in vitro*

7.3.1 Acute toxiciteit

Kwik heeft een hoge acute toxiciteit. Bij de rat leidt een blootstelling aan kwikdampen (30 mg/m³) gedurende 1 of 2 uur tot longoedeem, met letale gevolgen bij 50% van de dieren die 2 uur blootgesteld werden.

Bij ratten bedraagt de orale LD50 van kwik(II), methylkwik en fenylkwik respectievelijk 30-50 mg/kg lw, 1 mg/kg lw en 60 mg/kg lw. De intraperitoneale (i.p.) LD50's bij muizen bedragen: 5-7 mg kwik(II)/kg lw, 14 mg methylkwik/kg lw, 8 mg fenylkwik/kg lw. Letaliteit is vooral het gevolg van gastro-intestinale letsels en van nierinsufficiëntie bij dieren die de eerste fase overleven. De toxiciteitsmechanismen voor organische derivaten zijn vergelijkbaar met die van anorganische derivaten, met uitzondering van methyl- en andere korteketen alkylderivaten die voornamelijk het centraalzuwstelsel aantasten.

In vitro experimenten met niersneden toonden aan dat 1 mM (271 mg/l) kwikchloride na 2 uur blootstelling uitgebreide celnecrose induceert; 100 microM induceert beperkte celnecrose na 12 uur en 10 microM heeft geen effect na 12 uur.

Een 4-uur blootstelling van humane lymfocyten aan methylkwik of kwikchloride leidde tot apoptose. De LD50 was 2,5 µM voor methylkwik en 20 µM voor kwikchloride (Schenker et al., 2000). In een muis T-cel kloon was apoptose geïnduceerd door 0,5 µM kwik (Shen et al., 2001). Een korte blootstelling (1 minuut) aan lage concentraties kwikchloride (1 µM) activeert tyrosinekinases, ondermeer van de src-familie (Rosenspire et al., 1996) in lymfocyten (bij muis en mens).

De secretie van leukotrieën C4, histamine, IL-4 en IL-13 door humane basofielen, geactiveerd door anti-IgE, is verhoogd in aanwezigheid van lage concentraties (10⁻⁹ tot 10⁻⁶ M) kwikchloride (Strenzke et al., 2001). Kwik interfereert ook met signaaltransductie: in een humane T-cel lijn (Jurkat) activeert kwikchloride RAS, maar niet de MAP-kinases en dit effect is maximaal bij 1 microM. Bij 0,6 microM inhibeert kwikchloride de activatie van RAS en MAP-kinases via de T-cel receptor (Mattingly et al., 2001).

7.3.2 Korte en lange termijn blootstelling

Na 12 weken blootstelling aan kwikchloride (4 ppm in het drinkwater) hadden mannelijke CD1 muizen een significante groeiachterstand en een relatief meer belangrijke gewichtvermindering van de testes met verminderde spermaproductie (Orisakwe et al., 2001). Bij mannelijke Wistar ratten blootgesteld aan methylkwik (10mg/kg lw, subcutaan (s.c.) toegebracht, dagelijks gedurende 8 dagen) treedt er een significant gewichtverlies van de testes (als gevolg van apoptose) en van de prostaat en een sterke vermindering van spermaproductie (Homma-Takeda et al., 2001).

Bij bepaalde muizenstammen induceert kwikchloride een auto-immuun syndroom reeds na 3 injecties van 1,5 mg/kg lw (1 injectie om de 2 dagen), met hyperplasie van de milt, hypergammaglobulinemie en auto-antilichaamproductie. Bij de rat kan kwikchloride (1 mg/kg lw, s.c.) via de mastocyten (latentie van 24 uur) een acute vasculitis (ontsteking van bloedvaten) induceren (Wu et al., 2001).

Bij 4 µM kwik was er een 50% inhibitie van de uitlopergroei in embryo zenuwcelculturen van ratten (Windebank, 1986).

7.3.3 Reproductietoxiciteit, embryotoxiciteit en teratogene toxiciteit

Korte herhaalde blootstelling van vrouwelijke ratten aan kwikdampen (4 mg/m³, 2 uur per dag gedurende 11 dagen) had geen duidelijk effect op ovulatie, implantatie noch verloop van de dracht. De oestruscyclus was wel verlengd (Davis et al., 2001).

Blootstelling gedurende 24 u aan kwikdampen (1 mg/m³) verminderde de vruchtbaarheid van mannelijke en vrouwelijke ratten. Gedurende de dracht was dezelfde blootstelling fetotoxisch (resorptie, dode foetussen). Blootstelling van drachtige ratten aan lagere dosissen (0, mg/m³ gedurende 4 uur) tussen dag 7 en 21 van de dracht leidde tot misvormingen van de hersenen.

Bij de muis is methyalkwik neurotoxisch voor de foetus (vooral de mannelijke). De laagste effectieve teratogene dosis kwik(II) (0,79 mg/kg lw, i.p.) is hoog t.o.v. de LD₅₀ voor de drachtige muis. Muisjes die wel geboren worden, hebben een hoge incidentie van misvormingen (defecten van de hersenen bij 23%, Holt en Webb, 1986; Yang et al., 1996).

7.3.4 Mutageniteit

Alle proeven met kwik in prokaryoten waren negatief maar in eukaryotische cellen is kwik duidelijk mutageen.

7.3.5 Carcinogeniteit

Er bestaan weinig gegevens over de carcinogeniciteit van kwik. Bij ratten worden sarcoma's geïnduceerd door kwikmetaal en niercarcinoma's door methyalkwik. Methyalkwik bevordert ook de carcinogeniteit van mutagene stoffen zoals methylnitroso-urea.

7.4 Effecten op mensen

Kwikvergiftiging begint met een verminderd gevoel in de vingers en de tenen, de lippen en de tong. Vervolgens treden coördinatiestoornissen en bevingen op, samen met een beperking van het gezichtsveld en het gehoor. Levenslange geestelijke en lichamelijke invaliditeit alsook aantasting van lever, nieren en andere behoren tot de risico's (JECFA, 2004).

Verschillen in blootstelling aan kwik tussen personen kunnen worden afgelezen aan verschil in gehalte in het bloed en het haar van de betreffende mensen. Significant hogere kwikgehalten worden gevonden in bloed en haar bij toenemende visconsumptie. Kwikgehalte in de nieren zijn significant hoger bij personen met meerdere amalgaanvullingen (CCRX, 1993).

7.4.1 Acute toxiciteit

De orale LD₅₀'s bij de mens bedragen 3-15 mg kwik(II)/kg lw, 30-40 mg kwik(I)/kg lw, 5 mg methyalkwik/kg lw en 60 mg fenylkwik/kg lw.

Ten gevolge van een acute blootstelling aan dampen met hoge kwikconcentraties worden de bronchi, de longen en het centraal zenuwstelsel aangetast. Symptomen van een acute vergiftiging met kwikmetaal zijn koorts, kortademigheid, verwarring en braken. De slachtoffers die de pneumonitis overleven vertonen neurologische symptomen (tremor, prikkelbaarheid).

Na een toevallige of bewuste inname van kwikchloride of andere kwik(II)-zouten lijden patiënten aan buikkrampen, bloedige diarree en anurie (onvermogen van de nieren om urine te vormen; als gevolg van necrose van de niertubuli). Vroegtijdige sterfte is te wijten aan gastro-intestinale letsels. Na 24 uur is letaliteit het gevolg van nierinsufficiëntie. Ook na injectie van kwikchloride zijn vooral de nieren aangetast.

Na besmetting met organische kwikderivaten ontwikkelden de slachtoffers een acute pathologie als gevolg van de opstapeling van kwik gedurende een lange latentiefase, nl. 2 à 5 weken (inname van 5-15 mg kwik/dag) of jaren (1-4 mg kwik/dag). Het betrof telkens neurologische symptomen.

7.4.2 Reproductietoxiciteit, embryotoxiciteit en teratogene toxiciteit

Kinderen (vooral jongens) van moeders die blootgesteld werden aan methylkwik gedurende de zwangerschap vertonen cerebrale letsels. Neurologische symptomen komen voor bij de kinderen als kwik in het serum van de moeder de drempel van 50 ng kwik/ml overschrijdt. Het gaat hierbij over psychologische en motorische achterstand, ataxie (slechte coordinatie), vernauwd gezichtsveld. In de zwaarste gevallen sterven de kinderen op jonge leeftijd.

Hoewel harde bewijzen ontbreken bestaan er sterke vermoedens dat blootstelling aan kwik mede verantwoordelijk is voor de daling in vruchtbaarheid bij mannen in de geïndustrialiseerde wereld (Weber en de Baat, 2000).

7.4.3 Genotoxiciteit

Biomonitoringstudies met betrekking tot beroepshalve blootstelling van tandartsen en hun medewerkers suggereren een beperkte genotoxiciteit van kwik(II) op basis van een toename van aneuploidie (het aanwezig zijn van een chromosomenaantal dat niet een precies meervoud is van het haploïde aantal). Ook werd een toename van micronucleï vastgesteld bij werknemers na gemiddeld 12 jaar arbeid in een kwikfabriek, hoewel de kwikspiegels in de urine binnen de aanvaarde grenzen bleven (minder dan 50 microgram kwik/g creatinine; Queiroz et al., 1999).

7.4.4 Carcinogeniteit

Er zijn geen aanwijzingen voor carcinogene effecten van kwik bij de mens.

7.4.5 Immunotoxiciteit

Als gevolg van langdurige blootstelling aan kwikdampen in fabrieken waar lampen worden geproduceerd, treedt een discrete verstoring op van het immuunsysteem, nl een daling van de CD4⁺-T lymfocyten en van CD57⁺CD16⁺-NK cellen t.o.v. niet blootgestelde werknemers. Blootgestelde werknemers hebben gemiddeld 45 µg anorganisch kwik/l urine (Park et al., 2000).

Werknemers blootgesteld gedurende 20 jaar aan lage concentraties kwikmetaal (met gemiddeld 36 µg kwik/l urine in 1978 en 6 microgram/L in 1994) vertoonden lagere tumor necrosis factor- serumspiegels dan de controle populatie (Soleo et al., 1997). Ook was er een daling van het percentage monocyten en NK-cellen in het bloed, en een daling van de chemotactische activiteit van de granulocyten van blootgestelde werknemers. Beide effecten waren groter naarmate er zich meer kwik in de urine bevond (Vimercati et al., 2001).

7.4.6 Toxicologische grenswaarden

Carcinogene effecten

- IARC en WHO

IARC (1993) klasseerde metallisch en anorganisch kwik in groep 3 (niet als humaan carcinogeen klassificeerbaar). Voor metallisch kwik waren zowel de humane studies als de dierstudies inadequaat. Voor anorganisch kwik werden geen studies gevonden welke een relatie tussen blootstelling aan anorganisch kwik en kanker aantoonde. Methylkwik werd door IARC geklasseerd als 2B (mogelijk carcinogeen voor mensen). Het bewijsmateriaal voor carcinogeniteit bij mensen was inadequaat. Muizen werden 15 tot 30 mg methylkwik per kg dieet toegediend gedurende 78 weken. Het merendeel van de groep welke 30 mg/kg dieet toegediend kregen stierven aan neurotoxische effecten na 26 weken. Histopathologisch nierweefselonderzoek van al de dieren welke na 53 weken overleefden van de groep welke 15 mg/kg dieet toegediend kregen, toonden niertumoren in 13 van de 16 mannetjes. Hiervan werden 11 geklasseerd als adenocarcinoma's en twee als adenoma's.

- US-EPA

Metallisch kwik is geklasseerd als type D (niet geklasseerd) op basis van inadequate humane en dierdata. Epidemiologische studies faalden om een relatie aan te tonen tussen kwikdampen en carcinogeniteit ten gevolge van simultane blootstelling aan andere carcinogenen en interfererende levensstijlfactoren zoals rookgedrag. Kwikchloride wordt geklasseerd in groep C (mogelijk humaan carcinogeen) op basis van afwezigheid van data voor mensen en beperkte evidentie voor carcinogeniteit bij dieren. Methylkwik wordt eveneens ondergebracht in groep C op basis van inadequate humane data en indicaties voor carcinogeniteit bij dieren. US-EPA concludeerde dat methylkwik geen potente genotoxische stof is. Men gaat ervan uit dat systemische niet-carcinogene effecten optreden bij blootstelling aan lagere gehalten van methylkwik dan deze vereist voor tumorpromotie. US-EPA heeft geen eenheidsrisico afgeleid.

- EU

De Werkgroep van de Europese Commissie die de luchtverontreiniging ten gevolge van de aanwezigheid van Hg heeft onderzocht (2001), vermeldt geen grenswaarden voor carcinogene effecten.

- RIVM

De beschikbare data laten geen éénduidige conclusie betreffende de genotoxische potentie van organisch en anorganisch kwik. Blootstelling aan kwik kan aanleiding geven tot chromosoomaberraties maar is negatief voor bacteriële mutageniteitstesten. Genotoxiciteit is weinig waarschijnlijk omdat er geen indicaties

zijn dat kwik bindt aan DNA. Het toxicologisch werkingsmechanisme toont verscheidene effecten aan die veroorzaakt kunnen worden door interactie van kwik met cellulaire structuren en functies. Aannemende dat herstelmechanismen de cellen kunnen beschermen tot op een zeker niveau van blootstelling mag verwacht worden dat er een toxicologische grenswaarde is zodat een TDI voorgesteld kan worden op basis van een NOAEL en extrapolatiefactoren (zie onder).

- UBA (Umweltbundesamt)

Zowel organisch als anorganisch kwik is volgens Hassauer (1993) niet klasseerbaar wat betreft carcinogene eigenschappen.

Niet-carcinogene effecten

- WHO

Bijna al het kwik in niet verontreinigd drinkwater wordt verondersteld Hg^{2+} te zijn. Bijgevolg is het onwaarschijnlijk dat er enig direct risico is voor de inname van organische kwikverbindingen, in het bijzonder alkylkwikverbindingen bij drinkwaterconsumptie. Verder is het realistisch dat methylkwik omgezet wordt naar anorganisch kwik.

In 1972 stelde JECFA een provisionele toelaatbare wekelijkse inname (PTWI) van $5 \mu\text{g/kg}$ voor kwik (totaal) voor waarvan niet meer dan $3,3 \mu\text{g/kg}$ mag opgevuld worden door methylkwik. Deze waarde werd in 1978 herbevestigd. In 1988 beoordeelde JECFA methylkwik opnieuw omdat nieuwe data beschikbaar waren. Opnieuw werd de PTWI bevestigd maar tevens werd vastgesteld dat zwangere vrouwen en moeders welke borstvoeding geven onderhevig zijn aan grotere risico's ten gevolge van methylkwik. De beschikbare data waren onvoldoende om een specifieke inname van methylkwik te bepalen voor deze groep.

Om conservatief te blijven werd de PTWI voor methylkwik gebruikt om een advieswaarde voor anorganisch kwik in drinkwater af te leiden. Aangezien de belangrijkste blootstelling afkomstig is van voeding werd 10 % van de PTWI toegekend aan verbruik van drinkwater, resulterend in een advieswaarde van $0,001 \text{ mg/l}$ (afgerond) voor kwik (totaal).

Ook nadien (10/06/1999) concludeerde JECFA-WHO dat de beschikbare epidemiologische studies niet de juiste data bevatten om een aanpassing van de PTWI voor methylkwik van $200 \mu\text{g/week}$ ($3,3 \mu\text{g/kg week}$) door te voeren. In juni 2003 werd de PTWI voor methylkwik dan toch hierzien naar $1,6 \text{ g/kg.w}$ (JECFA, 2004). De voornaamste reden hiervoor waren twee extra epidemiologische studies (respectievelijk op de Faroe eilanden en de Seychellen) naar de mogelijke effecten van prenatale blootstelling aan methylkwik op de neurale ontwikkeling van het ongeboren kind. Neurale ontwikkeling werd beschouwd als het meest gevoelige eindpunt en de prenatale ontwikkeling als de meest gevoelige periode.

De belangrijkste Hg-vorm in de lucht is $\text{Hg}(0)$, welke beschouwd wordt als niet-mutageen en niet-carcinogeen. Inhalatoire blootstelling aan methylkwik is 2-3 grootte-orden lager dan de orale blootstelling (voeding). Daarom wordt voor de afleiding van een inhalatoire grenswaarde door de WHO enkel rekening gehouden met kwikdamp en divalent kwik (WHO, 2000). De LOAEL's voor kwikdamp situeren zich in het gebied $15\text{-}30 \mu\text{g/m}^3$ (de effecten zijn tremor, biochemische symptomen van effecten op de nieren en niet-specifieke symptomen bij professionele blootstelling). Toepassing van een onzekerheidsfactor 20 (10 voor de onzekerheid

ten gevolge van variabele gevoeligheid in hoge risico bevolkingsgroepen op basis van dosis-respons informatie en een factor 2 voor extrapolatie van LOAEL naar NOAEL) resulteert in een advieswaarde van 1 µg/m³ voor anorganisch kwik als een jaargemiddelde waarde. Omdat kationisch kwik slechts half zo lang in de longen weerhouden wordt als damp geeft deze advieswaarde voldoende bescherming tegen milde niereffecten veroorzaakt door kationisch kwik. De huidige kennis suggereert echter dat effecten op het immuunsysteem bij lagere blootstelling niet kunnen uitgesloten worden (WHO, 2000).

- US-EPA

De IRIS-online databank (1997b) vermeldt een RfD voor kwikchloride van 0,3 µg/kg dag op basis van een subchronische ratstudie (LOAEL: 0,226 mg/kg dag), een voedingsstudie (LOAEL: 0,317 mg/kg dag) en een subcutane studie (LOAEL: 0,633 mg/kg dag). Dosisconversies werden gebruikt in deze studies: een factor 0,739 voor HgCl₂ naar Hg²⁺, een factor 100% voor conversie van onderhuidse naar orale opname en een tijdsgewogen gemiddelde voor dagen per week dosering. De RfD is gebaseerd op een terugrekening van het Drinking Water Equivalent Level (DWEL) van 0,01 mg/l (0,01 mg/l x 2 l/dag x 1/70 kg). Een onzekerheidsfactor 1.000 wordt toegepast (10 voor subchronische studie, 10 voor inter- en 10 voor intraspecies variatie).

De RfD van fenylkwikacetaat werd door US-EPA vastgesteld op 0,08 µg/kg dag vertrekkende van een LOAEL van 0,042 mg/kg dag fenylkwikacetaat bepaald op basis van vastgestelde nierschade bij vrouwelijke ratten in een twee jaar durende studie (US-EPA, 1997c). Voor methylkwik stelt US-EPA een orale RfD van 0,1 µg/kg dag voor. Deze RfD is afgeleid uit een 'benchmark dosis' van 1,1 µg/kg dag (en niet uit een NOAEL/LOAEL) en een onzekerheidsfactor 10 (intraspecies). De grenswaarde is te relateren met verschillende neurologische effecten bij kinderen die in utero werden blootgesteld aan methylkwik, afkomstig uit het dieet van de moeder.

De IRIS-online databank geeft voor metallisch kwik een RfC_{inhalatoir} van 0,3 µg/m³. Deze waarde is gebaseerd op een LOAEL van 0,025 mg/m³. Deze LOAEL heeft betrekking op werknemersblootstelling en kan omgerekend worden naar een 'normale' LOAEL van 0,009 mg/m³. Kritische effecten zijn onder andere handbevingen en geheugenstoornissen. De RfC omvat een onzekerheidsfactor 30 (10 intraspecies variatie, 3 voor de onvolledige databank betreffende ontwikkelings- en reproductiestudies).

- EU

De EU treedt de orale RfD van US-EPA voor methylkwik (RfD: 0,1 µg/kg dag) voorlopig bij als zijnde geschikt voor de Europese bevolking aangezien (i) het ontwikkelend brein als het meest gevoelige doelorgaan wordt beschouwd, (ii) de RfD van US-EPA een dosis betreft waarbij geen nadelige effecten zouden optreden, (iii) deze waarde door de US National Research Council recent (2000) opnieuw geëvalueerd werd en als voldoende onderbouwd werd beschouwd. Toch vraagt EFSA (2004) verder specifiek onderzoek naar blootstelling van vrouwen in de leeftijdsperiode waarin de meeste kinderen worden geboren. De belangrijkste reden hiervoor zijn de resultaten van de recente studie SCOOP 3.2.11 "Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States" (DG Health and Consumer Protection, 2004)(zie §6.6.1). Uit deze resultaten blijkt dat hoewel de inname van Hg sterk kan verschillen van lidstaat tot lidstaat de gemiddelde inname in een aantal lidstaten

0,1 g/kg dag overschrijdt. Een probabiliteitsanalyse op franse consumptiedata toont bovendien aan dat kinderen meer kans hebben de PTWI te overschrijden dan volwassenen (Tressou et al., 2004).

De grenswaarde voor Hg^0 lucht wordt vastgesteld op $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Deze waarde wordt volgens de beschikbare meetgegevens zelden overschreden en werd afgeleid uit beperkt nadelige effecten waargenomen bij werknemers. Bij langdurige blootstelling aan concentraties van $25\text{-}30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ van elementair Hg (90-99 % van de aangetroffen species in de lucht) worden onder andere effecten waargenomen op het centrale zenuwstelsel, de nieren en vermoedelijk ook de schildklier. Vertrekkende van een LOAEL, een conversiefactor 10 voor extrapolatie van werknemersblootstelling naar levenslange blootstelling van de algemene bevolking, een onzekerheidsfactor 5 voor het gebruik van een LOAEL in plaats van een NOAEL en een onzekerheidsfactor 10 voor variabiliteit in toxicokinetiek en individuele gevoeligheid resulteert dit in een grenswaarde van $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als een jaarlijks gemiddelde voor de algemene bevolking.

De Europese Commissie heeft ondertussen afgezien van het goedkeuren van een nieuwe grenswaarde voor kwik in de omgevingslucht. De voorgestelde grenswaarde voor kwik werd opgegeven in afwachting van verder onderzoek. De stelling met betrekking tot Hg werd herbevestigd in directieve 2004/107/EC (EC, 2004).

- ATSDR

Er zijn door het ATSDR 3 verschillende orale MRL's (Minimal Risk Level) afgeleid (ATSDR, 1999), afhankelijk van de duur van de blootstelling en van de aard van de kwikverbinding.

Een MRL van $7 \cdot 10^{-3} \text{ mg/kg.d}$ is afgeleid voor acute (14 dagen of minder) orale blootstelling aan anorganisch Hg. Deze MRL is gebaseerd op een studie bij ratten waarbij effecten op de nieren werden vastgesteld (verhoogd absoluut en relatief niergewicht; NOAEL: $0,93 \text{ mg Hg/kg}$) bij toediening van HgCl_2 .

Voor een middellange orale blootstelling (15-364 dagen) is een MRL berekend van $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg Hg/kg.d}$, gebaseerd op een NOAEL van $2,3 \cdot 10^{-1} \text{ mg/kg}$ voor effecten op de nieren (verhoogd absoluut en relatief niergewicht) bij ratten.

Voor methylkwik is er een MRL van $3 \cdot 10^{-4} \text{ mg/kg.d}$ afgeleid voor chronische orale blootstelling (365 dagen of meer). De effecten waarop deze MRL is gebaseerd zijn neurologische ontwikkelingsstoornissen bij kinderen die in utero werden blootgesteld aan methylkwik (afkomstig van de consumptie van methylkwik-rijke vis, opgenomen door de moeder; NOAEL: $1,3 \mu\text{g/kg dag}$, een onzekerheidsfactor 3 voor kinetische variabiliteit en een factor 1,5 voor domeinspecifieke bevindingen).

Er is tevens een inhalatoire MRL afgeleid van $2 \cdot 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$, gebaseerd op de chronische blootstelling (365 dagen of meer) van arbeiders aan metallische Hg-dampen. Een LOAEC van $0,026 \text{ mg}/\text{m}^3$ voor neurotoxische effecten (bevingen) werd gecorrigeerd voor continue blootstelling tot $0,006 \text{ mg}/\text{m}^3$. Een extrapolatiefactor 3 voor het gebruik van een minimale LOAEC en een factor 10 voor humane variabiliteit werden gebruikt voor de afleiding van de MRL. Hieruit wordt een grenswaarde van $5,71 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$ berekend.

- RIVM

Bij dieren is niertoxiciteit belangrijk na chronische orale blootstelling aan anorganisch kwik. Dergelijke effecten werden eveneens gerapporteerd na acute blootstelling bij mensen. Op basis van een NOAEL van 0,23 mg/kg dag en een onzekerheidsfactor 100 (10 voor inter- en 10 voor intraspecies variatie) wordt een orale TDI voor anorganisch kwik van 2 µg/kg dag afgeleid.

Voor organisch kwik kan een TDI afgeleid worden op basis van een NOAEL van 1,3 µg/kg dag voor ontwikkelingseffecten bij mensen. Op basis van een extrapolatiefactor 10 voor intraspeciesvariatie wordt dan een orale TDI van 0,1 µg/kg dag voor organisch kwik bekomen.

Voor metallisch kwik kan een Toelaatbare Concentratie Lucht (TCL) voorgesteld worden. Een LOAEC van 0,026 mg/m³ is beschikbaar voor milde beverigheid. Deze waarde is gelijk aan een LOAEC voor continue inhalatie van 0,006 mg Hg/m³ bij mensen. De gerapporteerde effecten kunnen als minder ernstig beschouwd worden en om die reden volstaat een extrapolatiefactor 3 voor de conversie van een LOAEC naar een NOAEC. Een factor 10 wordt gebruikt voor de intraspeciesvariatie. Op basis hiervan wordt een TCL van 0,2 µg/m³ voorgesteld.

- UBA

Hassauer (1993) adviseerde de UBA een orale 'Orientierungswert' van 0,08 µg/kg dag voor lange termijn blootstelling aan anorganisch kwik, gebaseerd op immunotoxiciteit bij ratten. Deze waarde is gebaseerd op een LOAEL van 16 µg/kg dag met toepassing van een additionele onzekerheidsfactor 200 en 7% absorptie. Omrekening van een interne dosis naar een externe dosis rekening houdend met een absorptie van 7% resulteert in een PTDI van $1,14 \cdot 10^{-6}$ mg/kg. Voor drinkwater wordt geen advieswaarde aangegeven.

Voor organisch kwik (methylkwikchloride) wordt een orale 'Orientierungswert' van 0,05 µg/kg dag voor lange termijn blootstelling, gebaseerd op neurotoxiciteit bij de mens. Deze waarde is gebaseerd op een LOAEL van 0,7 µg/kg dag met toepassing van een additionele onzekerheidsfactor 15 en 100% absorptie.

Voor inhalatoire lange termijnblootstelling aan anorganisch kwik werd door Hassauer (1993) een 'Orientierungswert' van 0,07 µg/kg dag of een TCL van 0,3 µg/m³ voorgesteld gebaseerd op een LOAEL van 1,36 µg/kg dag of 25 µg/m³ voor neurotoxische effecten bij mensen. Een onzekerheidsfactor 20 werd toegepast en de absorptie bedraagt 80%. Omrekening naar een externe dosis resulteert in een waarde van 0,09 µg/kg dag (afgerond) of een TCL van 0,4 µg/m³ (afgerond). Voor organisch kwik werd geen inhalatoire dosis opgegeven.

Tabel 14: Grenswaarden voor effecten van metallisch kwik.

Instantie	Effecten	LOAEL professionele blootstelling [µg/m ³]	LOAEL continue blootstelling	Bijkomende factoren		Grenswaarde [µg/m ³]
WHO (2000)	beven, biochemische symptomen, effecten op nier en niet- specifieke symptomen	30, 15, 10-30	x3 (werkelijke concentratie) x10/20 (m ³ /d : m ³ /d) x5/7	x1/10 (onzekerheden omwille van variabele gevoeligheden	x1/2 (gebruik van LOAEL)	1 ($2,86 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.d)

			(d/w : d/w)	in populaties die een hoger risico vertonen)		
US-EPA (2001)	beven, verhoogde geheugenstoornissen, stoornissen in autonoom systeem	25	x10/20 (m ³ /d : m ³ /d) x5/7 (d/w : d/w)	x1/10 (gevoelige subpopulaties en gebruik van LOAEL)	x1/3 (gebrek aan ontwikkeling- en reproductie-studies)	3.10 ⁻¹ (8,57.10 ⁻⁵ mg/kg.d)
ATSDR (1999)	stoornissen centraal zenuwstelsel	26	x8/24 (u/d : u/d) x5/7 (d/w : d/w)	x1/10 (variaties in gevoeligheid humane populatie)	x1/3 (gebruik van LOAEL)	2.10 ⁻¹ (5,71.10 ⁻⁵ mg/kg.d)
EU	centrale zenuwstelsel, nieren, schildklier	25-30	x 1/10	x 1/10 (variaties in toxico-kinetiek en gevoeligheid humane populatie)	x 1/5 (gebruik van LOAEL)	5.10 ⁻² (1,43.10 ⁻⁵ mg/kg.d)

- Samenvatting niet-carcinogene effecten

De belangrijkste grenswaarden voor niet-carcinogene effecten zijn samengevat in Tabel 15.

Tabel 15: Grenswaarden voor niet-carcinogene effecten (uitgedrukt in [mg/kg.d]).

Organisatie	Oraal [mg/kg.d]					Inhalatoir [mg/kg.d]
	Organisch		Anorganisch		Totaal	
	Methyl- kwik (CH ₃ Hg ⁺)	Fenyl- kwikacetaat (C ₈ H ₈ HgO ₂)	Methyl- kwik- chloride (CH ₃ HgCl)	Kwik- chloride HgCl ₂	Metallisch kwik (Hg(0))	Metallisch kwik (Hg(0))
WHO/JECF A (2004)	2,29.10 ⁻⁴				7,14.10 ⁻⁴ (1.10 ⁻³ mg/l)*	
WHO (2000)						2,86.10 ⁻⁴ (1 µg/m ³)
US-EPA (1997a,b,c)	1.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁵		3.10 ⁻⁴ (1.10 ⁻² mg/l)		
US-EPA (2001)						8,57.10 ⁻⁵ (3.10 ⁻¹ µg/m ³)
ATSDR	3.10 ⁻⁴			2.10 ⁻³		5,71.10 ⁻⁵

(1999)	(chron. bl.)	(middel. bl.) $7 \cdot 10^{-3}$ (ac. bl.) $2 \cdot 10^{-3}$	$(2 \cdot 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3)$
Baars et al. (2001) RIVM	$1 \cdot 10^{-4}$		$5,71 \cdot 10^{-5} (2 \cdot 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3)$
Hassauer (1993)		$5 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$ $9 \cdot 10^{-5} (4 \cdot 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3)$
EU (2001)	$1 \cdot 10^{-4}$		$1,43 \cdot 10^{-5} (5 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3)$

ac., middel., chron. bl.: respectievelijk acute, middellange en chronische blootstelling. * in drinkwater.

Berekeningen Vlier-Excel

Blootstelling aan methylkwik via de voeding is het kritische kwikprobleem in Europa. Deze hangt af van de voedingsgewoonten, voornamelijk de consumptie van verontreinigde vis of andere mariene producten. Grenswaarden voor methylkwik worden preferentieel afgeleid op basis van effecten van de consumptie van methylkwik-verontreinigde voeding door de moeder op de latere neuropsychologische ontwikkeling van de kinderen (in utero).

Bij de laatste evaluatie van de stof door de WHO-JECFA (2004) werd additionele informatie in verband met neuronale ontwikkeling van het ongeboren kind mee in rekening gebracht.

De bevindingen van de EU voor kwik zijn afkomstig uit de 'Position Paper on Mercury'. Dit is een technisch rapport dat de huidige stand van kennis weergeeft en tot stand gekomen is door samenwerking van experts uit de verschillende Europese lidstaten ter voorbereiding van Europese wetgeving. Om die reden is het aangewezen om voor Hg deze voorstellen voor toxicologische grenswaarden over te nemen voor de berekening van de bodemsaneringsnormen. De 'Position Paper on Mercury' bevat echter geen advies voor RfD/TDI voor anorganisch kwik. Hiervoor kan een beroep gedaan worden op de RfD van US-EPA (nl. $3 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.d; kritische drinkwaterconcentratie: $1 \cdot 10^{-2}$ mg/l).

De inhalatoire grenswaarde van de WHO lijkt niet beschermend genoeg (tegen effecten op het immuunsysteem) en bedraagt minstens het dubbele van de waarden gerapporteerd door andere instanties (cfr. tabel 13-14). De waarde zoals voorgesteld door de EU maakt naar de toekomst toe vermoedelijk deel uit van het wetgevend kader zodat deze grenswaarde de voorkeur geniet niettegenstaande ze veel strenger is dan de waarde gerapporteerd door de overige instanties. De inhalatoire grenswaarde voor kwikdamp is gebaseerd op gegevens bij professionele blootstelling. Er bestaan geen eenduiding regels voor het gebruik van onzekerheidsfactoren om de omrekening te maken naar de algehele bevolking. Andere 'position papers' van de EU (voor As, Cd en Ni) vermelden factoren van 5-10 voor de omzetting van professionele blootstelling naar continue blootstelling, een factor 5-10 voor het gebruik van een LOAEL en een factor 10 voor intraspeciesvariatie.

De invoerparameters (Vlier-Excel) voor anorganisch Hg (HgCl_2), organisch Hg (CH_3HgCl) en elementair kwik -op basis van bovenstaande gegevens- zijn terug te vinden in Tabel 16. De orale TDI voor elementair Hg werd afgeleid uit de inhalatoire TDI rekening houdende met een veel lagere orale absorptie van Hg^0 (0,01%) in vergelijking met de inhalatoire absorptie (69%)*.

Tabel 16: Toxicologische invoerparameters Vlier-Excel.

Naam	TDI_{or} [mg/kg.d]	TDI_{inh} [mg/kg.d]	GW_{lu} [g/m ³]
HgCl_2	$3 \cdot 10^{-4}$ US-EPA	$3 \cdot 10^{-4}$ (a)	$1,05 \cdot 10^{-6}$ (b)
CH_3HgCl	$1 \cdot 10^{-4}$ (EU)	$1 \cdot 10^{-4}$ (a)	$3,5 \cdot 10^{-3}$ (b)
Hg (0)	$1,0 \cdot 10^{-1}$ (c)	$1,4 \cdot 10^{-5}$ (EU)	$5 \cdot 10^{-8}$

GW_{lu} : grenswaarde lucht;

(a): idem TDI_{or} ; (b): berekend uit TDI_{inh} ($70 \text{ kg} \times 1/20 \text{ d/m}^3 \times 1/1.000 \text{ g/mg}$); (c): afgeleid uit TDI_{inh} rekening houdende met een veel lagere absorptie van elementair kwik via orale weg.

$$* \text{TDI}_{\text{inh}}^{\text{abs}} = \text{TDI}_{\text{inh}} \cdot \text{ABS}_{\text{inh}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \times 0,69 = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ mg / kg.d}$$

$$\text{TDI}_{\text{oraal}}^{\text{extrapol}} = \frac{\text{TDI}_{\text{inh}}^{\text{abs}}}{\text{ABS}_{\text{oraal}}} = \frac{9,7 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 0,1 \text{ mg / kg}$$

8 Geur- en smaakdrempels

Hg(0), HgCl₂, HgS, Hg₂Cl₂ en fenylkwikacetaat zijn geurloos. Kwik(II)acetaat heeft een licht zure geur (ATSDR, 1999). Er zijn verder geen geur- of smaakdrempels bekend.

9 Berekening van de normen voor bodem en grondwater

De tekst in dit hoofdstuk geeft het voorstel voor (de achtergrondwaarden en) de bodemsaneringsnormen (BSN) voor kwik in bodem en grondwater. Voor de BSN's voor de bodem wordt telkens aangegeven wat de resultaten zijn van de blootstellingsberekeningen. Tenslotte worden de voorgestelde normen vergeleken met de bestaande bodemsaneringsnormen.

9.1 Bodem

9.1.1 Achtergrondwaarden

De achtergrondwaarden voor bodem komen overeen met de 90-percentielwaarden van de gehalten gemeten in de referentiegebieden (cfr. paragraaf 6.2). Momenteel geldt in Vlaanderen volgende achtergrondwaarde (voor Hg) voor een standaardbodem: 0,55 mg/kg ds. De analyse ter bepaling van Hg in de bodem dient uitgevoerd te worden volgens de methode beschreven in bijlage 5 van het Vlarebo (integraal vervangen door Art. 26, Vlarebo ter^{*}).

9.1.2 Bodemsaneringsnormen

- **Berekeningen Vlier-Excel**

Voor de berekening van een bodemsaneringsnorm voor kwik is bij de keuze van de fysico-chemische/toxicologische parameters rekening gehouden met volgende aspecten omtrent speciatie:

De verschillende Hg-verbindingen (anorganisch, organisch, elementair) vertonen een zeer uiteenlopend gedrag in het milieu. Dit heeft ook zijn effect op de uiteindelijke blootstelling. Zo vertonen elementair Hg en de gemethyleerde vormen (aanzienlijk) hogere dampdrukken en K_{ow} 's dan de anorganische verbindingen, wat de kans op respectievelijk inhalatoire en dermale blootstelling verhoogt. Verder is de (water)oplosbaarheid van elementair Hg veel lager dan deze van de anorganische en organische Hg-verbindingen.

In de bodem komen voornamelijk Hg(0) en Hg(II) voor, Hg(I) is eerder onstabiel. Bij pH 6 is Hg(OH)₂ de stabielste vorm. Bij aanwezigheid van chloride-ionen kunnen zich ook chloridecomplexen vormen. Er is weinig gekend over de natuurlijke formatie en conversie van organokwikverbindingen in de bodem. Alle gekende organokwikverbindingen zijn in de natuur biologisch, chemisch en fysisch afbreekbaar (tot anorganische Hg(II) en Hg(I)-verbindingen). De hoeveelheid monomethylkwik is waarschijnlijk meestal kleiner dan 1% van het totale Hg-gehalte; het is het netto resultaat van aan de ene kant abiotische chemische en microbiële methylatie van anorganisch Hg(II) en

^{*} Vlarebo bis: Besluit van de Vlaamse Regering van 12/10/2002 tot wijziging van het Besluit van de Vlaamse Regering van 05/03/1996 houdende vaststelling van het Vlaams Reglement betreffende de bodemsanering (B.S., 02/02/2002). Vlarebo ter: Besluit van de Vlaamse Regering van 14/06/2002 tot wijziging van het Besluit van de Vlaamse Regering van 05/03/1996 houdende vaststelling van het Vlaams Reglement betreffende de bodemsanering (B.S., 07/08/2002).

aan de andere kant de transformatie door demethylatie tot anorganisch Hg en de dimethylatie tot dimethylkwik (CCRX, 1993; CEC, 1993).

Kwik wordt waarschijnlijk als metallisch kwik ontgast of geëmitteerd van land en water. Of er wezenlijke hoeveelheden dimethylkwik vrijkomen is onzeker. Het is hoe dan ook instabiel in de atmosfeer door reacties met OH-radicalen. Indien men naar de samenstelling van atmosferisch Hg kijkt (cfr. tabel 4), blijkt het grootste aandeel te bestaan uit elementair kwik (ng/m^3), terwijl reactief gasvormig kwik (RGM), totaal kwik in partikels (TPM) en methylkwik in zeer lage concentraties voorkomen (pg/m^3). Alhoewel aan deeltjes gebonden kwik slechts een klein deel vormt van het kwikgehalte van de atmosfeer vormt dit kwik waarschijnlijk wel de belangrijkste bijdrage aan de depositie van kwik uit de atmosfeer (EC, 2001).

De humaan toxicologische effecten van de verschillende Hg-species zijn verschillend. De blootstelling aan methylkwik via de voeding is het kritieke Hg-probleem in Europa. Methylkwik in vis is grotendeels afkomstig van antropogene emissies van kwik in de lucht. Dit kwik wordt vervolgens getransporteerd over een lange afstand, getransformeerd en gedeponeerd op terrestrische en aquatische systemen. In aquatische ecosystemen wordt een deel van het kwik direct getransformeerd in methylkwik-verbindingen welke snel bio-accumuleren in de aquatische voedselketen. Gelet op de complexiteit van de biochemische processen die gepaard gaan met de transfer en transformatie van kwik vanaf de atmosferische depositie tot het opnemen van methylkwik door vissen, bestaat er geen universele relatie tussen Hg-input in het milieu en concentraties methylkwik bij vissen (EC, 2001).

Gelet op bovenstaande bemerkingen zijn er berekeningen uitgevoerd voor 3 verschillende Hg-verbindingen, nl. anorganisch Hg (in de vorm van HgCl_2), organisch Hg (in de vorm van CH_3HgCl) en elementair Hg.

De verschillende invoerparameters zijn terug te vinden in tabellen 4 en 15 en in bijlage 5. Tevens is een beknopte vergelijking gemaakt tussen de invoergegevens van de vorige evaluatie (OVAM, 1996, 2004) en dit voorstel tot herziening. De resultaten van de blootstellingsberekeningen zijn terug te vinden in Tabel 18. De bijhorende risico-indexen staan vermeld in tabel 19. Ze vormen een maat voor het aandeel van de orale en inhalatoire blootstellingsroute op basis van dosis in de totale blootstelling*.

Omdat er momenteel nog geen standaardmethoden beschikbaar zijn voor het onderscheiden van organisch, anorganisch en metallisch kwik wordt meestal totaal Hg gemeten. Vermits Hg in de bodem meestal voorkomt in anorganische vorm geniet de norm voor anorganisch Hg de voorkeur wanneer geen verdere gegevens over de speciatie van Hg in de bodem gekend zijn†.

Voor de blootstellingsberekeningen van bestemmingstype II (landbouwgebied) werd het standaardformulier van Vlier-Excel- bij voldoende gegevens- zodanig

* Het aandeel in de totale blootstelling is niet synoniem met het aandeel in de norm. Voor dit laatste dient de dosis te worden gewogen in functie van de toxiciteit en deze kan verschillen naargelang de blootstellingsroute.

† In concrete dossiers werd evenwel reeds gasvormig kwik in de bodem gemeten.

aangepast dat het mogelijk werd zowel de directe blootstelling (door de consumptie van groenten) als de indirecte blootstelling (door de consumptie van vlees en melk) simultaan te berekenen met verschillende BCF's (nl. respectievelijk BCF's van consumptiegewassen en BCF's van voedergewassen) en verschillende waarden voor Y_v (gewasopbrengst), t_e (gewasperiode) en f_{lr} (fractie bladgewas in tuinopbrengst). Reden hiervoor is dat bij de standaard blootstellingsberekening bij bestemmingstype II slechts 1 set van BCF's (voor wortel- en blad-/stengelgewassen) wordt gehanteerd zodat bij sterk afwijkende BCF-waarden tussen voeder- en consumptiegewassen de overdracht naar mens en/of vee minder nauwkeurig wordt ingeschat. De hier gevolgde methode is niet mogelijk met de commerciële versie van Vlier-Humaan.

▪ **Berekeningen directe humane blootstelling door gewasconsumptie**

Voor de berekeningen van de directe blootstelling aan Hg via gewasconsumptie werd gerekend met een uitgebreid voedselpakket en het relatief aandeel van de verschillende gewassen in de dagelijkse gewasconsumptie.

Het relatief aandeel van verschillende gewassen in het voedselpakket werd bepaald aan de hand van gegevens van Dejonckheere et al (1996) ivm de gemiddelde gewasconsumptie voor België. Voor de conversie van de data op basis van versgewicht naar droge stof werd gebruik gemaakt van een gemiddeld vochtgehalte per gewas afkomstig uit verschillende studies (Versluijs en Otte, 2001; Bockting en van de Berg, 1992, U. Hasselt databank).

De BCF's voor gewassen waarvan geen gegevens beschikbaar zijn uit de studie van Ruttens (2005) werden geschat op basis van expertoordeel (U. Hasselt) en een beperkte vergelijking met beschikbare literatuurgegevens waarin de metaalopname voor verschillende consumptiegewassen werd bestudeerd (Fytianos et al., 2001; Versluijs en Otte, 2001; van Wezel et al., 2003). De gebruikte gelijkstellingsregels en de BCF waarden voor Hg staan beschreven onder § 5.4.

Op basis van berekende en geschatte BCF's en het relatief aandeel van elk gewas in het voedselpakket werden twee "gewogen" BCF afgeleid, nl. één voor wortelgewassen en één voor bladgewassen. Conform het formulair Vlier-Humaan worden beide gewogen BCF's uiteindelijk gebruikt voor de berekeningen van de BSN's. Omdat de BCF's voor individuele gewassen uit Ruttens (2005) die worden gebruikt voor het berekenen van de gewogen BCF's werden afgeleid op basis van gegevens voor niet-aangerijkte gronden, vormen ze mogelijk een overschatting voor de BCF voor aangerijkte gronden en daarom werd een correctiefactor toegepast bij concentraties in de bodem $> 4 \times AW$ (zie § 5.4).

Bovengeschetste werkwijze wordt meer uitvoerig besproken in een afzonderlijk hoofdstuk, toegevoegd aan het rapport van Ruttens (2005).

▪ **Berekeningen transfer van metalen naar vee**

Voedergewassen

Voor Hg zijn geen gegevens voorhanden in Ruttens (2005). Voor de berekeningen in dit rapport werd daarom een BCF van 0,12 voor grassen gebruikt voor de berekeningen van de indirecte blootstelling via de consumptie van voedergewassen door vee. Deze waarde is het gemiddelde van 3 bioaccumulatiefactoren voor gras op respectievelijk zand, klei en veengronden uit de studie van van Wezel et al. (2003).

Voor de berekening van de transfer van kwik naar vee worden volgende aanbevelingen gegeven in De Raeymaecker et al. (2005). Voor de berekening van de overdracht naar vlees (spierweefsel) wordt een BTF gehanteerd van $1,3 \cdot 10^{-4}$ d/kg vg (Crout et al., 2004). Bij de vorige evaluatie is de transfer naar melk verwaarloosbaar geacht. Momenteel wordt aanbevolen om de overdracht toch te berekenen m.b.v. een biotransferfactor (en niet met Vlier-Humaan; de biotransferfactor bedraagt $1,9 \cdot 10^{-5}$ d/l (Crout et al., 2004).

▪ **Bijstellingen**

De potentiële bijstellingen kunnen worden uitgevoerd op basis van een overschrijding van de maximumgehalten in voedingswaren (overeenkomstig het K.B. van 02/12/1991; cfr. bijlage 2) in bestemmingstype II (landbouwgebied) (zie Tabel 17).

Voor de blootstellingsberekeningen van bestemmingstype III (woongebied) wordt enkel rekening gehouden met de wettelijk opgelegde maximumgehalten in groenten (tabel 17). Bij de berekening van de BSN's voor bestemmingstypes IV-V wordt geen rekening gehouden met de normen voor voedingsmiddelen.

Tabel 17: Maximumgehalten in voedingsmiddelen (K.B. 02/12/1991).

Voedingsmiddel	Maximumgehalte [mg/kg vg]
Aardappelen	0,02
Overige groenten (uitgezonderd champignons)	0,03
Orgaanvlees en vlees	0,05
Melk	0,01

Een mogelijke bijstelling van de voorgestelde bodemsaneringsnormen voor Hg kan eveneens gebeuren a.h.v. de methodologie beschreven in het rapport 'Bijstelling van voorstellen voor bodemsaneringsnormen op niet-toxicologische gronden – Denkoefening' (Cornelis en De Raeymaecker, 2004). In casu wordt verwezen naar bijstellingen op basis van bestaande wetgeving omtrent afvalstoffen.

Volgens de beschreven methodologie behoren kwik of oplosbare Hg-verbindingen tot een welomschreven groep stoffen waarvoor een toetsingscriterium van 100 mg Hg/kg ds kan worden toegepast.

Fytotoxiciteit treedt op bij 1-3 mg/kg ds (Kabata-Pendias en Pendias, 1992). Op basis van een gemiddeld droge stofgehalte van 0,09 voor de verschillende consumptiegewassen in het voedselpakket bekomt men grenswaarden voor fytotoxiciteit op vers gewicht van 0,09-0,27 mg/kg vg (cfr. bijlage 8). Een oogstverlies van 10% is te relateren aan 1-8 mg kwik/kg ds in de plant (Macnicol en Beckett, 1985). Op basis van een studie van Kloke et al. (1984) wordt door Kabata-Pendias en Pendias (1992) 0,5-1 mg/kg ds (plant) als grens gesteld voor effecten op de plantengroei bij gevoelige soorten.

Voor de blootstellingsberekeningen wordt de fytotoxische grens vastgelegd op 0,09 mg/kg vg. Desgewenst kunnen de BSN's worden bijgesteld op basis van gewastoxiciteit.

▪ **Anorganisch kwik**

Als anorganische kwikverbinding werd gekozen voor HgCl_2 . De stof werd ingegeven als niet-carcinogene, anorganische verbinding. Dampdruk, Henry-coëfficiënt en K_{ow} werden verwaarloosbaar geacht en op nul gesteld.

De niet-bijgestelde BSN voor bestemmingstype II bedraagt 2,94 mg/kg ds. Bij deze concentratie wordt de kritische concentratie in blad- en wortelgewassen (wettelijke gewasnormen) overschreden. Bijstelling op basis van de grenswaarde in spinazie geeft de meest kritische BSN, nl. 0,21 mg/kg ds. Deze concentratie is lager dan de huidige achtergrondwaarde.

Bij bestemmingstype III bedraagt de niet-bijgestelde BSN 5,79 mg/kg ds. Bij deze bodemconcentratie wordt de kritische concentratie in blad- en wortelgewassen overschreden. Bijstelling op basis van de grenswaarde in bladgewassen geeft de meest kritische BSN, nl. 0,21 mg/kg ds. Deze concentratie is lager dan de huidige achtergrondwaarde. Indien zou worden bijgesteld op basis van fytotoxiciteit wordt een BSN berekend van 5,5 mg/kg ds.

Voor bestemmingstype IV levert het scenario dagrecreatie (IVd) de meest kritische BSN (nl. 76,9 mg/kg ds). Indien zou worden bijgesteld op basis van fytotoxiciteit wordt een BSN berekend van 5,5 mg/kg ds.

Zware industrie (Vzw) is het meest kritische scenario voor bestemmingstype V. Indien zou worden bijgesteld op basis van fytotoxiciteit wordt een BSN berekend van 5,5 mg/kg ds.

▪ **Organisch kwik**

Als organische kwikverbinding werd gekozen voor CH_3HgCl . De stof werd ingevoerd als niet-carcinogene organische verbinding. Er werd rekening gehouden met dampdruk, Henry-coëfficiënt en K_{ow} . Voor het bepalen van de orale achtergrondblootstelling werd enkel rekening gehouden met visconsumptie. In tegenstelling met de werkelijkheid werd voor het meest conservatieve scenario gekozen, nl. alle Hg in vis en schaaldieren werd beschouwd als methylkwik.

De niet-bijgestelde BSN's van bestemmingstypes II-III bedragen respectievelijk 0,25 mg/kg ds, 0,49 mg/kg ds. De meest kritische BSN's voor bestemmingstypes IV en V werden respectievelijk berekend bij de scenario's IVd (dagrecreatie) en Vzw (zware industrie).

▪ **Elementair kwik**

De stof werd ingevoerd als niet-carcinogeen en organisch. Hierdoor werd rekening gehouden met dampdruk, Henry-coëfficiënt en K_{ow} . De orale achtergrondblootstelling werd verwaarloosbaar geacht.

De volgende normen worden berekend: bestemmingstype II: 5,6 mg/kg ds; bestemmingstype III: 5,89 mg/kg ds; bestemmingstype IV (scenario verblijfsrecreatie): 51,6 mg/kg ds; bestemmingstype V (scenario lichte industrie): 231,9 mg/kg ds. De BSN's voor type II moet bijgesteld worden op basis van de gewasnorm voor spinazie en wordt 0,21 mg/kg ds. De BSN's voor type IV en V dienen te worden bijgesteld op basis van een overschreiding van de grenswaarde

voor binnenhuislucht*. Indien zou worden bijgesteld op basis van fytotoxiciteit wordt een BSN berekend van 5,5 mg/kg ds.

Tabel 18: Berekening BSN's voor anorganisch, organisch en elementair kwik.

Verbinding	[mg/kg.d]			
	BSN II	BSN III	BSN IV	BSN V
Hg-anorg. (HgCl ₂)	0,21spin (2,9)	5,8 (5,5 f)	76,9 d (5,5 f)	522 zw (5,5 f)
Hg-org. (CH ₃ HgCl)	0,21spin (0,25)	0,49	16,9 d (5,5 f)	126 zw (5,5 f)
Hg ⁰	0,21spin (5,6) (5,5 f)	5,89 (5,5 f)	51,58 v, bil (129,8) (5,5 f)	50,0 l,bil (231,9) (5,5 f)

BSN(x): bodemsaneringsnorm bestemmingstype x; Tussen haakjes worden de niet-bijgestelde BSN's vermeld;

spin: bijstelling op basis van een kritische overschrijding in spinazie; bil: bijstelling op basis van binnenhuislucht.; f: indien zou worden bijgesteld op basis van fytotoxiciteit

d, l, zw en l: respectievelijk scenario dagrecreatie (IVd), verblijfsrecreatie (IV v), zware industrie (Vzw) en lichte industrie (V l); *cursieve waarde*: kleiner dan de huidige achtergrondwaarde (nl. 0,55 mg/kg ds).

* In de huidige versie van Vlier-humaan worden voor metalen altijd binnenhuisluchtconcentraties berekend die hoger liggen dan buitenshuis hoewel dit niet altijd noodzakelijk zo is. Dit heeft te maken met de formules die in de berekeningen worden gebruikt voor het berekenen van de hoeveelheid gesuspendeerde deeltjes binnen (TSP_i) en buiten (TSP_o), nl. $C_{\text{buiten}} = TSP_o * frs_o * Cs$ en $C_{\text{binnen}} = TSP_i * frs_i * Cs$, waarbij $TSP_i = 0,75 * TSP_o$, $frs_o = 0,5$ (fractie bodem in zwevend stof buiten), $frs_i = 0,8$ (fractie bodem in zwevend stof binnen). Indien we deze waarden invullen in de twee vergelijkingen, dan bekomt men een concentratie metaal in zwevend stof binnen die iets hoger ligt dan in zwevend stof buiten ($0,6/0,5 = 1,2$).

Tabel 19: Risicoindexen voor kinderen (voor bijstelling) in de verschillende bestemmingstypes*

Verbinding	RI	BSN II	BSN III	BSN IV	BSN V ¹
Hg-anorg. (HgCl ₂)	oraal	0,9998	0,9994	0,998	0,996
	inhalatoir	0,0002	0,0006	0,002	0,004
Hg-org. (CH ₃ HgCl)	oraal	0,9998	0,9995	0,99	0,996
	inhalatoir	0,0002	0,0005	0,01	0,004
Hg ⁰	oraal	0,005	0,003	0,003	0
	inhalatoir	0,995	0,997	0,997	100

1) RI voor volwassenen

Het aandeel van de belangrijkste blootstellingswegen voor de verschillende bestemmingstypes en berekend met de verschillende invoerparameters is weergegeven in de tabellen 20-22.

Tabel 20: Aandeel (%) blootstellingsroutes voor anorganisch kwik (niet-bijgestelde normen).

	II	III	IVd	Vzw
Kind				
Inname groenten	91,0	92,0	0,0	0,0
Ingestie			99,6	0,0
bodemdeeltjes	6,0	8,0		
Inname vlees	0,6	0,00	0,0	0,0
Inname melk	1,2	0,00	0,0	0,0
Inname drinkwater	1,2	0,0	0,0	0,0
Inhalatie		0,04	0,04	0,0
bodemdeeltjes	0,02			
Volwassene				
Inname groenten	96,6	98,5	0,0	0,0
Ingestie			97,7	99,5
bodemdeeltjes	1,3	1,4		
Inname vlees	0,5	0,0	0,0	0,0
Inname melk	0,3	0,0	0,0	0,0

* De risico-indexen vormen een maat voor het naar toxiciteit gewogen aandeel van de orale en inhalatoire blootstellingsroute in de totale risico-index. De risico-indexen voor kinderen worden gerapporteerd omdat zij de gevoeligste groep vormen.

Inname drinkwater	1,2	0,0	0,0	0,0
Inhalatie	0,02	0,05	0,29	0,5
bodemdeeltjes				

Tabel 21: Aandeel (%) blootstellingsroutes voor organisch kwik (niet-bijgestelde normen).

	II	III	IVd	Vzw
Kind				
Inname groenten	96,9	97,3	0,0	0,0
Ingestie			99,96	0,0
bodemdeeltjes	2,0	2,6		
Inname vlees	0,20	0,00	0,0	0,0
Inname melk	0,41	0,00	0,0	0,0
Inname drinkwater	0,4	0,0	0,0	0,0
Inhalatie binnenlucht	0,02	0,04	0,0	0,0
Inhalatie	0,005	0,02	0,04	0,0
bodemdeeltjes				
Volwassene				
Inname groenten	98,9	99,5	0,0	0,0
Ingestie			97,7	99,4
bodemdeeltjes	0,4	0,5		
Inname vlees	0,2	0,0	0,0	0,0
Inname melk	0,1	0,0	0,0	0,0
Inname drinkwater	0,4	0,0	0,0	0,0
Inhalatie	0,006	0,02	0,3	0,5
bodemdeeltjes				
Inhalatie binnenlucht	0,02	0,04	0,0	0,001

Tabel 22: Aandeel (%) blootstellingsroutes voor elementair kwik (niet-bijgestelde normen).

	II	III	IVv	VI
Kind				
Inname groenten	89,0	87,8	0,0	0,0
Ingestie	5,4	7,1	94,9	0,0
bodemdeeltjes				
Inname vlees	0,5	0,0	0,0	0,0
Inname melk	1,1	0,0	0,0	0,0
Inname drinkwater	1,2	0,0	0,0	0,0
Inhalatie binnenlucht	2,6	4,9	4,7	0,0
Inhalatie buitenlucht	0,01	0,02	0,2	0,0
Dermaal contact	0,0	0,0	0,0	0,0
bodemdeeltjes				
Inhalatie	0,01	0,04	0,2	0,0
bodemdeeltjes				
Volwassene				
Inname groenten	94,4	92,6	0,0	0,0
Ingestie	1,2	1,3	78,5	77,9
bodemdeeltjes				
Inname vlees	0,5	0,0	0,0	0,0

Inname melk	0,3	0,0	0,0	0,0
Inname drinkwater	1,1	0,0	0,0	0,0
Inhalatie binnenlucht	2,4	5,9	19,7	20,7
Inhalatie buitenlucht	0,02	0,02	0,9	0,2
Inhalatie bodemdeeltjes	0,02	0,05	0,8	1,2
Dermaal contact bodemdeeltjes	0,0	0,0	0,0	0,0

9.1.3 Invloed van bodemkenmerken op de bodemsaneringsnorm

Omrekening BSN's in functie van bodemkenmerken

In het geval van kwik wordt geen enkele fysico-chemische parameter uitgedrukt in functie van bodemkenmerken. Wel is nagegaan of bij de als organische verbindingen ingevoerde kwikcomponenten het gehalte organisch materiaal een invloed uitoefent. Dit blijkt echter niet zo te zijn. Daaruit volgt dan ook de conclusie dat deze afgeleide BSN's onder alle omstandigheden geldig zijn.

9.2 Grondwater

9.2.1 Achtergrondwaarde

De achtergrondwaarde voor kwik in grondwater bedraagt 0,05 µg/l (Vlarebo). De analyse ter bepaling van Hg in het grondwater dient uitgevoerd te worden volgens de methode beschreven in bijlage 5 van het Vlarebo (integraal vervangen door Art. 26, Vlarebo ter).

9.2.2 Bodemsaneringsnorm

De bodemsaneringsnorm van Hg voor het grondwater is gebaseerd op toxicologische eisen gesteld aan drinkwater (WHO). De BSN bedraagt 1 µg/l en er wordt voorgesteld om deze te behouden. Ter vergelijking: deze norm is identiek aan deze vermeld in de Vlaamse en Europese wetgeving (bijlage 1).

Er wordt geen nieuwe BSN voor het grondwater voorgesteld.

9.3 Vergelijking tussen de huidige bodemsaneringsnormen, dit voorstel en het voorstel voor ecologische bodemsaneringsnormen

In Tabel 23 is een vergelijking gemaakt van de berekeningen in Vlier-Excel, de bestaande normering (Vlarebo) en de ecotoxicologische BSN's (Waegeneers en Smolders, 2002). In bijlage 6 zijn voor verschillende landen de overeenkomstige vigerende bodemsaneringsnormen weergegeven. De Nederlandse LAC-

signaalwaarden zijn terug te vinden in bijlage 7. In bijlage 9 tenslotte wordt een mogelijke bijstelling van de BSN's besproken op basis van niet-toxicologische gronden.

Omdat er momenteel nog geen standaardmethoden beschikbaar zijn voor het onderscheiden van organisch, anorganisch en metallisch kwik wordt meestal totaal Hg gemeten. Vermits Hg in de bodem meestal voorkomt in anorganische vorm geniet de norm voor anorganisch Hg de voorkeur wanneer geen verdere gegevens over de speciatie van Hg in de bodem gekend zijn.

Tabel 23: Vergelijking berekeningen Vlier-Excel, bestaande normering en ecotoxicologische bodemsaneringsnormen bij standaardbodem [mg/kg ds].

Normering	BSN II	BSN III	BSN IV	BSN V
<i>Voorstel Vlier-Excel: Hg-anorg.</i>	0,21spin (2,9)	5,8 (5,5 f)	76,9 d (5,5 f)	522 zw (5,5 f)
<i>Voorstel Vlier-Excel: Hg-org.</i>	0,21spin (0,25)	0,49	16,9 d	126 zw
<i>Voorstel Vlier-Excel: Hg⁰</i>	0,21spin (5,6) (5,5 f)	5,89 (5,5 f)	51,58 v, bil (129,8) (5,5 f)	50,0 l,bil (231,9) (5,5 f)
<i>Voorstel Ecotoxicologische BSN's</i>	4,8 §	4,8 §§	4,8 §§	11 §§§
<i>Bestaande normering</i>	10	15	20	30

BSN x: bodemsaneringsnorm voor bestemmingstype x; tussen haakjes worden de niet-bijgestelde normen vermeld; spin: bijstelling op basis van een kritische overschrijding in bladgewassen (spinazie);f: BSN indien zou worden bijgesteld op basis van fytotoxiciteit;

d, zw, v en l: respectievelijk scenario dagrecreatie (IVd) en zware industrie (Vzw); verblijfsrecreatie (IVv) en lichte industrie (V l);

cursieve waarden: kleiner dan de huidige achtergrondwaarde (nl. 0,55 mg/kg ds).

§: landbouwgebieden; §§: residentiële en parkgebieden; §§§: commerciële en industriële gebieden.

Vergelijking met de vorige evaluatie:

Het verschil in de berekeningswijze:

- o In deze herevaluatie is onderscheid gemaakt tussen de verschillende Hg-species;

- o bestemmingstype II: de berekeningswijze van de transfer naar vee; in het geval van Hg werd voor de overdracht naar vlees en melk in deze herziening gebruik gemaakt van een biotransferfactor;
 - o voor bestemmingstypes II en III werd de directe blootstelling door gewasconsumptie geschat aan de hand van een uitgebreid voedselpakket en het relatieve aandeel van de verschillende gewassen in dit pakket;
 - o correctiefactoren werden toegepast om BCF afgeleid van niet-verontreinigde terreinen toe te kunnen passen op verontreinigde terreinen;
 - o voor bestemmingstype II werd de indirecte blootstelling via gewasopname door vee mee in rekening gebracht via een BCF_{gras} ;
 - o voor bestemmingstypes II en III werd een gecorrigeerde orale achtergrondblootstelling berekend door rekening te houden met gewasconsumptie uit eigen tuin;
 - o Voor methyalkwik werd de orale achtergrondwaarde uitsluitend bepaald op basis van vis- en zeevruchtenconsumptie, waarbij werd verondersteld dat alle Hg aanwezig is als methyalkwik. De inhalatoire achtergrondblootstelling werd verwaarloosbaar (=0) geacht.
 - o Voor het afleiden van een orale TDI voor Hg^0 uit de inhalatoire TDI werd rekening gehouden met een veel geringere absorptie via orale weg (0.01%) in vergelijking met de inhalatoire absorptie (69%).
 - o De orale achtergrondblootstelling van Hg^0 werd gelijk gesteld aan 0.
- Gewijzigde fysico-chemische, biologische en toxicologische parameters:
- o eigenlijk zijn alle fysico-chemische, biologische en toxicologische parameters gewijzigd.

Referenties

- Andersson, A. (1979). Mercury in soils. In: Nriagu, J.O. (Ed.). The biochemistry of Hg in the environment. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, Nederland.
- ATSDR (1999). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Toxicological profile for Mercury. In: ATSDR's Toxicological Profile on CD-ROM, version 4:1, 2001. Chapman and Hall/CRC, Londen, VK.
- Baars, A.J., Theelen, R.M.C., Janssen, P.J.C.M., Hesse, J.M., van Apeldoorn, M.E., Meijerink, M.C.M., Verdam, L. en Zeilmaker, M.J. (2001). Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM rapportnr. 711701025, Bilthoven, Nederland.
- Bakir, F., Damluji, S.F., Amin-Zaki, L., Murthada, M., Khalidi, A., Al-Rawi, N.Y., Tikriti, S., Dhahir, H.I., Clarkson, T.W., Smith, J.C., Doherty, R.A. (1973). Science, 181: 230-241.
- Bierkens, J. (2001). Methodiek voor het afleiden van ecologische bodemnormen in Vlaanderen. VITO, rapportnr. TOX/2001/R/011, Mol, België.
- Bierkens, J. (2002). Richtlijnen voor het uitvoeren van een locatiespecifieke ecologische risico-analyse in Vlaanderen. VITO, rapportnr. TOX/2002/R/010, Mol, België.
- Bockting, G., van den Berg, R. (1992). De accumulatie van sporenelementen in groenten geteeld op verontreinigde bodems - een literatuurstudie. RIVM, rapportnr. 725201009. Bilthoven, Nederland.
- Buchet, J.P., Lauwerys, R., Vandevoorde, A., Pycke, J.M. (1983). Oral daily intake of cadmium, lead, manganese, copper, chromium, mercury, calcium, zinc and arsenic in Belgium: a duplicate meal study. Food Chem. Toxicol., 21(1): 19-24.
- CCRX (1993). Kwik in milieu en voeding in Nederland 1993. Coördinatie-Commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen, Bilthoven, Nederland.
- CEC (1993). Commission of the European Communities. Soil and groundwater research report IV. The fate of mercury in soil. A review of current knowledge. EUR 14666. Office for official publications of the European communities. Luxemburg.
- Cornelis, C., Geuzens, P. (1998). Evaluatie herziening bodemsaneringsnormen zink en koper in grondwater. VITO rapportnr. 1998/DIA/R/166, Mol, België.
- Council of Europe (1994). Lead, cadmium and mercury in food: assessment of dietary intakes and summary of heavy metal limits of foodstuffs. Council of Europe Press, Strasbourg, Frankrijk. In: Baars et al., 2001.
- Crout, N.M.J., N.A. Beresford, J.M. Dawson, J. Soar, R.W. Mayes (2004) The transfer of ⁷³As, ¹⁰⁹Cd and ²⁰³Hg to the milk and tissue of dairy cattle. J. Agric. Sci. 142: 203-212.

- Daenens, P., Tygat, J. (1995). Toxicologie, deel II (cursustekst 1995-1996). K.U.Leuven, Faculteit Farmaceutische Wetenschappen, Leuven, België.
- Davis, B.J., Price, H.C., O'Connor, R.W., Fernando, R., Rowland, A.S., Morgan, D.L. (2001). Mercury vapor and female reproductive toxicity. *Toxicol. Sci.*, 59: 291-296.
- Decloître, F. (1998). La part des différents aliments dans l'exposition au plomb, au cadmium et au mercure en France. *Cah. Nutr. Diét.*, 33 (3): 167-175.
- Dejonckheere W.W., Steurbaut, S. Drieghe, R. Verstraeten, H. Braeckman (1996) Pesticide residue concentrations in the Belgian total diet, 1991-1993. *Journal of AOAC International*, 79(2),520-528.
- DG Health and Consumer Protection (2004) Assessment of dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States. Reports on tasks for scientific cooperation Task 3.2.11.
- De Raeymaecker, B., Cornelis, C., Seuntjens, P. (2005). Transfer van zware metalen naar vee. Eindnota. VITO, Mol, België.
- EC (2001). Ambient air pollution by mercury (Hg) – Position paper. Prepared by the working group on mercury, European Commission.
- <http://europa.eu.int/comm/environment/air/ambient.htm#1>
- EC (2004) Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 december 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal of the European Union* L23/3.
- Effroymsen R.A., B.E. Sample, G.W. Suter II (2004) Bioaccumulation from soil by plants : spiked soils vs. field contamination or background. *Human and Ecological Risk Assessment*, 10, 1117-1127.
- EFSA (2004) Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on request from the commission related to mercury and methylmercury in food. *The EFSA Journal* 34:1-14.
- Ellen, G., Egmond, E., Van Loon, J.W., Sahertian, E.T., Tolsma, K. (1990). Dietary intakes of some essential and non-essential trace elements, nitrate, nitrite and N-nitrosamines, by Dutch adults: estimated via a 24-hour duplicate portion study. *Food Add. Contam* 7, 207-221.
- Environment Daily (30/10/2002). ENDS, Issue 1319.
- <http://www.environmentdaily.com/>
- Environment Daily (07/07/2003). ENDS, Issue 1478.
- <http://www.environmentdaily.com/>
- Hassauer, M., Kalberlach, F., Oltmanns, J., Schneider, K. (1993). Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten. Umweltbundesamt, Berichte 4/93. Erich Schmidt Verlag, Berlin, Duitsland.

- Hempel M., J. Thoeming (1999) Remediation techniques for Hg-contaminated sites. In: Mercury contaminated sites (Ebinghaus et al. Eds.) Springer-Verlag, Berlin, p. 113-130.
- Herigstad, R.R., Whitchair, C.K., Beyer, N., Mickelson, O., Zabik, M.J. (1972). Chronic methylmercury toxicosis in calves. J. Am. Vet. Med. Assoc., 160: 173-182. In: NRC, 2001.
- Holt, D., Webb, M. (1986). The toxicity and teratogenicity of mercuric mercury in the pregnant rat. Arch. Toxicol., 58: 243-248.
- Homma-Takeda, S., Kugenuma, Y., Iwamuro, T., Kumagai, Y., Shimojo, N. (2001). Impairment of spermatogenesis in rats by methylmercury: involvement of stage- and cell- specific germ cell apoptosis. Toxicol., 169: 25-35.
- HSDB (2002). Hazardous Substances Data Bank.
<http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- JECFA (1989). Evaluation of certain food additives and contaminants – Thirty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Technical Report Series, No. 776. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- JECFA (2004) Methylmercury. WHO food additives series 52.
<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v52je22.htm>
- Jonker K.M., Bos H.P.G.M., Petersen J.F.M. (2001). Keuringsdienst van waren oost, afdeling signalisering, sector: laboratorium, Zuthpen, 2001.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1992). Trace elements in soils and plants, 2nd Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, VS.
- Khan, A.T., Atkinson, A., Graham, T.C., Shireen, K.F. (2001). Uptake and distribution of mercury in rats after repeated administration of mercuric chloride. J. Environm.. Sci. Health Part A Toxicol. Hazard. Subst. Environm. Eng., 36: 2039-2045.
- Kloke, A., Sauerbeck, D.R., Vetter, H. (1984). The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: Nriagu, J.A. (Ed.). Changing metal cycles and human health. Dahlem, Konferenzen, Springer-Verlag, Berlin, Duitsland. In: Kabata-Pendias en Pendias, 1992.
- Krabbenhoft, D.P., Babiartz, C.L. (1992). The role of groundwater transport in aquatic mercury cycling. Water Resour. Res., 28(12): 3119-3128. In: ATSDR, 1999.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Housenius, G., Hakansson, L., Iverfeldt, A., Meilli, M., Timm, B. (1991). Mercury in the Swedish environment – recent research on causes, consequences and corrective methods. Water, Air and Soil Pollut., 55: 1-261. In: CCRX, 1993.
- Lindsay, L.W. (1979). Chemical equilibria in soils, Colorado State University, Fort Collins, ISBN 0-471-02704-9.

- Llobet, J.M., G. Falco, C. Casas, A. Teixido, J.L. Domingo (2003) Concentrations of arsenic, cadmium, mercury and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults and seniors of Catalonia, Spain. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 838-842.
- MacIntosh, D.L., Spengler, J.D., Ozkaynak, H., Tsai, L., Ryan, B. (1996). Dietary exposures to selected metals and pesticides. *Environm. Health Persp.*, 104: 202-209.
- Macnicol, R.D., Beckett, P.H. (1985). Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil*, 85: 107-129.
- MAFF, 1999. Joint Food safety and standards group, Food Standards Agency, Food surveillance information sheet, Maff UK – 1997 Totale diet study – aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc, number 191, November 1999.
- Martens, K., Tack, F., Verloo, M., Vanmechelen, L., Groenemans, R., Van Ranst, E. (1994) Inventarisatie van achtergrondwaarden van zware metalen in de Vlaamse bodem in relatie tot bodemeigenschappen. Inventarisatie van transferkarakteristieken voor opname van zware metalen door de plant in relatie tot bodemeigenschappen. Onderzoek in opdracht van OVAM overeenkomstig ref. nr. 940607VD en ref. nr. 940608VD.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Vandell, G.M. (1992). The sources and composition of mercury in Pacific Ocean rain. *J. Atmos. Chem.*, 14: 489-500. In: CCRX, 1993.
- Mattingly, R.R., Felczak, A., Chen, C.C., McCabe, M.J., Rosenspire, A.J. (2001). Low concentrations of inorganic mercury inhibit Ras activation during T cell receptor-mediated signal transduction. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 176: 162-168.
- Min. Econ. Zaken en Min. Soc. Zaken, Volksgezondheid en Leefmilieu (1999). Koninklijk Besluit van 08/02/1999 betreffende natuurlijk mineraal water en bronwater. *B.S.*, 23/04/1999.
- Min. Soc. Zaken, Volksgezondheid en Leefmilieu (2002). Koninklijk Besluit van 14/01/2002 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water dat in voedingsmiddeleninrichtingen verpakt wordt of dat voor de fabricage en/of het in de handel brengen van voedingsmiddelen wordt gebruikt. *B.S.*, 19/03/2002.
- Neathery, M.W., Miller, W.J. (1975). Metabolism and toxicity of cadmium, mercury, and lead in animals: a review. *J. Dairy Sci.*, 58: 1767-1781.
- NRC (1980). National Research Council. Mineral tolerance of domestic animals. National Academy Press, Washington DC, VS.
- NRC (1989). National Research Council. Recommended Dietary Allowances, 10th Ed. Subcommittee on the tenth edition of the RDAs, Food and Nutrition Board, Commission on Life Sciences. National Academy Press, Washington DC, VS.

- NRC (2001). National Research Council. Subcommittee on dairy cattle nutrition, Committee on animal nutrition, Board on agriculture and natural resources. Nutrient requirements of dairy cattle: 7th revised Ed. (2001). National Academy of Science, Washington DC, VS.
- <http://www.nap.edu/books/0309069971/html/>
- Oorts K., Smolders E. (2006) Uitwerken van PAF (potentieel aangetaste fractie) curves voor ecotoxicologische risicoevaluatie voor terrestrische producenten (planten) terrestrische lagere consumenten (invertebraten) en terrestrische hogere consumenten (vertebraten), Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 50p.
- Orisakwe, O.E., Afonne, O.J., Nwobodo, E., Asomugha, L., Dioka, C.E. (2001). Low-dose mercury induces testicular damage protected by zinc in mice. Eur. J. Obstet Gynecol. Reprod. Biol., 95: 92-96.
- OVAM (1996). Basisinformatie voor risico-evaluaties. D/1996/5024/19. OVAM, Mechelen, België.
- OVAM (2004) Besluit van de Vlaamse regering van 5 maart 1996 houdende het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (B.S., 27 maart 1996), gewijzigd bij de besluiten van de Vlaamse regering van 23 april 2004 (B.S., 5 augustus 2004).
- OVAM (2004) Basisinformatie voor risico-evaluaties. Deel 1-H- Werkwijze voor het opstellen van bodemsaneringsnormen. OVAM, Mechelen, België.
- OVAM (2005) Bepaling van risico's door uitloging en beschrijving evolutie van bodemkwaliteit; Deel 1 Opstellen methodiek. OVAM, Mechelen, België.
- OVAM (2005) Bepaling van risico's door uitloging en beschrijving evolutie van bodemkwaliteit; Deel 2 Handleiding uitloging. OVAM, Mechelen, België.
- Park, S.H., Araki, S., Nakata, A., Kim, Y.H., Park, J.A., Tanigawa, T., Yokoyama, K., Sato, H. (2000). Effects of occupational metallic mercury vapour exposure on suppressor-inducer (CD4+CD45RA+) T lymphocytes and CD57+CD16+ natural killer cells. Int. Arch. Occup. Environm. Health., 73: 537-542.
- Queiroz, M.L., Bincoletto, C., Quadros, M.R., De Capitani, E.M. (1999). Presence of micronuclei in lymphocytes of mercury exposed workers. Immunopharmacol. Immunotoxicol., 21: 141-150.
- Raad van de Europese Unie (1998). Richtlijn 98/83/EG van de Raad van 03/11/1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water. PB L 330, 05/12/1998.
- Radostits, O., Blood, D., Cay, C. (1994). Veterinary Medicine, 8th Ed., Bailliere Tindall, Londen, VK. In: NRC, 2001.
- Rahola, T. et al. (1973). Ann. Clin. Res., 5: 214. In: WHO, 1976.
- RAIS (1998). Risk Assessment Information System. Toxicity summary for mercury
- http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/mercury_f_V1.shtml

- Rosenspire, A.J., Bodepudi, S., Mathews, M., McCabe, M.J. Jr. (1998). Low levels of ionic mercury modulate protein tyrosine phosphorylation in lymphocytes. *Int. J. Immunopharmacol.*, 20: 697-707.
- Ruttens, A. (2005). Herziening bodemsaneringsnorm voor zware metalen. Partim B. Invulling van biobeschikbaarheid in functie van bodemeigenschappen in humaan toxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnormen. Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek, België.
- Saleh, Z.A., Brunn, H., Paetzold, R. and Hussein, L. (1998). Nutrients and chemical residues in an Egyptian total mixed diet. *Food Chem.*, 63: 535-541.
- Sandborgh-Englund, G., Elinder, C.G., Johanson, G., Lind, B., Skare, I., Ekstrand, J. (1998). The absorption, blood levels, and excretion of mercury after a single dose of mercury vapor in humans. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 150: 146-153.
- Schewsig D., G. Ilgen, E. Matzner (1999) Mercury and methylmercury in upland and wetland acid forest soils of a watershed in NE-Bavaria, Germany. *Air and soil pollution* 113: 141-154.
- Sciwebserver (2002). Internet-site.
<http://sciwebserver.science.mcmaster.ca/geo/faculty/boyce/4g03/projects/day/>
- Shen, X., Lee, K., Konig, R. (2001). Effects of heavy metal ions on resting and antigen-activated CD4(+) T cells. *Toxicol.*, 169: 67-80.
- Shenker, B.J., Guo, T.L., Shapiro, I.M. (2000). Mercury-induced apoptosis in human lymphoid cells: evidence that the apoptotic pathway is mercurial species dependent. *Environm. Res.*, 8: 89-99.
- Slooff, W. van Beelen, P., Annema, J.A., Janus, J.A. (1995). Integrated criteria document mercury. RIVM, rapportnr. 601014008, Bilthoven, Nederland.
- Smolders, E., Degryse, F., De Brouwere, K., Van Den Brande, K., Cornelis, C., Seuntjens, P. (2000). Bepaling van veldgemeten verdelingsfactoren van zware metalen in Vlaanderen.
- Soleo, L., Vacca, A., Vimercati, L., Bruno, S., Di Loreto, M., Zocchetti, C., Di Stefano, R., Candilio, G., Lasorsa, G., Franco, G., Foa, V. (1997). Minimal immunological effects on workers with prolonged low exposure to inorganic mercury. *Occup. Environm. Med.*, 54: 437-442.
- Strenzke, N., Grabbe, J., Plath, K.E., Rohwer, J., Wolff, H.H., Gibbs, B.F. (2001). Mercuric chloride enhances immunoglobulin E-dependent mediator release from human basophils. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 174: 257-263.
- Tack, F.M.G., T. Vanhaesebroeck, M.G. Verloo, K. Van Rompaey, E. Van Ranst (2005) Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environmental Pollution*, 134 : 173-179

- Test Gezondheid (1999). Zware metalen in onze voeding. Een bordje lood, cadmium, kwik of arseen?. Test Gezondheid, 13: 31-36.
- Tressou, J., A. Crépet, P. Bertail, M.H. Feinberg, J.Ch. Leblanc (2004) Probabilistic exposure assessment to food chemicals based on extreme value theory. Application to heavy metals from fish and sea products. Food and Chemical Toxicology 42: 1349-1358.
- Tsuda, T., Inoue, T., Kojima, M., Aoki, S. (1995). Market basket and duplicate portion estimate of dietary intakes of cadmium, mercury, arsenic, copper, manganese, and zinc by Japanese adults. J. A.O.A.C. Int., 78(6): 1363-1368.
- Urieta, I., Jalon, M., Eguileor, I. (1996). Food surveillance in the Basque Country (Spain). 2. Estimation of the dietary intake of organochlorine pesticides, heavy metals, arsenic, aflatoxin M(1), iron and zinc through the total diet study, 1990/91. Food Add. Contam., 13(1): 29-52.
- US-EPA (1993). Integrated Risk Information System. EPA, Washington, VS.
<http://www.epa.gov/iris/>
- US-EPA (1997a). Integrated Risk Information System (IRIS-databank). Mercury, elemental (laatste update).
<http://www.epa.gov/iris/subst/0370.htm>
- US-EPA (1997b). Integrated Risk Information System (IRIS-databank). Mercuric chloride (laatste update).
<http://www.epa.gov/iris/subst/0692.htm>
- US-EPA (1997c). Integrated Risk Information System (IRIS-databank). Phenylmercuric acetate (laatste update).
<http://www.epa.gov/iris/subst/0089.htm>
- US-EPA (1997d). Mercury Study. Report to Congress. Volume III: Fate and transport of mercury in the environment. Office of air quality planning and standards and Office of research and development. EPA-452/R-97-005.
<http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume3.pdf>
- US-EPA (2001). Integrated Risk Information System (IRIS-databank). Methyl mercury (laatste update).
<http://www.epa.gov/iris/subst/0073.htm>
- van Dokkum, W., de Vos, R.H., Muys, T., Wesstra, J.A. (1989). Minerals and trace elements in total diets in The Netherlands. Brit. J. Nutr., 61: 7-15.
- Vannoort, R.W., Hannah, M.L. and Pickston, L. (1995). 1990/1991 New Zealand Total Diet Study. Part 2: Contaminants Elements. ESR: Health, Wellington.

- Van Orshoven, J., Maes, J., Vereecken, H., Feyen, J., Dudal, R. (1988). A structured database of Belgian soil profile data. *Pedologie*, XXXVIII-2, 191-206, BBV.
- Van Ranst, E., Vanmechelen, L. (1994). Verwerking van bodemeigenschappen in de normering voor bodemsanering. RUG Vakgroep geologie en bodemkunde, Laboratorium voor Bodemkunde, Gent.
- Van Wezel A., W. de Vries, M. Beek (eds.) (2003) Bodemgebruikswaarden voor landbouw, natuur en waterbodem. Technisch wetenschappelijke afleiding van getalswaarden. RIVM, rapportnr. 711701031/2003, Bilthoven, Nederland.
- Veerkamp, W., ten Berge, W. (1994). The concepts of HESP – Human Exposure to Soil Pollutants – version 2.10a – Reference manual. Shell Internationale Petroleum Maatschappij, Den Haag, Nederland.
- Vermeire, T.G., van Apeldoorn, M.E., de Fouw, J.C., Janssen, P.J.C.M. (1991). Voorstel voor de humaattoxilogische onderbouwing van C- (toetsings)waarden. RIVM, rapportnr. 725201005, Bilthoven, Nederland.
- Versluijs C.W., P.F. Otte (2001) Accumulatie van metalen in planten. Een bijdrage aan de technische evaluatie van de interventiewaarden en de locatiespecifieke risicobeoordeling van verontreinigde bodem. RIVM rapport 711701 024/2001, Bilthoven.
- Vimercati, L., Santarelli, L., Pesola, G., Drago, I., Lasorsa, G., Valentino, M., Vacca, A., Soleo, L. (2001). Monocyte-macrophage system and polymorphonuclear leukocytes in workers exposed to low levels of metallic mercury. *Sci. Total. Environm.*, 270: 157-163.
- VI. Ex. (1989). Besluit van de Vlaamse Executieve van 15 maart 1989 houdende vaststelling van een Technische reglementering inzake Drinkwater. B.S., 30/05/1989.
- VI. Parl. (1995). Decreet van 22 februari 1995 betreffende de bodemsanering, wijziging dd. 26/05/1998. B.S., 25/07/1998.
- VI. Reg. (1996). Besluit van de Vlaamse Regering van 05/03/1996 houdende vaststelling van het Vlaams Reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo). B.S., 27/03/1996.
- VI. Reg. (2002a). Besluit van de Vlaamse Regering van 12/10/2001 tot wijziging van het Besluit van de Vlaamse Regering van 05/03/1996 houdende vaststelling van het Vlaams Reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo bis). B.S., 02/02/2002.
- VI. Reg. (2002b). Besluit van de Vlaamse Regering van 14/06/2002 tot wijziging van het Besluit van de Vlaamse Regering van 05/03/1996 houdende vaststelling van het Vlaams Reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo ter). B.S., 07/08/2002.
- VI. Reg. (2003). Besluit van de Vlaamse Regering van 13/12/2002 van de Vlaamse Regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie. B.S., 28/01/2003.

- VMM (2001) Milieu- en natuurrapport Vlaanderen: thema's, MIRA-T 2001, Garant, Leuven, België.
- VMM (2004). Luchtkwaliteit in het Vlaamse Gewest, Jaarverslag immissiemeetnetten, kalenderjaar 2003 en Meteorologisch jaar 2003-2004, VMM, Erembodegem, België.
- Waegeneers, N., Smolders, E. (2002). Herziening bodemsaneringsnormen voor zware metalen in de bodem: ecotoxicologische benadering. K.U.Leuven, Leuven, België.
- WBG (1998). Pollution Prevention and Abatement Handbook: Mercury. World Bank Group.
- Weber, R.F., de Baat, C. (2000). Mannelijke vruchtbaarheid. Mogelijke invloed van beroepshalve blootstelling aan kwik. Ned. Tijdschr. Tandheelkd., 107: 495-498.
- WHO (1976). Environmental Health Criteria, No. 1: Mercury. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (1987). Air quality guidelines for Europe. WHO, Regional Publications, European Series, No. 23. World Health Organization, Kopenhagen, Denemarken.
- WHO (1989). Environmental Health Criteria, No. 86: Mercury – Environmental aspects. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (1990). Environmental Health Criteria, No. 101: Methyl mercury. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (1991). Environmental Health Criteria, No. 118: Inorganic mercury. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality, 2nd Ed. Vol. 1, Recommendations. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (1996). Trace elements in human nutrition and health. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (2000). Air quality guidelines for Europe, 2nd Ed. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. Regional Office for Europe, Kopenhagen, Denemarken.
- Windebank, A.J. (1986). Specific inhibition of myelination by lead in vitro; comparison with arsenic, thallium, and mercury. Exp. Neurol., 94: 203-212.
- Wilhelm, M., Lombeck, I., Kouros, B., Wuthe, J., Ohnesorge, F. (1995). Duplikatstudie zur Aufnahme von einigen Metallen/Metalloiden bei Kindern in Deutschland. Teil I: Arsen und Quecksilber. Zbl. Hyg., 197: 345-356.
- Wu, Z., Turner, D.R., Oliveira, D.B. (2001). IL-4 gene expression up-regulated by mercury in rat mast cells: a role of oxidant stress in IL-4 transcription. Int. Immunol., 13: 297-304.

- Yang, J.M., Jiang, X.Z., Chen, Q.Y., Li, P.J., Zhou, Y.F., Wang, Y.L. (1996). The distribution of HgCl₂ in rat body and its effects on fetus. Biomed. Environm. Sci., 9: 437-442.
- Ysart, G., P. Miller, H. Crews, P. Robb, M. Baxter, C. De L'Argy, S. Lofthouse, C. Sargent, N. Harrison (1999) Dietary exposure estimates of 30 elements from the UK Total diet study. Food additives and Contaminants, 16, 391-403.

In de verschillende rapporten voor individuele metalen wordt enkel bijlage 5 per rapport opgenomen omdat het de specifieke gegevens voor het desbetreffende metaal samenvat. De overige bijlagen, die betrekking hebben op alle metalen, worden in een afzonderlijk rapport opgenomen. Deze bijdragen zijn:

- BIJLAGE 1: WETTELIJKE NORMEN DRINKWATER
- BIJLAGE 2: REGELGEVING VOOR ZWARE METALEN EN ARSEEN IN DE VOEDING
- BIJLAGE 3: REGELGEVING OMTRENT ONGEWENSTE STOFFEN IN DIERVOEDING EN IN TOEVOEGINGSMIDDELEN DAARVAN
- BIJLAGE 4: BEOORDELING DIEETSTUDIES
- BIJLAGE 6: OVERZICHT BUITENLANDSE NORMEN (bodem)
- BIJLAGE 7: LAC-SIGNAALWAARDEN (NEDERLAND)
- BIJLAGE 8: OMREKENINGSFORMULES CONCENTRATIE-EENHEDEN PLANTEN

BIJLAGE 5: INVOERGEGEVENS KWIK

Parameter	Bestaande normering		Huidig voorstel	
Molmassa [g/mol]	$2,006 \cdot 10^2$	-	$2,715 \cdot 10^2$ HgCl ₂ $2,511 \cdot 10^2$ CH ₃ HgCl $2,006 \cdot 10^2$ Hg	-
S [mg/l] [mol/m ³]	- $2,9 \cdot 10^1$ Hg(OH) ₂	CCRX, 1993	66 g/l; 243 mol/m ³ (20°C) HgCl ₂ 5,5 g/l; 21,9 mol/m ³ (25°C) CH ₃ HgCl $49,4 \cdot 10^{-6}$ g/l; $2,46 \cdot 10^{-4}$ mol/m ³ (20°C) Hg	EC, 2001
P [Pa]	$1,6 \cdot 10^{-1(a)}$	CCRX, 1993	0 (20°C) HgCl ₂ 1,76 (25°C) CH ₃ HgCl $1,8 \cdot 10^{-1}$ (20°C) Hg	EC, 2001 ⁽ⁿ⁾
H [Pa.m ³ /mol]	-		0 (20°C) HgCl ₂ $8,03 \cdot 10^{-2}$ (25°C) CH ₃ HgCl 729 (20°C) Hg	EC, 2001 ⁽ⁿ⁾
K _{ow} [-]	nvt		0 HgCl ₂ 2,5 CH ₃ HgCl 4,2 Hg	EC, 2001 ⁽ⁿ⁾
K _{oc} [l/kg]	nvt		Via Kow (CH ₃ HgCl, Hg)	-
K _d [l/kg]	$3,3 \cdot 10^3$	Veerkamp, 1994	5.706 ⁽ⁿ⁾	Smolders et al., 2000
D _{pe} [m ² /d]	nvt		0	
D _{pvc} [m ² /d]	nvt		0	
Diff. coëff.	nvt		VI.-H.	-

Parameter	Bestaande normering		Huidig voorstel	
lucht [m ² /h]				
Diff. coëff. water [m ² /h]	nvt		VI.-H.	-
BCF _{wo} [-]	1,5.10 ⁻²	Bocling en van den Berg, 1992	Zie onder ⁽ⁱ⁾	Ruttens, 2005
BCF _{st} [-]	3.10 ⁻²	Bocling en van den Berg, 1992	Zie onder ⁽ⁱ⁾	Ruttens, 2005
f _{acing} [-]	1,5.10 ^{-1 (b)}	Zie onder	0,15 ^(g)	De Raeymaecker et al., 2005
f _{acinh} [-]	1 ^(b)	Zie onder	1	Standaard
f _{exc} [-]	1	Standaard	1 ^(g)	De Raeymaecker et al., 2005
DAR _{volw} [l/h]	nvt		VI.-H.	-
DAR _{kind} [l/h]	nvt		VI..H.	-
Carc.	3 metallisch en anorg. Hg 2B methylkwik	IARC, 1993	3 metallisch en anorg. Hg 2B methylkwik D metall. Hg C kwikchlor. en methylkwik	IARC, 1993 US-EPA, 1997a,b,c
GW _{oraal} [mg/kg.d]	4,7.10 ^{-4 (c)}	WHO, 1989	3.10 ⁻⁴ HgCl ₂ 1.10 ^{-4 (j)} CH ₃ HgCl	US-EPA, 1997b EC, 2001; US-EPA, 1997a,b,c afgeleid van
GW _{inhal.} [mg/kg.d]	4,7.10 ^{-4 (c)}	Idem TDI _{oraal}	1,0.10 ^{-1 (k)} Hg 3.10 ⁻⁴ HgCl ₂ 1.10 ⁻⁴ CH ₃ HgCl 1,4.10 ⁻⁵ Hg	TDI _{inh} (Hg) Idem TDI _{or} (HgCl ₂) Idem TDI _{or} (CH ₃ HgCl) EC, 2001
GW _{lucht} [g/m ³]	1.10 ^{-6 (c)}	WHO, 1987	1,05.10 ⁻⁶ HgCl ₂ 3,5.10 ⁻³ CH ₃ HgCl 5.10 ^{-8 (k)} Hg	Uit TDI _{inh} (HgCl ₂) Uit TDI _{inh} (CH ₃ HgCl) EC, 2001
GW _{drw} [g/m ³]	1.10 ^{-3 (d)}	VI. Ex., 1989	1.10 ^{-3 (l)}	Raad van Europa, 1998; VI. Reg., 2003; WHO, 1993
GW _{plant} [mg/kg vs]	0,02-0,03 ^(e)	K.B. 02/12/1991	0,09-0,27 ^(m)	K.B. 02/12/1991
GW _{vlees} [mg/kg vs]	0,05 ^(e)	K.B. 02/12/1991	0,05 ^(m)	K.B. 02/12/1991
AB _{oraal} [mg/kg.d]	0 ^(f)	Zie onder	Type II: 3,55.10 ^{-5 (o)} Type III: 4,19.10 ^{-5 (o)} Type IV en V: 4,3.10 ⁻⁵	CCRX, 1993; Council of Europe, 1994; MAFF, 1999
AB _{inhal.} [mg/kg.d]	0 ^(f)	Zie onder	6,4.10 ⁻⁷	VMM, 2001

GW_{oraal, inhal., lucht}: uitgedrukt als TDI_{oraal}, TDI_{inhal.} en TCL voor niet-carcinogene effecten of als (AD)_{or, 1/10⁵}, (AD)_{inh, 1/10⁵} en (ACL)_{1/10⁵} voor carcinogene effecten; AB: achtergrondblootstelling. VI.-H.: Berekend volgens formularium Vlier-Humaan

- (a): De opgegeven waarde voor de dampdruk van kwik is deze van metallisch kwik. De dampdruk van methylkwik bedraagt 1,13 Pa.
- (b): Anorganisch kwik concentreert vooral in de nieren en in de lever. De absorptie van kwik via orale weg zou bij de mens 100% bedragen (Hassauer et al., 1993). Dieren absorberen minder dan 1 à 2%, behalve jonge dieren, waarbij de absorptie 30 tot 40% bedraagt (Slooff et al., 1995). De fractie via melk in type II (landbouwgebied) wordt gelijkgesteld aan nul. Aanvankelijk was de fractie via vlees bij type II gelijkgesteld aan 0,05 i.p.v. standaard 0,5. Het verbruik van orgaanvlees bedraagt immers slechts een fractie van het totaalverbruik van vlees. Omdat orgaanvlees echter sterk concentreert, werd de fractie via vlees bij type II weer gelijkgesteld aan 0,5 en werd gebruik gemaakt van de absorptiefactoren uit de literatuur (gemiddelde van volwassen en jonge dieren). Op deze wijze bekomt men een iets hogere blootstelling via vlees dan met de aanvankelijke aannames voor de berekening van de bodemsaneringsnormen.
- (c): De volgende toxicologische data werden verzameld:
- | | |
|-------------------------|---|
| JECFA (1989): | PTWI: $1,6 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.w (methylkwik); |
| | PTWI: $7 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.w (totaal kwik); |
| WHO (1987): | TCL: $1 \cdot 10^{-6}$ g/m ³ (alle vormen); |
| US-EPA (1993): | RfD: $3 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.d (anorganisch kwik); |
| | RfC: $0,3 \cdot 10^{-6}$ g/m ³ (anorganisch kwik); |
| Vermeire et al. (1991): | TDI: $6,1 \cdot 10^{-3}$ mg/kg.d |
| | TDI: $4 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.d (methylkwik). |
- (d): Bij de drinkwaterrichtlijnen gebruikt de WHO vanuit een conservatief standpunt de TDI voor methylkwik. Bij de risico-evaluatie wordt deze waarde eveneens overgenomen.
- (e): Productnormen overeenkomstig het Koninklijk Besluit van 02/12/1991 tot vaststelling van de maximale gehalten van een aantal zware metalen in voedingsmiddelen (B.S., 21/02/1992): aardappelen: 0,02 mg/kg vg; granen (inclusief sojabonen), koolsoorten, peulvruchten, bladgroenten, wortelgewassen, vruchtgroenten, knol- en bolgewassen: 0,03 mg/kg vg. Voor zowel spier- als orgaanvlees geldt een productnorm van 0,05 mg/kg vg. Melk mag maximaal 0,01 mg Hg/kg vg bevatten.
- (f): De achtergrondblootstelling aan kwik bedraagt:
- gemiddeld 13,5 µg/d (geo. Gemidd. 5 µg/d), op basis van een 'duplicaat maaltijd'-studie (Buchet et al., 1983);
gemiddeld 0,5 µg/d op basis van een 'market basket'-studie (van Dokkum et al., 1986);

mediaan $<0,2 \mu\text{g/d}$ op basis van een 'duplicaat maaltijd'-studie (CCR, 1993);
gemiddeld $0,98 \mu\text{g/d}$ op basis van een 'totaal dieet'-studie (CCR, 1993);
 $5 \mu\text{g/d}$ op basis van analyse van afzonderlijke levensmiddelen (Beernaert et al., 1990).

De kwikblootstelling is voor 30% afkomstig van het gebruik van groenten, voor 5% van het verbruik van vlees en voor 1,7% van het verbruik van melk. Uitgaande van een orale achtergrondblootstelling van $5 \mu\text{g/d}$ en rekening houdend met de fracties eigen verbruikte groenten, vlees en melk, worden de getallen uit de tabel verkregen. De achtergrondblootstelling via inhalatoire weg is verwaarloosbaar.

- ^(g): Voor de berekening van de transfer van kwik naar vee worden volgende aanbevelingen gegeven (De Raeymaecker et al., 2005). Voor de berekening van de overdracht naar vlees (spierweefsel) wordt een BTF gehanteerd van $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ d/kg}$ vg (Crout et al., 2004). Bij de vorige evaluatie is de transfer naar melk verwaarloosbaar geacht. Momenteel wordt aanbevolen om de overdracht toch te berekenen m.b.v. een biotransferfactor (en niet met Vlier-Humaan; de biotransferfactor bedraagt $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ d/l}$; Crout et al., 2004).
- ^(h): Als K_d werd 5.706 l/kg gekozen. Dit is de mediaan van 4 observaties. Er kon geen relatie worden afgeleid voor de Vlaamse bodem wegens de beperkte dataset.
- ⁽ⁱ⁾: De BCF gebruikt in de berekeningen werden bepaald door Ruttens (2005) (zie §5.4). Voor de berekeningen van de directe blootstelling aan Hg via gewasconsumptie werd gerekend met een uitgebreid voedselpakket en het relatief aandeel van de verschillende gewassen in de dagelijkse gewasconsumptie.

Het relatief aandeel van verschillende gewassen in het voedselpakket werd bepaald aan de hand van gegevens van Dejonckheere et al (1996) ivm de gemiddelde gewasconsumptie voor België. Voor de conversie van de data op basis van versgewicht naar droge stof werd gebruik gemaakt van een gemiddeld vochtgehalte per gewas afkomstig uit verschillende studies (Versluijs en Otte, 2001; Bockting en van de Berg, 1992, U. Hasselt databank).

De BCF's voor gewassen waarvan geen gegevens beschikbaar zijn uit de studie van Ruttens (2005) werden geschat op basis van expertoordeel (U. Hasselt) en een beperkte vergelijking met beschikbare literatuurgegevens waarin de metaalopname voor verschillende consumptiegewassen werd bestudeerd (Fytianos et al., 2001; Versluijs en Otte, 2001; van Wezel et al., 2003). De gebruikte gelijkstellingsregels en de BCF waarden voor Hg staan beschreven onder § 5.4.

Op basis van berekende en geschatte BCF's en het relatief aandeel van elk gewas in het voedselpakket werden twee "gewogen" BCF afgeleid, nl. één voor wortelgewassen en één voor bladgewassen. Conform het formulier Vlier-Humaan worden beide gewogen BCF's uiteindelijk gebruikt voor de berekeningen van de BSN's.

Omdat de BCF's uit de literatuur echter werden afgeleid op basis van gegevens voor niet-aangerijkte gronden, vormen ze mogelijk een overschatting voor de BCF voor aangerijkte gronden. Daarom werd, in onderling overleg U. Hasselt/VITO, afgesproken de gewogen BCF te behouden in het concentratiegebied $< 4 \times$ Vlarebo achtergrondwaarde en voor metaal

concentraties > 4x de gewogen BCF te delen met een metaalspecifieke correctiefactor.

Concreet voor Hg betekent dit dat de gerapporteerde BCF voor wortelgewassen (Ruttens, 2005) gecorrigeerd werden met een factor 3,14 en met een factor 2,7 voor bladgewassen voor Hg gehalten in de bodem > 4x AW.

Bovengeschetste werkwijze wordt meer uitvoerig besproken in een afzonderlijk hoofdstuk, toegevoegd aan het rapport van Ruttens (2005).

Voedergewassen

Voor Hg zijn geen gegevens voorhanden in Ruttens (2005). Voor de berekeningen in dit rapport werd daarom een BCF van 0,12 voor grassen gebruikt voor de berekeningen van de indirecte blootstelling via de consumptie van voedergewassen door vee. Deze waarde is het gemiddelde van 3 bioaccumulatiefactoren voor gras op respectievelijk zand, klei en veengronden uit de studie van van Wezel et al. (2003).

- ^(j): De EU treedt de orale RfD van US-EPA voor methylkwik (RfD: 0,1 µg/kg dag) voorlopig bij als zijnde geschikt voor de Europese bevolking aangezien (i) het ontwikkelend brein als het meest gevoelige doelorgaan wordt beschouwd, (ii) de RfD van US-EPA een dosis betreft waarbij geen nadelige effecten zouden optreden, (iii) deze waarde door de US National Research Council recent (2000) opnieuw geëvalueerd werd en als voldoende onderbouwd werd beschouwd. Toch vraagt EFSA (2004) verder specifiek onderzoek naar blootstelling van vrouwen in de leeftijdperiode waarin de meeste kinderen worden geboren. De belangrijkste reden hiervoor zijn de resultaten van de recente studie SCOOP 3.2.11 "Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States" (DG Health and Consumer Protection, 2004)(zie §5.6.1). Uit deze resultaten blijkt dat hoewel de inname van Hg sterk kan verschillen van lidstaat tot lidstaat de gemiddelde gemiddelde inname in een aantal lidstaten 0,1 g/kg dag overschrijdt. Een probabiliteitsanalyse op franse consumptiedata toont bovendien aan dat kinderen meer kans hebben de PTWI te overschrijden dan volwassenen (Tressou et al., 2004).
- ^(k): afgeleid De orale TDI voor elementair Hg werd afgeleid uit de inhalatoire TDI rekening houdende met een veel lagere orale absorptie van Hg⁰ (0,01%) ivm de inhalatoire absorptie (69%).

$$TDI_{inh}^{abs} = TDI_{inh} \cdot ABS_{inh} = 1,4 \cdot 10^{-5} \times 0,69 = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ mg / kg.d}$$

$$TDI_{oraal}^{extrapol} = \frac{TDI_{inh}^{abs}}{ABS_{oraal}} = \frac{9,7 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 0,1 \text{ mg / kg.d}$$

- ^(l): De kritische drinkwaterconcentratie van $1 \cdot 10^{-3}$ mg/l is zowel terug te vinden in wettelijke bepalingen (VI. Reg., 2003; Richtlijn 98/83/EG) als in de WHO-drinkwaterrichtlijnen (1993).
- ^(m): Voor de wettelijke bepalingen omtrent het maximaal toegelaten gehalte aan Hg in voedingsmiddelen wordt verwezen naar het K.B van 02/12/1991. Voor de meeste groenten (uitgezonderd champignons) geldt de eis van 0,02-0,03 mg/kg vg. Voor vlees en orgaanvlees geldt een maximumgehalte van 0,05 mg/kg vg;

voor zuivel is dit 0,01 mg/l. Voor diervoeder (vee) kan een maximumgehalte van 0,1 mg/kg voedermiddel herleid tot een vochtgehalte van 12% worden afgeleid (Europese Richtlijnen 1999/29/EEG, 2002/32/EG; M.B. van 12/02/1999). Dit komt overeen met een concentratie van 0,11 mg/kg ds of (afgerond) 0,02 mg/kg vg.

Fytotoxiciteit treedt op bij 1-3 mg/kg ds (Kabata-Pendias en Pendias, 1992). Op basis van een gemiddeld droge stofgehalte van 0,09 voor de verschillende consumptiegewassen in het voedselpakket bekomt men grenswaarden voor fytotoxiciteit op vers gewicht van 0,09-0,27 mg/kg vg (cfr. bijlage 8). Een oogstverlies van 10% is te relateren aan 1-8 mg kwik/kg ds in de plant (Macnicol en Beckett, 1985). Op basis van een studie van Kloke et al. (1984) wordt door Kabata-Pendias en Pendias (1992) 0,5-1 mg/kg ds (plant) als grens gesteld voor effecten op de plantengroei bij gevoelige soorten.

Ter vergelijking: bij de vorige evaluatie is rekening gehouden met volgende aspecten:

- toegelaten concentratie in groenten: 0,03 mg/kg vg (plant)
BCF: 0,03 (10% ds) 10 mg/kg (bodem)
- toxische effecten in de plant: 1-3 mg/kg ds (plant)
BCF: 0,03 30-100 mg/kg (bodem)
- bijstellingen: type II 10 mg/kg (groenten)
type III 15 mg/kg (sociaal)
type IV 65 mg/kg (plant) 20 mg/kg (sociaal)
type V 100 mg/kg (plant)

⁽ⁿ⁾: Voor anorganisch Hg (HgCl_2) werd P, H, K_{ow} en K_{oc} op 0 gezet. EC (2001) vermeldt de volgende waarden: P: $8,99 \cdot 10^{-1}$ Pa (20°C); H: $3,69 \cdot 10^{-5}$ Pa.m³/mol (20°C); K_{ow} : 0,5.

^(o): De additionele consumptie van groenten, vlees en melk in het standaardscenario van Vlier-Humaan voor bestemmingstype II (bovenop de gemiddelde achtergrondblootstelling) maakt de blootstellingsberekeningen mogelijk te conservatief. Een analoge redenering geldt voor de blootstellingsberekeningen voor bestemmingstype III. Hier wordt bovenop de orale achtergrondblootstelling (afgeleid uit literatuurgegevens zoals hierboven) nog een additionele hoeveelheid (gecontamineerde) groenten bijgeteld.

Zonder het standaardformularium te veranderen kan een mogelijke correctie uitgevoerd worden door een aangepaste (i.e. gereduceerde) achtergrondblootstelling in te voeren. Voor bestemmingstype II en III wordt de gecorrigeerde orale achtergrondblootstelling als volgt berekend: type II: [totale dagelijkse Hg-inname - 50%(groenten en fruit) - 50%(vlees en vleesproducten) - 100%(zuivel)]/70 en type III: [totale dagelijkse Hg-inname - 25%(groenten en fruit)]/70. Voor het aandeel van de verschillende voedingsproducten in de dagelijks voedselbesteding werd gebruik gemaakt van de gegevens van Ysart et al. (1999) vermeld in

Tabel 11.

Uitgaande van een orale achtergrondblootstelling voor totaal kwik van $3,0 \mu\text{g/d}$ (corresponderend met een dagelijkse opname van $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$) en rekening houdend met de data m.b.t. het verbruik van zelfgekweekte groenten, vlees en melk wordt de achtergrondblootstelling voor bestemmingstype II teruggebracht op $3,55 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$. Voor bestemmingstype III wordt de achtergrondblootstelling op $4,19 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$ gebracht, rekening houdend met de data m.b.t. het verbruik van zelfgeteelde groenten.

Voor beide bestemmingstypes zijn de berekeningen voor Hg uitgevoerd met deze afwijkende invoergegevens. De aanpassing van de ingevoerde achtergrondblootstelling heeft logischerwijze een verhoging van de niet-bijgestelde BSN tot gevolg.

Om rekening te houden met blootstelling aan methylkwik, de meest toxische vorm, werd bij de berekening van de normen een verschillend scenario gehanteerd voor methylkwik waarbij de orale achtergrondblootstelling werd gelijkgesteld aan de inname van Hg door consumptie van vis en zeevruchten ($3,79 \cdot 10^{-5} \text{ mg/kg.d}$). De inhalatoire achtergrondblootstelling voor methylkwik werd in dit scenario verwaarloosbaar (=0) verondersteld.

De orale achtergrondblootstelling voor elementair Hg wordt op 0 gesteld.