

Voorstel voor herziening bodemsaneringsnormen voor zink

SAMEN MAKEN WE
MORGEN MOOIER



Voorstel voor herziening bodemsaneringsnormen voor zink

Documentbeschrijving



1. *Titel publicatie*

Voorstel voor herziening bodemsaneringsnormen voor zink

2. *Verantwoordelijke uitgever*

Danny Wille, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Aantal blz.*

68

4. *Wettelijk depot nummer*

5. *Aantal tabellen en figuren*

16 tabellen; 1 figuur

6. *Publicatiereeks*

Achtergronddocument bodembeheer

7. *Datum publicatie*

Februari 2010

8. *Trefwoorden*

bodemverontreiniging, risico-evaluatie, bodemsaneringsnormen, zink

9. *Samenvatting*

Dit document beschrijft de herziening van de bodemsaneringsnormen voor zink voor bodem en grondwater. Het rapport bevat de relevante wetenschappelijke informatie: de fysico-chemische eigenschappen van zink, het gedrag van zink in de bodem, en de (humane) toxicologie. De bronnen van verontreinigingen door zink 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, kwik, lood, nikkel 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
Berekening van de kritische bodemconcentraties voor fytotoxiciteit voor Cu en Zn in functie van de bodemeigenschappen, op basis van PAF curves

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

INHOUDSTABEL

Samenvatting.....	4
Lijst van afkortingen.....	7
1 Inleiding.....	11
1.1 Algemeen.....	11
1.2 Herziening van de normering van de Vlarebo-metalen.....	11
1.2.1 Inleiding.....	11
1.2.2 Ecotoxicologische onderbouwing van de BSN's voor Vlarebo-metalen	12
1.2.3 Invulling van de variatie in biobeschikbaarheid in functie van bodemeigenschappen en de invloed ervan op de humaantoxicologisch onderbouwde BSN's.....	12
1.2.4 Integratie van de ecotoxicologisch onderbouwde en humaantoxicologisch onderbouwde BSN's.....	13
2 Bronnen van zink	14
2.1 Natuurlijke bronnen.....	14
2.2 Antropogene bronnen.....	14
2.2.1 Productie.....	14
2.2.2 Gebruik.....	15
2.2.3 Emissie.....	15
3 Fysico-chemische eigenschappen van zink.....	16
4 Voorkomen in het milieu en humane blootstelling	18
4.1 Lucht.....	18
4.1.1 Buitenlucht.....	18
4.1.2 Binnenlucht.....	19
4.2 Bodem.....	20
4.3 Water.....	21
4.3.1 Oppervlaktewater.....	21
4.3.2 Grondwater.....	22
4.3.3 Drinkwater.....	22
4.4 Planten.....	22
4.5 Voeding.....	24
4.6 Humane achtergrondblootstelling.....	25
4.6.1 Orale achtergrondblootstelling.....	25
4.6.2 Gecorrigeerde orale achtergrondblootstelling.....	29
4.6.3 Inhalatoire achtergrondblootstelling.....	30
4.6.4 Totale humane achtergrondblootstelling.....	30
5 Gedrag in de bodem.....	31
6 Ecotoxicologie.....	34
7 Toxicologie.....	35
7.1 Essentialiteit.....	35
7.1.1 Mens.....	35
7.1.2 Vee.....	36
7.2 Toxicokinetiek (Miller et al., 2000).....	37
7.2.1 Absorptie.....	37

7.2.2	Distributie.....	38
7.2.3	Metabolisme.....	38
7.2.4	Eliminatie.....	38
7.3	Effecten op proefdieren en <i>in vitro</i>	39
7.3.1	Acute toxiciteit.....	39
7.3.2	Korte termijn blootstelling.....	39
7.3.3	Lange termijn blootstelling.....	39
7.3.4	Reproductieve toxiciteit, embryotoxiciteit en teratogeniteit.....	39
7.3.5	Mutageniciteit.....	39
7.3.6	Carcinogeniciteit.....	40
7.4	Effecten op mensen.....	40
7.4.1	Acute toxiciteit.....	40
7.4.2	Reproductieve toxiciteit, embryotoxiciteit en teratogeniteit.....	40
7.4.3	Genotoxiciteit, mutageniciteit.....	40
7.4.4	Carcinogeniteit.....	40
7.4.5	Immunotoxiciteit.....	41
7.4.6	Toxicologische grenswaarden.....	41
8	Geur- en smaakdrempels.....	46
9	Berekening van de normen voor bodem en grondwater	47
9.1	Bodem.....	47
9.1.1	Achtergrondwaarden.....	47
9.1.2	Bodemsaneringsnormen op basis van fytotoxiciteit.....	47
9.1.3	Humaan toxicologische bodemsaneringsnormen.....	49
9.1.4	Invloed van bodemkenmerken op de bodemsaneringsnorm.....	52
9.2	Grondwater.....	53
9.2.1	Achtergrondwaarde.....	53
9.2.2	Bodemsaneringsnorm.....	53
9.3	Vergelijking tussen de huidige bodemsaneringsnormen, dit voorstel en het voorstel voor ecologische bodemsaneringsnormen	54
	Referenties.....	56
	BIJLAGE 5: INVOERGEGEVENS ZINK.....	64

Samenvatting

Voorliggend rapport werkt een voorstel uit tot herziening van de bodemsaneringsnormen (BSN's) voor zink. 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 zink 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.

Zink combineert een relatief geringe humane toxiciteit, met een relatief hoge fytotoxiciteit. Daarom werd geopteerd de BSN's te baseren op het meest gevoelige eindpunt, nl. fytotoxiciteit. De humaan toxicologische normen werden toch berekend en worden eveneens in dit rapport gerapporteerd.

De berekeningen van de potentiële aangetaste fractie (PAF), d.i. het percentage planten dat mogelijk schade ondervindt voor een gegeven Zn-concentratie in de bodem, werden onafhankelijk van deze studie uitgevoerd door de KUL (Oorts en Smolders, 2006 b).

Wanneer BSN's worden bepaald op basis van fytotoxiciteitsgegevens en de hieruit afgeleide potentiële aangetaste fractie (PAF) bekomt men Zn-gehalten in een standaardbodem van 101, 183 en 333 mg/kg ds voor een beschermingsniveau van respectievelijk 90, 75 en 50 % van alle plantensoorten (Oorts en Smolders, 2006 b). De kritische bodemconcentratie voor fytotoxiciteit is afhankelijk van de actuele kationenuitwisselingscapaciteit van de bodem¹. Daarom werden de PAF curves berekend voor een reeks CEC waarden en regressiemodellen bepaald. De aldus bekomen regressievergelijkingen zijn (CEC is uitgedrukt in cmol_e/kg):

$$10\% \text{ effect: } Zn(mg / kg) = 9.0 * [CEC]^{1.13}$$

¹ Actuele CEC, = CEC bij de pH van de bodem

25% effect: $Zn(mg / kg) = 16.3 * [CEC]^{1.13}$

50% effect: $Zn(mg / kg) = 29.6 * [CEC]^{1.13}$

De normen voor zink zijn functie van de CEC van een bodem. De CEC wordt niet courant gemeten, maar kan berekend worden uit de pH-KCl en het klei- en organische stofgehalte. Dit leidt tot volgende vergelijkingen:

10% effect:

$$Zn(mg / kg) = 9,0 * \left[(38,8 + 3,5 * pH - KCl) * \frac{\%klei}{100} + (22,1 + 23,5 * pH - KCl) * \frac{\%Org.stof}{100} \right]^{1,13}$$

25% effect:

$$Zn(mg / kg) = 16,471 * \left[(38,8 + 3,5 * pH - KCl) * \frac{\%klei}{100} + (22,1 + 23,5 * pH - KCl) * \frac{\%Org.stof}{100} \right]^{1,13}$$

50% effect:

$$Zn(mg / kg) = 29,973 * \left[(38,8 + 3,5 * pH - KCl) * \frac{\%klei}{100} + (22,1 + 23,5 * pH - KCl) * \frac{\%Org.stof}{100} \right]^{1,13}$$

De pH-KCl voor een standaardbodem bedraagt 5.

Deze regressievergelijkingen worden verder toegelicht in het rapport. Voor een volledige beschrijving van de gevolgde methode wordt verwezen naar Oorts en Smolders (2006 b).

Bij de berekening van de humaan toxicologische BSN's in Vlier-Excel werd aangenomen dat zink niet-carcinogeen is. Tabel 1 geeft een overzicht van de achtergrondblootstelling en de toxicologische grenswaarden die werden gebruikt in de berekeningen. Een volledig overzicht van alle parameters die werden ingevoerd bij de blootstellingsberekeningen staan vermeld in bijlage 5.

Een vergelijking van de herziene BSN's op basis van humane toxiciteitsgegevens en op basis van fytotoxiciteitsgegevens met de huidige normen en de ecologische richtwaarden staat vermeld in Tabel 2.

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

Zn		Referentie
TDI oraal	$5,0 \cdot 10^{-1}$ mg/kg.dag	Baars et al., 2001 (RIVM)
TDI inhalatoir	$5,0 \cdot 10^{-1}$ mg/kg.dag	idem als TDI _{oraal}
TCL	$1,75 \cdot 10^{-3}$ g/m ³	Afgeleid uit TDI inhalatoir
Inhalatoire achtergrondblootstelling	$13,9 \cdot 10^{-6}$ mg/kg.dag	VMM, 2004
Achtergrondblootstelling voeding	$9,1 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.dag (type II) $15,4 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.dag (type III) $15,7 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.dag (type IV en V)	Deelstra et al., 1996

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 d	BSN V zw
Voorstel BSN	1428	2697	101949	691837
Fytotox. richtwaarde	101*	183*	333*	333*
Voorstel ecotox. richtwaarde	148 [§]	148 ^{§§}	148 ^{§§}	276 ^{§§§}
Huidige BSN (Vlarebo)	600	1.000	1.000	3.000

BSN (x): bodemsaneringsnorm voor bestemmingstype x; d: scenario dagrecreatie (IV); zw: scenario zware industrie (V);

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

* Zn gehalten voor beschermingsniveaus van 90, 75 en 50%

De BSN voor grondwater (500 g/l) is niet herzien.

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

Lijst van afkortingen

(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].
AROI	Acceptable range of oral intake.
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.
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.
CAS	Chemical Abstracts Service.
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment.
CEC	Commission of the European Communities of kationuitwisselingscapaciteit [cmol/kg ds].
CRIP	Cysteine-rich intestinal protein.
EC	European Commission.
EDTA	Ethyleendiaminetetra-azijnzuur.
EPA	Environmental Protection Agency.
ESOD	Erythrocyt koper-zink superoxide dismutase.
EU-SCF	EU, Scientific Committee on Food.
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 [-].
HDL	High Density Lipoprotein.
HESP	Human exposure tot soil pollutants.
HGR	Hoge Gezondheidsraad.
HSDB	Hazardous Substance Data Bank.
IAEA	International Atomic Energy Agency.
IARC	International Agency for Research on Cancer.
ID	Index Dose
i.p.	Intraperitoneaal (binnen het buikvlies).
IPCS	International Program on Chemical Safety.

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 termijn doelstelling.
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.
LOEC	Lowest observed effect concentration.
LOAEL	Lowest observed adverse effect level.
LOEL	Lowest observed effect level.
LTD	Lange termijn doelstelling.
LTI	Lowest threshold intake; de behoefte die overeenkomt met de gemiddelde behoefte min 2x de standaardafwijking; indien de opname kleiner is dan de LTI zal waarschijnlijk heel de populatie effecten ondervinden op het metabolisme.
lw	Lichaamsgewicht.
MAFF	Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (VK).
MF	Modifying factor.

MLTD	Middellange termijn doelstelling.
MRL	Minimal Risk Level.
NEHF	National Environmental Health Monograph.
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).
NUBEL	Nutriënten België.
OVAM	Openbare afvalstoffenmaatschappij voor het Vlaamse gewest.
PB L	Publicatieblad van de Europese Unie, wetgeving.
PRI	Population reference intake; de behoefte die overeenkomt met de gemiddelde behoefte plus 2x de standaardafwijking; op deze manier wordt 97,5% van de gezonde bevolking in rekening gebracht.
PTDI	Provisoir toelaatbare dagelijkse inname.
PTWI	Provisoir toelaatbare wekelijkse inname.
Q	Dagelijkse waterinname [l/d].
RAIS	Risk assessment information system.
RDA	Recommended daily allowance; in feite de gemiddelde behoefte vermeerderd met 2x de standaardafwijking en vertegenwoordigd het 97,5 ^{ste} percentiel van de nutriëntbehoefte van een gezonde populatie.
RF	Reductiefactor t.o.v. TDI.
RfC	Reference concentration; gelijk aan de TCL [g/m ³]
RfD	Reference dose; gelijk aan de TDI [mg/kg/d].
RI	Risico-index.
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Nederland).
s.c.	Subcutaan (onderhuids).
TCB	Technische Commissie Bodembescherming.
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].
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.
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 zink 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).

Tijdens het overleg met de stuurgroep werd besloten dat de met deze methode afgeleide getallen niet gebruikt zullen worden in het geïntegreerde voorstel voor normering van Zn. Er werd beslist om uitsluitend naar fytotoxiciteit te kijken, maar deze voor zover mogelijk objectief te onderbouwen. Daartoe werden potentieel aangetaste fracties (PAF) berekend op basis van fytotoxiciteitsgegevens (Oorts en Smolders, 2006 a en b). Ze vormen een maat voor het percentage planten dat bij een gegeven metaalgehalte in de bodem potentiëel schade ondervindt.

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 voedergewassen.

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 voedselpakket¹ 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.

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 zink 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.

¹ Alle gewassen waarvoor in de literatuur voldoende gegevens beschikbaar waren ivm consumptie, vochtgehalte etc. werden opgenomen in het voedselpakket.

2 Bronnen van zink

2.1 Natuurlijke bronnen

Zink (Zn) is een veel voorkomend element in de natuur. Het wordt enkel in gebonden vormen gevonden, hoofdzakelijk met zwavel (sfaleriet, ZnS en wurtziet), koolstof (smithsoniet, ZnCO_3) en silicium (hemimorphiet, $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Cleven et al, 1993; IPCS, 2001). De concentratie in de aardkorst bedraagt 10-300 mg/kg of 0,02% (Cleven et al, 1993; IPCS, 2002). Zn^{2+} kan complexen vormen met een aantal anorganische liganden zoals sulfide, hydroxide, HCO_3^- en NH_3 en een aantal organische liganden zoals oxaalzuur en EDTA, humus- en fulvuszuren (Cleven et al, 1993; NEHF, 1997). Sfaleriet is het meest voorkomende zinkerts en is tevens het belangrijkste erts voor de zinkproductie.

Wereldwijde emissies zijn meestal te wijten aan opwaaiend stof, vulkaanemissies en bosbranden (ATSDR, 1994). Nriagu (1989) schatte de totale jaarlijkse emissie van zink naar de lucht van natuurlijke bronnen op 45.000 ton/jaar.

2.2 Antropogene bronnen

2.2.1 Productie

De hoofdbron van zink voor de zinkindustrie is sfaleriet. Dit erts bevat meestal tussen de 4-8% Zn. Omdat dit te laag is voor de metaalproductie wordt het reeds in de mijn door middel van vermalen en flotatie geconcentreerd tot 50-60% (ATSDR, 1994; Cleven et al, 1993). Deze concentraten vormen dan de grondstoffen voor de zinkproductie. De meest voorkomende onzuiverheden in zinkertsen zijn ijzer (1-14%), cadmium (0,1-0,6%) en lood (0,1-2%).

Zinkmetallurgie is gebaseerd op twee processen: extractie van de ertsen door middel van een droog (thermisch of pyrometallurgisch) en een nat (elektrolytisch of hydrometallurgisch) proces. Zinkoxide, bekomen door het roosten van zinksulfide is de grondstof voor beide processen. Het elektrolytische proces is het meest gangbare. Het zinkoxide en het zinkferriet worden in een verdunde zwavelzuur oplossing gebracht. Fe en Zn gaan in oplossing. Fe wordt vervolgens neergeslagen door toevoegen van ammonium zodat ammoniumjarosiet gevormd wordt (dat neerslaat). De overgebleven zinksulfaatoplossing wordt dan verder gezuiverd van sporenelementen die zouden kunnen interfereren in de elektrolyse. Het zuiver zinksulfaat wordt daarna overgebracht naar de elektrolysecellen waar Zn zich aan de kathode afzet (Cleven et al, 1993; WHO, 2001).

Zink wordt ook nog geproduceerd uit tussenproducten uit de zinkproductie en de recyclage van Zn-metaal. De totale productie van Zn bedroeg in 1994 zowat 7.089.000 ton (WHO 2001).

De non-ferro industrie omvat de eigenlijke productie van zware metalen en is één van de belangrijkste emissiebronnen. De productie van Zn in Vlaanderen door de non-ferrobedrijven bedroeg in 1998 367.106 ton (Nouwen en Van Hooste, 2001).

2.2.2 Gebruik

Zink is het vierde meest gebruikte metaal in de wereld na ijzer, aluminium en koper (WHO, 2001). Zn wordt hoofdzakelijk gebruikt als beschermende coating op andere metalen. Omdat Zn echter minder sterk is wordt het vaak verbonden met andere metalen in legeringen (WHO, 2001), zoals brons en messing (ATSDR, 1994). Verder kent Zn ook toepassingen in de houtbescherming, als katalysator, in verf, in keramiek, meststoffen en batterijen en tenslotte ook in explosieven, medische en huishoudelijke toepassingen en geneesmiddelen (Baars et al, 2001).

2.2.3 Emissie

Zinkemissies kunnen ondergebracht worden in twee categorieën: (i) puntemissies van industriële processen, vluchtige emissies van de mijnbouw, lekken in gebouwen en, (ii) diffuse emissies van de zinkhoudende producten. De grootste emissies naar de lucht zijn afkomstig van afvalverbranding, steenkoolverbranding, handelingen aan de smeltoven en metaalverwerkende industrie (WHO, 2001).

In Vlaanderen zijn de emissies van Zn in de periode 1995-2000 met 8% gedaald. Realisatie van de korte (KTD) en middellange termijn doelstelling (MLTD) van de Derde Noordzeeconferentie¹ vereisen aangepaste emissiereducerende maatregelen. Emissies in 2000 bedroegen nog 41 ton (VMM, 2001d). De industrie is verantwoordelijk voor 87% van de emissies naar de lucht. Energie draagt zo'n 4% bij tot de emissies en verkeer en vervoer 9% (VMM, 2001c).

De totale emissies naar oppervlaktewater vertonen eveneens een dalende trend. In 2000 werd een reductie van 50% (MLTD: minimaal 75%) vastgesteld t.o.v. het niveau van 1985, waardoor de emissies teruggebracht werden naar ongeveer 100 ton/jaar (VMM, 2001b). De lozing van Zn naar het oppervlaktewater is voor 61% afkomstig van diffuse bronnen, zoals: het afspoelen van atmosferische depositie van de wegen, uit en afspoeling van de landbouw, en atmosferische corrosie van bouwmaterialen zoals dakgoten. In Vlaanderen wordt de netto-afvoer van Zn naar het oppervlaktewater geraamd op 63 ton/jaar. Voor Zn wordt de lange termijn doelstelling (LTD) niet haalbaar geacht (VMM, 2001c).

¹ 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 zink

Zink is het 25^{ste} element in de tabel van Mendeleev en van nature overvloedig aanwezig. Zink heeft atoomnummer 30 in de periodieke tabel en een relatieve atoommassa van 65,38. Zink behoort tot de groep 2b. De valentie in chemische verbindingen is +2. Van nature is zink een mengsel van vijf stabiele isotopen. De natuurlijke isotopische abundantie bedraagt: ⁶⁴Zn (49%), ⁶⁶Zn (28%), ⁶⁸Zn (19%), ⁶⁷Zn (4,1%) en ⁷⁰Zn (0,62%). In Tabel 3 worden voor verschillende zinkcomponenten de chemische formules en fysico-chemische eigenschappen beschreven.

Zink reageert eenvoudig met elementen zoals zuurstof, chloor of zwavel. Zink heeft reductieve en overgangseigenschappen. In oplossing kunnen vier tot zes ligandverbindingen worden gevormd met het zinkion. Complexen worden gevormd met een polaire ligand zoals amine, cyanide of halogeenionen. Zink is een reactief amfoteer, i.e. een zowel zuur als basisch reagerend metaal. De hydroxide vorm is precipiterend in alkalische oplossingen, maar in een basische oplossing vormt het 'zinkaten', ZnO_2^{2-} , die hydroxo-complexen zijn zoals $\text{Me}^+[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $\text{Me}_2^+[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ en $\text{Me}_2^+[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$.

Zink heeft een sterke neiging om te reageren met zure, alkalische en anorganische componenten. Vanwege zijn amfotere eigenschappen vormt zink verschillende zouten, die alle niet geleidend en niet magnetisch zijn.

Tabel 3: Fysico-chemische eigenschappen van zink en sommige van zijn zouten (Bron: WHO, 2001b).

Naam	Chemische formule	Molmassa [g/mol]	CAS-nummer	Oplosbaarheid
Zink	Zn	65,38	7440-66-6	Oplosbaar in zuur en basische milieu; onoplosbaar in water en organische solventen
Zinkacetaat	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	183,47	557-34-6	Oplosbaar in water en alcohol
Zinkbromide	ZnBr_2	225,19	7699-45-8	Oplosbaar in water, alcohol, ether
Zinkcarbonaat	ZnCO_3	125,39	3486-35-9	Oplosbaar in zuur en basisch milieu; matig oplosbaar in water
Zinkchloride	ZnCl_2	136,29	7646-85-7	Oplosbaar in water, zuur, base, aceton en alcohol
Zinkfluoride	ZnF_2	103,38	7783-49-5	Oplosbaar in HCl, HNO_3 , NH_4OH ; matig oplosbaar in water en waterig HF
Zinkhexafluorosilicaat	$\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	207,46	16871-71-9	Oplosbaar in water
Zinkiodine	ZnI_2	319,19	10139-47-6	Oplosbaar in water, alcohol en ether
Zinknitraat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	297,48	7779-88-6	Oplosbaar in water en alcohol
Zinkoxide	ZnO	81,38	1314-13-2	Oplosbaar in verdunt ethaanzuur, base; onoplosbaar in water en alcohol
Zinkfosfaat	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	386,08	7779-90-0	Oplosbaar in zuur, NH_4OH ; onoplosbaar in water en alcohol
Zinkfosfide	Zn_3P_2	258,09	1314-84-7	Oplosbaar in benzeen en CS_2 ; onoplosbaar in water
Zinksulfaat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	191,44	7733-02-0	Oplosbaar in water, MeOH en glycerol
Zinksulfide	$\alpha\text{-ZnS}$	97,44	1314-98-3	Erg goed oplosbaar in alcohol; onoplosbaar in ethaanzuur
Zinksulfide	$\beta\text{-ZnS}$	97,44	1314-98-3	Erg goed oplosbaar in zuur

Voor de keuze van een geschikte K_d -factor wordt verwezen naar de rapportage van Smolders et al. (2000). Voor de omrekening van de K_d in functie van de $\text{pH}(\text{CaCl}_2; 0,01 \text{ M})$ is volgende formule gedefinieerd:

$$\log K_d = -1,09 + (0,61 \times \text{pH}) \quad R^2 = 0,75 \quad (1)$$

Voor een standaardbodem ($\text{pH} = 6$) wordt zo een K_d berekend van 372 l/d.

4 Voorkomen in het milieu en humane blootstelling

4.1 Lucht

4.1.1 Buitenlucht

Zink komt in de buitenlucht voornamelijk voor in geoxideerde vorm in partikels of geadsorbeerd aan partikels. De afmeting van de partikels hangt af van de bron. Afvalverbrandingsinstallaties emitteren kleinere zinkbevattende partikels, terwijl voertuigen grotere partikels produceren. Zink wordt ook gevonden in grotere partikels die in de atmosfeer komen door het opwaaien van bodem- en wegestof (WHO, 2001).

Zinkpartikels in de atmosfeer worden getransporteerd naar bodem en oppervlaktewater via droge en natte depositie. Depositie is op zijn beurt afhankelijk van de afmeting van de partikels. Kleine partikels kunnen over aanzienlijke afstanden atmosferisch worden getransporteerd. De droge depositiesnelheid voor zinkpartikels wordt geschat op 0,5 cm/s. Metingen in Groenland hebben uitgewezen dat de atmosferische zinkconcentratie tussen 1967 en 1989 met een factor 2,5 is verminderd. Metingen nabij de Noord-Atlantische oceaan wezen uit dat concentraties zink in de atmosfeer aanwezig zijn tussen de 0,3-27 ng/m³ (WHO, 2001). Dit werd beschouwd als een achtergrondwaarde.

Zinkconcentraties in de atmosfeer in de VS zijn relatief laag en vrij constant, uitgezonderd in de nabijheid van bronnen zoals zinksmelterijen. Algemene atmosferische zinkconcentraties, ten gevolge van verbranding van fossiele brandstoffen, afvalverbranding, bodemerosie, industriële, commerciële en bouwactiviteiten door de gehele VS, bedragen minder dan 1 µg/m³. Een gemiddelde buitenluchtconcentratie voor zink van 0,127 µg/m³ (bereik 0,027-0,5 µg/m³) werd gevonden in partikels verzameld in de baai van San Francisco (stedelijk gebied). De atmosferische concentraties zink in de lucht van zeven steden in de VS gedurende 1968-1971 lagen tussen de 0,17-0,67 µg/m³, terwijl de concentratie in landelijke gebieden tussen de 0,02-0,16 µg/m³ lag (ATSDR, 1994).

Actuele waarden voor zink in de omgevingslucht in Vlaanderen worden gegeven in Tabel 4. Het betreft jaargemiddelde Zn-concentraties in zwevend stof (< 10 µm) voor het referentiejaar 2003.

Tabel 4: Jaargemiddelde Zn-concentratie in PM₁₀ in het kalenderjaar 2003 in Vlaanderen (Bron: VMM, 2004).

Code	Plaats	gestemmingstype	Jaargem. Zn-conc. [ng/m ³]	Achtergrondbl. ng/kg dag ^s
00BE01	Beerse	non-ferro industrie	637	182,00
00BE02	Beerse	non-ferro industrie	69	19,71
00GK02	Genk	ferro industrie	209	59,71
00GN05	Gent	stad -verkeer	52	14,86
00HB01	Hoboken	non-ferro industrie	82	23,43
00HB17	Hoboken	non-ferro industrie	96	27,43
00HB18	Hoboken	non-ferro industrie	80	22,86
00HB19	Hoboken	non-ferro industrie	54	15,43
00HB20	Hoboken	non-ferro industrie	60	17,14
00HB23	Hoboken	non-ferro industrie	105	30,00
00HB24	Hoboken	non-ferro industrie	63	18,00
	Knokke-			
00KN02	Heist	achtergrondgebied	31	8,86
00OL01	Olen	non-ferro industrie	69	19,71
00OP02	Overpelt	natuurgebied	486	138,86
00R750	Zelzate	ferro industrie	66	18,86
00R801	Antwerpen	stad -verkeer	63	18,00
00WZ01	Lommel	Umicore-woonwijk	386	110,29

\$: De achtergrondblootstelling wordt bepaald voor een standaardpersoon van 70 kg met een ademvolume van 20 m³/d.. Vetgedrukte waarden werden gebruikt voor het bepalen van een representatief gemiddelde voor Vlaanderen

Een belangrijke daling kan vastgesteld worden in de laatste tien jaar, met op enkele stations een lichte stijging in de laatste jaren. De industriële verontreiniging van het element zink situeert zich voornamelijk in de omgeving van non-ferro bedrijven. Verhoogde zinkconcentraties worden gemeten in de omgeving van de non-ferro bedrijven te Beerse en Lommel¹. In gebieden met ferro-industrie worden eveneens verhoogde concentraties waargenomen.

Voor de berekening van de representatieve gemiddelde achtergrondconcentratie in Vlaanderen worden de data van de meetstations nabij ferro en non-ferro bedrijven weggelaten. Op deze manier wordt een representatieve gemiddelde buitenluchtconcentratie van 48,7 ng Zn/m³ afgeleid.

4.1.2 Binnenlucht

In de literatuur wordt gerapporteerd dat de concentratie zink in binnenlucht een bereik heeft van 0,1-1,0 µg/m³. In Engeland werden concentraties zware metalen

¹ In tegenstelling tot de overige metalen werden de meetwaarden voor Lommel en Overpelt niet gebruikt voor het berekenen van een representatief Vlaams gemiddelde omdat ze beduidend hoger zijn dan de overige meetwaarden (met uitzondering van Beerse).

in stof bepaald en de zinkconcentraties bedroegen 1.600 mg/kg in stof afkomstig van parkeerterreinen, 534 mg/kg in stadsstof, 940 mg/kg in huishoudstof en 297 mg/kg in stof afkomstig van landelijke wegen. In Duitsland werden zinkconcentraties in huishoudstof teruggevonden van 496 mg/kg. Bij een zinkconcentratie van 1 µg/m³ inhaleert de algemene populatie 20 µg/dag (WHO, 2001).

4.2 Bodem

In magmatische en sedimentaire gesteenten werden zinkconcentraties teruggevonden van 48-240 mg/kg voor basalt, 5-140 mg/kg voor graniet, 18-180 mg/kg voor kleischalie en klei, 34-1500 mg/kg voor zwarte schalie en 2-41 mg/kg voor zandsteen.

Zinkconcentraties in verschillende bodems worden gegeven in Tabel 5, waarbij de concentraties die gerelateerd zijn aan industriële activiteiten, zoals zinksmelterijen, zijn geweerd (WHO, 2001).

Tabel 5: Zinkconcentraties [mg/kg ds] in bodems (Bon: WHO, 2001).

Gebied	Zink conc. (mg/kg ds)	Opmerking	Referentie (zie WHO, 2001)
Wereldwijd	10-300	> 2.000 bodems	Swaine, 1995
Wereldwijd	90 (1-900)		Bowen, 1979
Wereldwijd	50		Vinogradov, 1959
Wereldwijd	40	7.402 bodems	Berrow & Reaves, 1984
Wereldwijd	59,8 (1,5-2.000)		Ure & Berrow, 1982
Canada	74 (10-200)		McKeague & Wolynetz, 1980
Canada, Ontario	47,6 (5-162)	296 bodems, 0-15 cm	Frank et al., 1976
VS	54		McKeague & Wolynetz, 1980
VS	5-264 (53, 50 ^e perc)	3.045 bodems	Holmgren et al., 1993
		307 bodems	
Duitsland, landelijk gebied	85	73 monsters	UBA, 1994
Engeland	77 (5-816)	748 monsters	Adriano, 1986
Schotland	58 (<0,7-987)	725 monsters van 83 bodemprofielen	Berrow & Reaves, 1984
Oekraïne, Poles'ye	14-95		Golovina et al., 1980
Rusland, Oost-Europese vlakte	25-120		Vinogradov, 1959
China	100 (9-790)		Liu et al., 1983
Duitsland, Rijnvlakte	3-30		Kauder, 1987

Zinkconcentraties en speciatie in bodems kunnen variëren naargelang het bodemprofiel en de ecosystemen die er in aanwezig zijn. Voor niet-gecontamineerde bodems werd wereldwijd een gemiddelde zinkconcentratie gerapporteerd van 40-90 mg/kg, met een minimum van 1 mg/kg en een maximum 2.000 mg/kg. Lage concentraties werden gevonden in zandige bodems (10-30 mg/kg), terwijl hogere concentraties werden gevonden in klei (95 mg/kg).

Zinkconcentraties tot 118.000 mg/kg worden gevonden in industrieel verontreinigde gebieden. Er werd een significante correlatie gevonden tussen de afstand van de smelterij of zinkassenweg en de concentratie extraheerbaar zink in de bodem of planten.

In bodemonsters uit tuinen nabij een zink- en loodmijn in Wales (VK), werden gemiddelde concentraties aangetroffen van 2.923 mg/kg. De concentratie in ongecontamineerde bodem was 94 mg/kg (WHO, 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 m-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 geëlemineerd voor alle elementen. De resultaten van deze studie voor het element Zn zijn terug te vinden in Tabel 6.

Tabel 6: Achtergrondwaarden [mg/kg ds] voor zink per textuurklasse (Bron: Martens et al., 1994).

Textuur	Zand	Lemig zand	Licht zandleem	Zandleem	Leem	Klei	Zware klei
n	262	88	35	46	21	18	12
Gemiddelde	33,1	35,7	38,3	40,5	51,9	64,9	73,2
Std.	13,9	8,3	11,2	10,0	9,4	30,4	35,9
Maximum	145,8	59,4	69,1	70,3	74,3	114,6	144,1
Minimum	1,7	4,3	1,5	6,6	7,3	1,9	5,3
Mediaan	8,6	9,3	10,6	10,7	13,4	21,5	15,5

4.3 Water

4.3.1 Oppervlaktewater

Zinkconcentraties in oppervlaktewater zijn afhankelijk van lokale geologische condities en antropogene emissies. Ten gevolge van verwerking van mineralen kunnen mobiele zinkverbindingen, zoals zinksulfaat, worden gevormd, die via het

grondwater in waterlopen terecht kunnen komen. Dit is vooral het geval bij een lagere pH.

In water is zink overwegend aanwezig als ion, maar het heeft de neiging te adsorberen aan zwevend opgelost organisch materiaal en kleimineralen. Ook kan zink precipiteren met ijzer of mangaanoxide, wat resulteert in een lagere concentratie in het water en een hogere in het slib. De oplosbaarheid van zink in water neemt toe bij lage pH en hardheid en hogere temperatuur (WHO, 2001).

In natuurlijk oppervlaktewater overschrijdt de zinkconcentratie uitzonderlijk 40 µg/l. Bowen (1979) rapporteerde een gemiddelde achtergrondwaarde van 15 µg/l, met een spreiding van <1-100 µg/l. Gebruikmakend van een erosiemodel, is de achtergrondwaarde voor zink in oppervlaktewater vastgelegd op 4 µg/l (WHO, 2001).

In Vlaanderen zijn voornamelijk diffuse bronnen verantwoordelijk zoals afspoeling van atmosferische depositie op verharde oppervlakten, onzuiverheden in meststoffen voor de landbouw, corrosie en afspoeling van hout behandeld met metaaloplossingen. In het jaar 2000 werden op achthonderdtal oppervlaktewater meetplaatsen naar zink gezocht. De bemonsterfrequentie bedroeg 6 tot 12 keer per jaar. Het betreft totaalconcentraties, zowel in opgeloste vorm als in deeltjesvorm. Als basismilieukwaliteitsnorm voor zink (totaal) in oppervlaktewater geldt dat het gemiddelde van de metingen (90-percentielwaarde) op een meetpunt kleiner dan of gelijk moet zijn aan 200 µg/l. Van de 804 onderzochte meetplaatsen werd in het jaar 2000 op 11% (88 meetplaatsen) een overschrijding vastgesteld van de basismilieukwaliteitsnorm (VMM, 2001b).

4.3.2 Grondwater

De afleiding van natuurlijke achtergrondwaarden voor grondwater in Vlaanderen valt buiten het kader van deze herziening. Desalniettemin kan uit data van het primair grondwatermeetnet besloten worden dat ¾ van de geanalyseerde grondwaterstalen concentraties Zn bevatten die gelegen zijn in het interval 0,5-44 µg/l.

4.3.3 Drinkwater

In Vlaanderen mag drinkwater (leidingwater) maximaal 5.000 µg Zn/l bevatten (VI. Reg., 2003). De waterleveranciers moeten ernaar streven om de parameterwaarde van 200 µg/l bij de uitgang van de waterbehandelingsinstallatie niet te overschrijden. Voor een gedetailleerd overzicht van de wetgeving terzake wordt verwezen naar bijlage 1.

4.4 Planten

Voor de keuze van een geschikte bioconcentratiefactor (BCF) wordt verwezen naar de rapportage terzake van Ruttens (2005). Hieronder zijn de belangrijkste gegevens samengevat.

De BCF's zijn voor zover mogelijk bepaald a.h.v. Vlaamse data en worden op basis van de aanrijtingsgraad in de bodem arbitrair ingedeeld in drie categorieën¹:

- Zn-gehalte in de bodem <60 mg/kg ds (achtergrondwaarde):
 - o Aardappelen: 0,58;
 - o Andere wortelgewassen: 0,85;
 - o Selder: regressiemodel (zie onder)
 - o Spinazie: 4.29
 - o Andere bladgroenten: 3.55
 - o Andere bovengrondse groenten: 0.5
- Zn-gehalte in de bodem 60- 360 mg/kg ds:
 - o Aardappel: 0.11
 - o Andere wortelgewassen: 0.61
 - o Selder: regressiemodel (zie onder)
 - o Spinazie: 1.5
 - o Andere bladgroenten: 0.82
 - o Andere bovengrondse groenten: 0.32
- Zn-gehalte in bodem >360 mg/kg ds
 - o Aardappel: 0.055
 - o wortel: 0.14
 - o radijs: 0.46
 - o Andere wortelgewassen: 0.30
 - o Selder: regressiemodel (zie onder)
 - o Spinazie: 0.77
 - o Sla: 0.38
 - o Andere bladgroenten: 0.41
 - o Bonen: 0.13
 - o Komkommer: 0.18
 - o Andere bovengrondse groenten: 0.16

Voor selder waren in de studie van Ruttens (2005) voldoende gegevens beschikbaar om een regressiemodel voor het ganse concentratiebereik te berekenen:

$$\log \text{BCF}_{\text{selder}} = 2,34 - (0,48 \times \log \text{Zn}) - (0,22 \times \text{pH})$$

Voor de berekeningen werd gebruik gemaakt van een uitgebreid voedselpakket en het relatief aandeel van de verschillende gewassen hierin. Via het voedselpakket werd een gewogen BCF's voor wortelgewassen en bladgroenten berekend, die vervolgens overeenkomstig met het standaardscenario in Vlier-Humaan werden gebruikt voor de blootstellingsberekeningen. Details over het voedselpakket en het afleiden van de gewogen BCF's worden besproken in een apart hoofdstuk toegevoegd aan Ruttens (2005).

Fytotoxiciteit treedt op bij 100-400 mg/kg ds (plant; 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 9-36 mg/kg vg (cfr. bijlage 8). Kabata-Pendias en Pendias vermelden op basis van een studie van Macnicol en

¹ Er werden drie categorieën bepaald om rekening te houden met de observatie dat voor de meeste metalen de BCF afneemt naarmate de metaalgehalten in de bodem toenemen.

Beckett (1985) ook dat zinkgehalten tot 300 mg/kg ds tolereerbaar zijn voor landbouwgewassen. Dit komt overeen met 48 mg/kg vg. Een oogstverlies van 10% is te relateren aan 60-900 mg zink/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) 150-200 mg/kg ds (plant) als grens gesteld voor effecten op de plantengroei bij gevoelige soorten.

Voor berekeningen van de potentieel aangetaste fractie (PAF) voor verschillende beschermingsniveaus aan de hand van SSD¹-curves wordt verwezen naar Oorts en Smolders (2006 a en b)

4.5 Voeding

Zink is een essentieel element (zie onder). De biobeschikbaarheid hangt af van de samenstelling van het dieet, omwille van de interacties die Zn aangaat met eiwitten, vezels, fyten en met andere mineralen.

In Tabel 7 zijn de gemiddelde concentraties Zn weergegeven die teruggevonden zijn in de 20 verschillende voedselgroepen van de 'totaal dieet'-studie uit 1997, uitgevoerd in het Verenigd Koninkrijk (MAFF, 1999). Het bijhorende aandeel van deze voedingsgroepen in de dagelijkse consumptie wordt eveneens opgenomen in deze tabel (Ysart et al., 1999).

Tabel 7: Gemiddelde concentraties Zn in verschillende voedselgroepen 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	9,8	0,11
Vlees	52	0,026
Orgaanvlees	52	0,001
Vleesproducten	25	0,044
Gevogelte	15	0,018
Vis	8	0,013
Olie en vetten	0,5	0,029
Eieren	13	0,016
Suikerhoudende producten	5,5	0,067
Groene groenten	3,9	0,037
Aardappelen	3,3	0,133
Andere groenten	2,4	0,073
Groenten in blik	4,2	0,035
Vers fruit	0,85	0,065

¹ Species sensitivity distributions

Fruitproducten	0,63	0,043
Dranken	0,14	0,863
Melk	3,9	0,284
Zuivelproducten	12	0,057
Noten	30	0,002

De US Food and Drug Administration publiceerde in 1995 een 'Total Diet Survey' van concentraties in voedselproducten voor de periode 1982 tot 1991. In totaal werden 234 voedselitems onderzocht. Uit dit onderzoek bleken de voornaamste zinkbronnen (>10% van de dagelijkse inname) vlees, gemengde gerechten en graanproducten te zijn. Zink concentraties in het voedsel werden gepresenteerd als gemiddelde of mediane waarde per 100 g en per geserveerde portie. De zinkinname (mg/dag) in de periode 1982-1989 bedroeg 8,7 en 9,7 mg/dag voor vrouwen tussen respectievelijk 60-65 jaar en 25-30 jaar. Voor mannen was dit in dezelfde leeftijdsklassen 12,9 en 16,4 mg/dag (WHO, 2001).

In regio's die gecontamineerd zijn met zink kan accumulatie optreden bij planten, met name bij bladgroenten. Concentraties tot 301 mg/kg werden gerapporteerd voor gecontamineerde sla, terwijl de concentratie in (niet-gecontamineerde) sla rond de 77 mg/kg ligt. In andere gewassen werden concentraties tussen 4-400 mg/kg gevonden terwijl de gangbare waarde tussen 0,4-35 mg/kg ligt. Het bereiden en behandelen van voedsel kan de zinkconcentratie verlagen. Zo wordt de concentratie zink in spinazie met 20% verlaagd ten gevolge van het invriezen en ontdooien. Circa 80% van het zink wordt verwijderd door het malen van tarwe. Toename van de zinkconcentratie werd gerapporteerd door het opslaan van zuurdere voedselproducten in gegalvaniseerde blikken (WHO, 2001).

Omtrent de regelgeving inzake ongewenste stoffen in de humane en diervoeding wordt verwezen naar bijlage 2-3. Concreet bestaan er bepalingen omtrent het gehalte zinkbacitracine (antibiotica) en het gehalte Zn (in verschillende vormen) in toevoegingsmiddelen. Aangezien het maximumgehalte van Zn in toevoegingsmiddelen is uitgedrukt in mg/kg van het volledige diervoeder herleid tot 12% vochtgehalte kan deze eis vertaald worden naar Zn-gehalte in groenvoer (planten). De eis van 250 mg/kg herleid tot 12% vochtgehalte kan omgerekend worden naar een gehalte van 45,5 mg/kg vg (cfr. bijlage 8).

4.6 Humane achtergrondblootstelling

4.6.1 Orale achtergrondblootstelling

In Tabel 8 is voor verschillenden landen de gemiddeld geschatte blootstelling voor zink via het voedselpakket weergegeven.

Tabel 8: Geschatte gemiddelde blootstelling via het voedselpakket voor zink in verschillende landen.

Land	Opmerking	Dagelijkse inname [mg/d]	Criteria (cfr. bijlage)				Referentie
			regio	recen t	refer.	type	
België	Febr.-okt. 1992 Volwassenen, Zelfde staalnameplaatsen als Deelstra et al., 1998	11,2 (5,9-19,5)	J/J	J/J	J/J	D	Hendrix et al., 1998
België	Jan.-okt. 1992 Volwassenen, Zelfde staalnameplaatsen als Hendrix et al., 1998	10,7 (5,95-18,72)	J/J	J/J	J/J	D	Deelstra al., 1996
België	Macrobiotici Vegetariërs Oudere omnivoren 7-jarige jongens	7 (4,5-9,8) 3,9 (1,4-9,9) 6,4 (3,8-9,0) 2,1 (1,6-4,6)	J/N	J/J	J/J	D	Swerts et al., 1993 (§)
België	1982 Volwassenen	13,2	J/N	N	J/J	D	Buchet et al., 1983
Nederland	Kind 4-10 jaar (man) Kind 4-10 jaar (vrouw) Volwassene 22-50 jaar (man) Volwassene 22-50 jaar (vrouw)	7,7 7,1 12,1 9,7	J/N	J/-	J/N	D	van Dokkum, 1995*
Duitsland	Volwassene (25-34 jaar) Volwassene (35-44 jaar) Volwassenen (45-54 jaar)	8,9 9,2 9,2	J/N	J/-	J/N	M	van Dokkum, 1995*
Duitsland	Kinderen (4-9 jaar)	5,3	J/N	J/-	J/N	D	Laryea, 1995*
Duitsland (Amrum)	1995; Noordzee-eiland; kinderen: 1,5-5,3 jaar	6,4±2,6 (2,7-14)	J/N	J/J	J/J	D	Schrey et al., 2000
Verenigd Koninkrijk	Volwassene (man) Volwassene (vrouw)	10,5-11,6 8,3-8,5	J/N	J/-	J/N	M	Gregory et al., 1990*

	Kind 1,5-4,5 jaar	4,3-4,8					
Verenigd Koninkrijk	1997 Total diet study		J/N	J/J	J/J	T	MAFF, 1999
	Populatie gemiddelde	8,4					
	Volwassene gemiddelde	11					
	Volwassenen 97,5 ^{ste} percentiel	20					
	National Food Survey						
	Populatie gemiddelde	7,7					
Verenigd Koninkrijk	Volwassene gemiddelde	7,6 (2,7-17)	J/N	J/J	J/J	D	MAFF, 2000
Ierland	Kind 8-12 jaar (man)	10,1	J/N	J/-	J/N	D	van Dokkum, 1995*
	Kind 8-12 jaar (vrouw)	8,9					
	Volwassene 25-40 jaar (man)	14,4					
	Volwassene 25-40 jaar (vrouw)	9,4					

(S): de resultaten mogen volgens de auteurs niet als representatief voor de respectieve bevolkingsgroep worden beschouwd;

*: voor meer details: zie WHO (2001); -: onbekend; regio, recent, refer.: J (Ja) of N (Neen); cfr. bijlage 4;

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

Tabel 9 (vervolg): Geschatte gemiddelde blootstelling via het voedselpakket voor zink in verschillende landen.

Land	Opmerking	Dagelijkse inname [mg/d]	Criteria (cfr. bijlage)				Referentie
			regio	recent	refer.	type	
USA	Volwassene 20-80+	8,8-12,4	N	J/-	J/N	T	Pennington et al., 1995*
	Kind 2-11 maanden	6,0	N	J/-	J/N	T	
	Kind 3-11 jaar	8,0-10,0					Alaimo et al., 1994*
	Kind 12-19 jaar	12,3-13,0					
USA	1994		N	J/-	J/N	M	Sandstead & Smith, 1996*
	Kind	5,6-6,3					
	Volwassene (man)	12,3-13,3					
	Volwassenen (vrouw)	8,4-8,9					
Japan	Vrouwen;		N	J/J-N	J/J		Tsuda et al., 1995
	1991; 33-67 jarigen	8±1,6				D	
		8,7				M	
	1992; 28-66 jarigen	7,2±1,6				D	
		8,5				M	
Australië	Volwassen man (18-60+)	12,8	N	J/-	J/N	M	Baghurst et al., 1991
	Volwassen vrouw (18-60+)	11,2					
Nieuw-Zeeland	Volwassene 15-65+ jaar (man)	13	N	J/-	J/N	M	LIZ, 1992*
	Volwassene 15-65+ jaar (vrouw)	9					

(§): de resultaten mogen volgens de auteurs niet als representatief voor de respectieve bevolkingsgroep worden beschouwd;

*: voor meer details: zie WHO (2001); -: onbekend; 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.

In België zijn de meest recente gegevens afkomstig van Swerts et al. (1993), Deelstra et al. (1996) en Hendrix et al. (1998). Swerts et al. heeft voor verschillende bevolkingsgroepen indicatieve dagelijkse Zn-innames afgeleid, doch

deze moeten volgens de auteurs niet als representatief worden beschouwd omdat er te weinig gegevens beschikbaar waren.

De studies van Deelstra et al. (1996) en Hendrix et al. (1998) zijn gebaseerd op gegevens afkomstig van dezelfde staalnameplaatsen (in feite is de studie van Hendrix et al. een vervolg op deze van Deelstra et al.). Het betreft in beide gevallen 'duplicaatmaaltijd'-studies. In 1992 zijn tijdens verschillende periodes gedurende 7 opeenvolgende dagen 24-uurs menu's verzameld in de Koninklijke Militaire School (Brussel), het UZ Antwerpen, het Kwartier Majoor Hossiau-Peutie te Vilvoorde en het Centre Hospitalier Universitaire Liège. De resultaten van Hendrix et al. (1998) tonen een gemiddelde dagelijkse opname van $11,2 \pm 3,2$ mg/d en een bereik van 5,9-19,5 mg/d. Ter vergelijking: de studie van Deelstra et al. (1996) vermeldt een gemiddelde dagelijkse opname van $10,7 \pm 2,4$ mg/d en een bereik van 5,95-18,72 mg/d.

Op basis van de in bijlage toegelichte criteria komen de studies die betrekking hebben op België, Nederland, Duitsland, het Verenigd Koninkrijk en Ierland in aanmerking. Studies welke betrekking hebben op de Verenigde Staten of Oceanië komen niet in aanmerking omdat ze te weinig representatief zijn voor de Vlaamse bevolking. Omdat de gegevens van Deelstra et al. (1996) en Hendrix et al. (1998) betrekking hebben op België, afkomstig zijn van 'duplicaat dieet'-studies en vrij recent zijn, worden voor een schatting van de orale achtergrondblootstelling in Vlaanderen enkel de resultaten van deze studies gebruikt. Op deze manier wordt de gemiddelde dagelijkse inname via de voeding geschat op 11 mg/d ($15,7 \times 10^{-2}$ mg/kg.d) (gemiddelde van de twee studies).

4.6.2 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 d.m.v. een aangepaste (i.e. gereduceerde) achtergrondblootstelling. Voor bestemmingstype II en III wordt de gecorrigeerde orale achtergrondblootstelling als volgt berekend: type II: [totale dagelijkse Zn-inname - 50%(groenten en fruit¹) - 50%(vlees en vleesproducten) - 100%(zuivel)]/70 en type III: [totale dagelijkse Zn-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 7².

¹ 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.

² 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) niet noodzakelijk gelijk is aan een representatieve inname voor Vlaanderen wordt

Uitgaande van een gemiddelde dagelijkse inname van 11 mg/d (corresponderend met $15,7 \times 10^{-2}$ 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 $9,10 \times 10^{-2}$ mg/kg.d. Voor bestemmingstype III wordt de achtergrondblootstelling op $15,4 \times 10^{-2}$ mg/kg.d gebracht, rekening houdend met de data m.b.t. het verbruik van zelfgeteelde groenten.

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

4.6.3 Inhalatoire achtergrondblootstelling

Voor het berekenen van de inhalatoire achtergrondblootstelling worden de in paragraaf 5.1.1 gerapporteerde waarden voor Vlaanderen gebruikt. Voor de omrekening van de luchtconcentraties naar de achtergrondblootstelling werd gebruikt gemaakt van een ademvolume van 20 m³/d en een lichaamsgewicht van 70 kg. In Tabel 4 worden de omgerekende getallen weergegeven.

Uit de tabel kan worden afgelezen dat de inhalatoire achtergrondblootstelling voor landelijk (agrarisch) gebied $8,9 \cdot 10^{-6}$ mg/kg.d bedraagt. Voor stedelijke gebieden met veel verkeer (woonzone) bedraagt dit $1,6 \cdot 10^{-5}$ mg/kg.d. Voor gebieden met ferro en non-ferro industrie bedraagt de variatie $1,5 \cdot 10^{-5}$ – $1,8 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.d. M.b.v. het Zn-gehalte van 48,7 ng/m³ welke representatief wordt geacht voor de Zn-concentratie in de Vlaamse buitenlucht, wordt een gemiddelde Vlaamse inhalatoire achtergrondblootstelling berekend van $13,9 \cdot 10^{-6}$ mg/kg.d.

4.6.4 Totale humane achtergrondblootstelling

Bij mensen is de voornaamste blootstellingsroute voor zink de ingestie van voedsel. Aan de hand van bovenstaande gegevens kan voor Vlaanderen volgende gemiddelde totale (niet-professionele) achtergrondblootstelling voor zink worden geschat:

- orale achtergrondblootstelling:

Type II: $9,1 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.d (Deelstra et al, 1996; Hendrix et al., 1998);

Type III: $15,4 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.d

Type IV en V: $15,7 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.d

- inhalatoire achtergrondblootstelling:

$13,9 \cdot 10^{-6}$ mg/kg.d (VMM, 2004).

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.

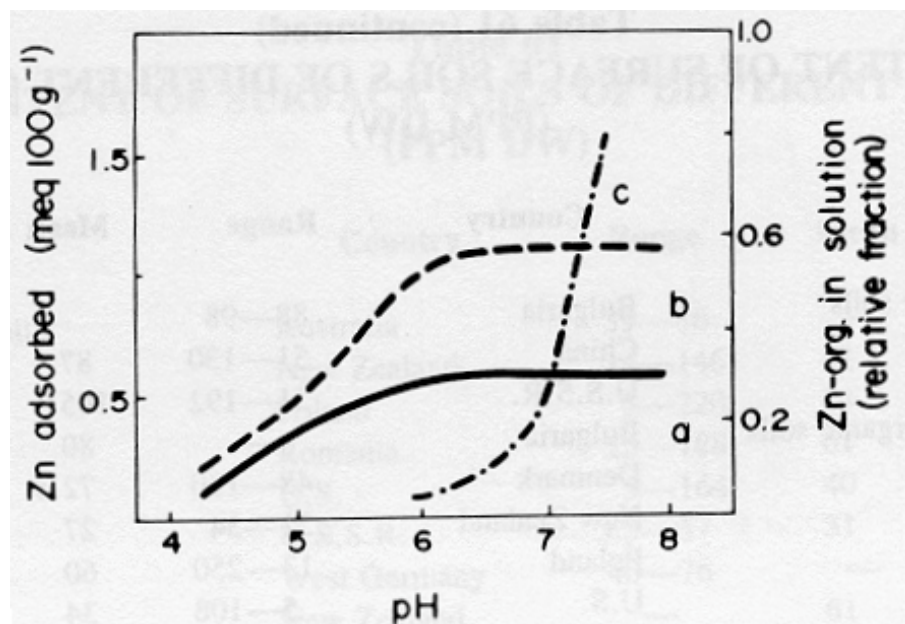
5 Gedrag in de bodem

Zink in de bodem is verdeeld tussen de volgende fracties (WHO, 2001):

- opgelost in het bodemwater;
- uitwisselbaar gebonden aan bodempartikels;
- gebonden aan organische liganden;
- occluderend (afsluitend) gebonden in secundaire (klei)mineralen, metaaloxiden of metaalhydroxiden;
- aanwezig in primaire klei.

Enkel die fracties die oplosbaar zijn of gemobiliseerd kunnen worden, zijn beschikbaar voor planten. Zink ondergaat precipitatie/oplossing, complexering/dissociatie en adsorptie/desorptie. Deze reacties en de resulterende biobeschikbaarheid worden gecontroleerd door (WHO, 2001):

- pH en redoxpotentiaal van de bodem (cfr. Figuur 1);
- de concentratie zinkionen en andere ionen in de bodemoplossing;
- de aard van en het aantal adsorptieplaatsen van de vaste fase in de bodem;
- concentratie van de liganden, die organo-zinkcomplexen kunnen vormen.



Figuur 1: Invloed van bodem-pH op adsorptie van Zn bij 20 (a) en 40 (b) ppm Zn, op de formatie van oplosbaar Zn en op de formatie van oplosbare zink-organocomplexen in de oplossing van lemige klei (c) (Bron: Kabata-Pendias en Pendias, 1992).

Onder normale condities is de hoeveelheid geadsorbeerd zink in de vaste fase veel hoger dan in de opgeloste fase c.q. poriewater. Indien één van de bovenstaande factoren verandert, stelt zich een nieuw evenwicht in, waarbij transformaties kunnen optreden. Deze evenwichtsverschuivingen kunnen zich voordoen na plantopname, verlies van zink ten gevolge van uitloging, nieuwe zinkverontreiniging, veranderingen in bodemvochtigheid, pH, mineralisatie van organische stof en veranderingen in de redox-omstandigheden van de bodem. Het gehalte zink in poriewater neemt toe met afnemende bodem-pH. In bodems met een hoge pH (>6,5) wordt de chemie van zink gedomineerd door de interacties met organische liganden (WHO, 2001).

Zink vormt complexen met chloride, fosfaten, nitraat en sulfaat. De complexen met sulfaat en fosfaat zijn het belangrijkste met betrekking tot de totale hoeveelheid zink in oplossing. Onder neutrale of alkalische condities levert ZnHPO_4 een bijdrage tot het gehalte zink in oplossing; niettemin is dit afhankelijk van de fosfaatactiviteit. De vorming van carbonaten is ook mogelijk en is waarschijnlijk een belangrijke factor in de retentie van zink bij hogere pH-waarden. Langzame diffusie van zink in de bodem reduceert de mobiliteit en biobeschikbaarheid (WHO, 2001).

Humus- en fulvuszuren zijn belangrijk voor de speciatie van zink in bodems en aquatische systemen. Zo wordt bijvoorbeeld 60-75% van het zink in poriewater gebonden door fulvaten. Deze zuren worden onderscheiden op basis van oplosbaarheid. Omdat fulvuszuur oplosbaar is zijn de chelaten ook mobiel in de bodem. Hun stabiliteit is pH-afhankelijk.

De selectieve adsorptie van zink en het zich voordoen van adsorptie/desorptie hysteresis wordt gecontroleerd door de volgende parameters (WHO, 2001):

- aantal pH-afhankelijke adsorptieplaatsen;
- interactie met amorfe hydroxiden;
- affiniteit voor de vorming van organo-minerale complexen en hun stabiliteit;
- de formatie van hydroxycomplexen;
- sterische factoren (hinder);
- eigenschappen van zink: straal ion, polarisatie, dikte van het hydratieschil, geleidsbaarheidsequivalent, hydratatie enthalpie en entropie.

Bodems met een hoog gehalte klei of organisch materiaal hebben een hogere adsorptiecapaciteit voor zink dan zandige bodems met laag organisch stof gehalte. De mobiliteit van zink in bodems neemt toe bij lage bodem-pH onder geoxideerde condities en bij lage CEC (kationenuitwisselingscapaciteit). De dominante speciatie bij anaërobe condities is zinksulfide, dewelke onoplosbaar is en onder deze omstandigheden een lage zinkmobiliteit geeft (WHO, 2001).

Zink kan gemakkelijk vervangen worden door calcium, omdat het wijdverspreid voorkomt in de bodems en daarbij in het bodemwater. Aldus is de kans groot dat zink uitloopt in licht zure bodems, in tegenstelling met bodems met veel organisch materiaal of calciumcarbonaat (WHO, 2001).

Volgens Kabata-Pendias (1992) ontstaat bij het verweren van zinkmineralen mobiel Zn^{2+} , met name in zure en geoxideerde milieus. Zink wordt echter ook makkelijk geadsorbeerd door minerale en organische componenten. Aangenomen wordt dat Zn^{2+} de meest voorkomende en mobiele vorm is in de bodem, maar andere ionvormen worden ook waargenomen in de bodem. Uit vele studies bleek dat klei en organische stof in de bodem in staat zijn om Zn sterk te adsorberen en

te retarderen, bijgevolge is de oplosbaarheid van Zn lager dan deze van Zn(OH)_2 , ZnCO_3 en $\text{Zn(PO}_4\text{)}$. Deze data komen uit puur experimentele opstellingen. Alle processen die tot zinkadsorptie leiden zijn nog niet geheel gekend, maar een paar algemeenheden kunnen worden gegeven. Er zijn twee verschillende mechanismen voor zinkadsorptie, namelijk die in zure media gerelateerd aan de katione uitwisselingsplaatsen (CEC) en die in alkalische media die gerelateerd is aan chemisorptie en wordt in grote mate beïnvloed door organische liganten. De adsorptie van Zn^{2+} kan worden gereduceerd bij lage pH (<7) ten gevolge van concurrerende kationen, en resulteert in een mobilisatie en uitloging van Zn in licht zure bodems. Bij hoge pH waarden kunnen zinkverbindingen verantwoordelijk zijn voor de mobiliteit van dit metaal. De auteurs maken melding van de associatie van zink in de bodem met gehydrateerd ijzer (Fe) of aluminium (Al) oxide of kleimineralen. Kleimineralen, oxiden en pH zijn waarschijnlijk de belangrijkste factoren in de zinkmobiliteit in bodem, terwijl organische complexen en precipitatie als zinkhydroxide, carbonaat of sulfide van minder belang is.

Aangenomen wordt dat zink redelijk oplosbaar is ten opzichte van de andere zware metalen. Concentraties tot 17 mg/l werden gerapporteerd in de bodemoplossing waarbij de bodem zwaar verontreinigd was. Echter, in natuurlijke zure gronden werden waarden tot 7,1 mg Zn/l gerapporteerd. Zink is het meest mobiel en beschikbaar in licht minerale bodems. Oplosbaarheid en beschikbaarheid van zink is negatief gecorreleerd met Ca-saturatie en P-componenten aanwezig in de bodem. Deze relatie reflecteert zowel de adsorptie- en precipitatieprocessen, en interacties tussen deze elementen. Echter oplosbare organische zinkcomplexen en complexe anione zinkvormen kunnen verantwoordelijk zijn voor de relatief goede oplosbaarheid en beschikbaarheid van zink in bodems met en hoge pH (Kabata-Pendias en Pendias, 1992).

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).

Indien, zoals in dit rapport, normen worden berekend op basis van fytotoxiciteit wordt verwezen naar de PAF (potentiëel aangetaste fractie)-curves opgesteld door Oorts en Smolders (2006 a en b).

7 Toxicologie

Naast de geciteerde werken werd vooral gebruik gemaakt van RAIS (1997).

7.1 Essentialiteit

Zink is als essentieel element voor mens en dier betrokken bij een groot aantal enzymen of als stabilisator van de moleculaire structuur van subcellulaire bestanddelen en membranen. Het speelt een rol in de synthese en degradatie van koolwaterstoffen, lipiden, proteïnen en nucleïnezuren, alsook in de genexpressie (polynucleotide-transcriptie en -translatie). Aldus is het element waarschijnlijk voor alle levensvormen essentieel (WHO, 1996b). Zinkdeficiëntie kan leiden tot groeivertraging, huidaandoeningen, immunologische afwijkingen en kan eveneens een rol spelen bij anorexie (HGR, 2000).

7.1.1 Mens

De behoefte aan zink is afhankelijk van de zinkreserve in het lichaam en de capaciteit om het endogeen zink vrij te maken. Efficiënte regulatiemechanismen laten toe de absorptie en voornamelijk de intestinale excretie zodanig bij te stellen dat de obligate (humane) endogene verliezen beperkt blijven tot minder dan 0,35 mg/d. (HGR, 2000).

Volgens het Wetenschappelijk Comité voor Voeding van de EU geven de data aan dat 2-3 mg/dag een goede dosis is om stofwisselingsstoornissen te vermijden en een optimaal stikstof- en koolhydraatmetabolisme te verzekeren. In humane studies met zeer lage dagelijkse innamen van zink (0,2-0,3 mg/dag) bedroeg het verlies via feces en urine 1,4 en 0,9 mg/dag voor respectievelijk mannen en vrouwen. Waarschijnlijk zijn de dermale verliezen vergelijkbaar. Rekening houdend met verliezen via sperma en menstruatie worden de basale verliezen geschat op 2,2 en 1,6 mg/dag bij respectievelijk mannen en vrouwen. Absorptie varieert met de inname en wordt voor normale innamen geraamd op 30% wat resulteert in gemiddelde vereisten van respectievelijk 7,5 en 5,5 mg/dag (afgerond). Indien men aanneemt dat men te doen heeft met een normale bevolkingsdistributie, bedragen voor respectievelijk mannen en vrouwen de bevolkingsreferentie innamen 9,5 en 7 mg/dag (Population Reference Intake¹) en de laagste drempel opnamen 5 en 4 mg/dag (Lowest Threshold Intakes²). In werkelijkheid kunnen de behoeften lager zijn. Bij volwassen mannen kan de zinkbalans gehandhaafd worden op een inname van 5,5 mg/dag. Omdat een langdurige inname van 3,4 mg/dag resulteert in een negatieve balans zijn de vermelde hoeveelheden geschikt en praktisch op basis van de huidige kennis. Gelet op de grote variabiliteit van de absorptiecoëfficiënt, zowel intra- als interindividueel, is door de Hoge Gezondheidsraad niettemin veiligheidshalve geopteerd voor de iets hogere aanbevelingen uit de USA., namelijk 15 mg/d voor de man en 12 mg/d voor de vrouw (NRC, 1989). Alhoewel zwangerschap geen bijkomende opname zou vereisen (EC, 1993) is veiligheidshalve toch een dagelijkse supplementatie van 3

¹ De PRI (referentie-opname van de bevolking) dekt de noden van praktisch alle (97,5%) gezonde mensen van de bevolking. Het wordt bekomen door bij de gemiddelde behoefte 2x de standaardafwijking bij te tellen (NUBEL, 1999).

² De laagste drempel opname (LTI: Lowest Treshold Intake) komt overeen met de opname waaronder het onwaarschijnlijk is dat de meeste individuen hun normale stofwisseling in stand houden (NUBEL, 1999).

mg aanbevolen. Tijdens de borstvoeding is een supplement van 5 à 7 mg per dag aan te raden (HGR, 2000).

De WHO stelt als bovengrens van de veilige inname van de gemiddelde populatie waarden voor die variëren van 13 mg/d voor 0,5-1 jarigen tot 48 mg/d voor 15-18 jarige mannen (WHO, 1996). De aanbevelingen van de Hoge Gezondheidsraad (2000) voor kinderen van 0,5-18 jaar variëren van 4-9 mg/d.

Er moet opgemerkt worden dat de aanbevelingen die door Hoge Gezondheidsraad (impliciet) worden vermeld in het tekstgedeelte van HGR (2000) niet altijd overeenkomen met de overeenkomstige tabelwaarden uit dezelfde referentie. In Tabel 9 zijn de aanbevolen dagelijkse opnamehoeveelheden van de HGR weergegeven zoals vermeld in de tabel en (impliciet) in het tekstgedeelte.

Tabel 9: Aanbevolen dagelijkse opnamehoeveelheden Zn (HGR, 2000).

Leeftijd	Zn [mg/d]	
0-3 maand	-	
4-5 maand	-	
6-11 maand	4	
1-3 jaar	4	
4-6 jaar	6	
7-10 jaar	7	
11-14 jaar	V: 9 M: 9	
15-18 jaar	V: 7 M: 9	
Volwassen mannen	9,5	15
Volwassen vrouwen	7	12
60-plussers	-	
Zwangerschap	7	15
Borstvoeding	12	17-19

Noot: waarden in het vet aangeduid, zijn waarden die in het tekstgedeelte van HGR (2000) anders worden vermeld; alle andere waarden zijn afkomstig van de tabel uit dezelfde referentie.

7.1.2 Vee

Voor runderen moet de aanbevolen behoefte aan Zn van 30 mg/kg ds in de meeste gevallen voldoende zijn (NRC, 2000). Een meer gedetailleerd overzicht van de dagelijkse behoeften aan Zn is gegeven in Tabel 10. Het gehalte Zn dat resulteert in toxische effecten is veel groter dan de Zn-behoefte. Kalveren waaraan 900 mg Zn/kg werd toegediend gedurende 12 weken vertoonden verlaagde gewichtsverhoging (Ott et al., 1966). Jonge kalveren die werden gevoed met een melkvervanger tolereerden 500 mg Zn/kg gedurende 5 weken zonder nadelige effecten; 700 mg/kg reduceerde de groei, voederinname en voederefficiëntie (Jenkins en Hidirolou, 1991). De MTC (maximaal toelaatbare concentratie) bedraagt alzo 500 mg/kg ds (NRC, 1980).

Tabel 10: Dagelijkse Zn-behoefte voor rundvee – gedetailleerd overzicht (Bron: NRC, 2001).

Beschrijving koe	Voederinname [kg ds/d]	Geschatte dagelijkse behoefte Zn [mg/d]	Geschatte benodigde concentratie Zn in voeder [mg/kg ds]
Vaars, 300 kg; GDG: 0,7 kg	6	202	33
Vaars, 500 kg; GDG: 0,5 kg; dag 250 van de dracht	10	310	31
Koe, 650 kg; 40 kg melk/d	20	1.261	63
Koe; 650 kg; dag 270 van de dracht	12	274	22,8

GDG: gemiddelde dagelijkse gewichtstoename

Voor meer informatie omtrent toxicologische parameters van Zn t.o.v. vee, alsook omtrent de overdracht van dit element naar vee wordt verwezen naar De Raeymaecker et al. (2005).

7.2 Toxicokinetiek (Miller et al., 2000)

7.2.1 Absorptie

Zink wordt zowel via de orale, dermale als inhalatoire route geabsorbeerd. De absorptie wordt homeostatisch geregeld. De biobeschikbaarheid en absorptie van Zn na orale opname wordt o.a. beïnvloed door afwijkingen in het gastro-intestinaal kanaal, transportliganden of stoffen die interfereren met de Zn-absorptie, leeftijd, de hoeveelheid geïngesteerd Zn en de hoeveelheid en aard van de voeding en de opname van fytaat (niet bij herkauwers). De absorptie bij mensen is maximaal ter hoogte van het jejunum gevolgd door het duodenum en het ileum (WHO, 2001b).

Na orale toediening bedraagt de absorptie 20-80%, afhankelijk vooral van de scheikundige vorm en van de hoeveelheid zink reeds aanwezig in het lichaam. Bij gezonde mensen, met normale hoeveelheden zink in het lichaam, bedraagt de gastro-intestinale absorptie 20-30% (Krebs, 2000). Opname wordt bevorderd indien dierlijke proteïnen aanwezig zijn in de maaltijd (WHO, 2001). De absorptie van Zn bij dieren varieert van <10% tot >90% (Elinder, 1986).

D.m.v. dierstudies is aangetoond dat methallothioneïne en CRIP, een cysteïne-rijk proteïne in de ingewanden met een laag moleculair gewicht dat Zn bindt (geïsoleerd bij ratten), een belangrijke rol spelen in de gastro-intestinale absorptie. Bij ratten gebeurt de absorptie snel en vnl. in het duodenum, gevolgd door de meer

distale gebieden van de dunne darm. De absorptie is minimaal in de maag, de blindedarm en het colon (WHO, 2001).

De absorptie van Zn bij herkauwers gebeurt vnl. in de lebmaag en de dunne darm (Miller en Cragle, 1965; Flagstad, 1976). Zinkabsorptie wordt homeostatisch gecontroleerd en rundvee past het absorptiepercentage aan afhankelijk van de groei- of lactatiebehoefte. Zo varieert de absorptie bij jonge kalveren van minder dan 10% tot meer dan 80%, afhankelijk van het Zn-gehalte in het dieet (Miller, 1975). Ongeveer 50% van de Zn in melk wordt geabsorbeerd door kalveren (Miller en Cragle, 1965). Het Agricultural Research Council (1980) heeft via literatuuronderzoek de volgende absorptiepercentages afgeleid: nog niet herkauwende kalveren: ca. 50%, opgroeiende herkauwers: 30% en volwassen herkauwers: 20%. Door van Hooft (1995) worden absorptiepercentages vermeld die variëren van 5-55% op basis van data van Cleven et al. (1993) en Stake et al. (1975). Er wordt een gemiddelde voorgesteld van 23%, op basis van gegevens uit Cleven et al. (1993).

In tegenstelling tot wat bij niet-herkauwers vastgesteld werd, blijken hoge gehalten aan Ca in de voeding de Zn-behoefte bij herkauwers niet veel te verhogen (Pond, 1983; Pond en Wallace, 1986). Indien het rumen functioneert, beïnvloedt ook fytaat de Zn-absorptie niet. Een groot deel van Zn in het voeder is geassocieerd met de celwand van planten maar het is onbekend of de Zn-associatie met vezels de absorptie reduceert (NRC, 2000).

Epidemiologische studies tonen aan dat zink aanwezig in de ingeademde lucht geabsorbeerd wordt door de longen. Dermale absorptie is zeer beperkt zolang de huid niet beschadigd is. Bij patiënten, met bvb brandwonden, behandeld met zinkoxide, kan er wel een belangrijke absorptie optreden.

7.2.2 Distributie

Na absorptie bindt zink op serumeiwitten. Kort na de blootstelling wordt zink vooral in de rode bloedcellen en de lever teruggevonden. De hoogste concentratie zink vindt men in de prostaat. Concentraties in de nieren, het hart, de pancreas en het bot zijn ook hoog.

7.2.3 Metabolisme

Zink is een belangrijke component van verschillende metallo-enzymen en van een familie transcriptiefactoren, de zink-vingereiwitten. Zink induceert de synthese van metallothioneïne.

7.2.4 Eliminatie

Door Miller (1975) wordt vermeld dat uitscheiding van Zn via melk een belangrijk homeostatisch proces is, d.w.z. dat het Zn-gehalte in de melk stijgt bij een stijgend Zn-gehalte in de voeding. Volgens de 'International Dairy Federation' (1992) zal de Zn-concentratie in melk bij runderen echter nauwelijks verhogen als Zn wordt toegevoegd aan het dieet. Zink wordt vooral via de feces geëxcreteerd en slechts in beperkte mate via de urine. Bij zowel dieren als mensen wordt een aanzienlijk deel van het Zn uitgescheiden in de dunne darm. Er treedt reabsorptie op vanuit de ingewanden; er zijn waarden gerapporteerd van 35% bij ratten tot 70% bij mensen. Bij gezonde mensen wordt slechts een kleine hoeveelheid uitgescheiden via de urine (WHO, 2001).

7.3 Effecten op proefdieren en *in vitro*

7.3.1 Acute toxiciteit

Wanneer zink oraal opgenomen wordt, heeft het een lage acute toxiciteit. De LD₅₀-waarde voor zinknitraathexahydraat bij de rat bedraagt 1,19 g/kg lw.

In vitro is de blootstelling aan zinkchloride (30 µM, 30 minuten) cytotoxisch voor rat corticale neuronen (Kim et al., 1999). Zinkconcentraties boven 60 µM zijn toxisch voor een muis B-cel lijn (BAF-3) en boven 50 µM voor een humane cellijn.

7.3.2 Korte termijn blootstelling

Pancreatitis, hepatitis, nefrose en gastro-intestinale bloedingen (met als gevolg anemie) treden op na subacute intoxicatie (510 mg Zn/ kg lw per dag, oraal, gedurende 13 weken, bij de rat en 1,12 g Zn/ kg lw bij de muis, ook gedurende 13 weken). Voor 5 van de 12 muizen was deze behandeling lethaal. Het aan biggen verstrekken van voeder waaraan 1.000 ppm Zn (als zinklactaat) was toegevoegd leidde tot verminderde eetlust en stijfheid. De dieren werden kreupel. Ook bij veulens treden problemen op bij de consumptie van gras met ca. 1.000 ppm zink: stijfheid, verminderde eetlust, aantasting van het kraakbeen en van de botstructuur (Hoskam et al., 1982).

Zink (100 µM) stimuleert de productie van IL-2 en de expressie van de receptor voor IL-2 door miltcellen (van muizen) in kweek (Warner en Lawrence, 1988).

7.3.3 Lange termijn blootstelling

De orale toediening van zinksulfaat (500 mg zinksulfaat /l drinkwater, i.e. ongeveer 38 mg Zn/kg lw per dag, gedurende 14 maanden) bij de C3H muis leidde tot hypertrofie van de pancreatische eilandjes en van de bijnierschors.

Bij de rat had de orale toediening van 25,5 mg Zn (als sulfaat)/kg lw per dag gedurende 1 jaar geen nadelige effecten.

7.3.4 Reproductieve toxiciteit, embryotoxiciteit en teratogeniteit

Er is geen teratogeniteit beschreven na de orale toediening van zink. Hoge dosissen (0,05% zink, als zinkoxide in het voedsel, i.e. 250 mg zink/kg.d) zijn embryotoxisch bij knaagdieren. Vrouwelijke ratten die gedurende 5 maanden 200 mg zink/kg lw per dag krijgen zijn steriel, mogelijk als gevolg van anemie.

Tien µg zink/ml had nadelige effecten op de *in vitro* maturatie van runderoöcyten. De beweegbaarheid van sperma was ook gereduceerd. Bij deze concentratie was *in vitro* fertilisatie alleen geïnhibeed wanneer zink reeds aanwezig was gedurende de maturatiefase van de oöcyten (Stephenson en Brackett, 1999).

7.3.5 Mutageniciteit

Aan de hand van bacteriën en zoogdiercellen werd de mutageniciteit van zink bekeken. Het aantal positieve resultaten is zeer beperkt.

Zink is clastogeen (chromosoombrekend) in dierlijke cellen na *in vivo* of *in vitro* blootstelling. Een toename van chromatidebreuken werd vastgesteld in humane witte bloedcellen na 2 dagen blootstelling aan zinkchloride (30 µM) (Santra et al., 2000a; Santra et al., 2000b).

De genotoxiciteit van zink werd onderzocht met de 'komeettest'. De orale toediening van 5,7 mg zinksulfaat/kg lw, gaf aanleiding tot een toename van enkelstrengige DNA-breuken (Banu et al., 2001).

7.3.6 Carcinogeniciteit

Dierlijke inhalatiestudies met betrekking tot kanker zijn negatief. Na de orale toediening van zink is er een niet-significante toename van tumoren. Alleen de rechtstreekse injectie van zink in weefsels leidt duidelijk tot de ontwikkeling van tumoren.

7.4 Effecten op mensen

7.4.1 Acute toxiciteit

Braken werd gemeld na de orale inname van 1-2 g zinksulfaat (225-450 mg zink) of 4 g zinkgluconaat (570 mg zink). Oplossingen van zinkchloride zijn irriterend voor de luchtwegen en de maag en geven aanleiding tot krampen, diarree, darmbloedingen en pancreatitis.

Na de intraveneuze (i.v.) toediening van 7,4 g zinksulfaat (medische vergissing) bezweek een 72-jarige vrouw, met longoedeem, acute necrose van de niertubuli, cholestase (galstuwings) van de lever en trombocytose.

Er wordt geen irritatie gemeld na blootstelling van de huid aan 25% zinkoxide gedurende 48 uur.

Bij blootstelling aan inhalatiedosissen boven 15 (lange termijn) tot 600 (enkele minuten) mg zinkchloride/m³ worden effecten zoals irritatie van de neus en de keel en pneumonitis beschreven. De LC_{50, 30 min} voor zinkchloride (aërosol) wordt geschat op 4.800 mg/m³.

7.4.2 Reproductieve toxiciteit, embryotoxiciteit en teratogeniciteit

Er zijn geen aanwijzingen voor reproductieve toxiciteit, embryotoxiciteit of teratogeniciteit bij de mens.

7.4.3 Genotoxiciteit, mutageniciteit

Zink is clastogeen in beroepshalve blootgestelde personen.

7.4.4 Carcinogeniciteit

Er zijn een aantal epidemiologische studies die relevant zijn met betrekking tot potentiële carcinogene eigenschappen. In beroepsafhankelijke studies zijn meerdere metalen samen verantwoordelijk voor potentieel nadelige effecten en is het bijgevolg moeilijk om aan elk metaal een nadelig effect te linken. Zink wordt niet als carcinogeen voor de mens beschouwd.

7.4.5 Immunotoxiciteit

Een langdurige te hoge zinkopname (>50 mg/dag) bij mensen is toxisch voor diverse immunologische functies en gaat gepaard met een verlaging van het serumkopergehalte en het HDL-cholesterol. (HDL: High Density Lipoprotein; HGR, 2000).

7.4.6 Toxicologische grenswaarden

Bij de afleiding van de toxicologische grenswaarden van zink wordt regelmatig gerefereerd naar de essentiële functie van het element. Voor bijkomende informatie wordt verwezen naar paragraaf 6.2.

- **Carcinogene effecten**

- IARC en WHO

In een kleinschalige studie van arbeiders in de zinkindustrie werd geen evidentie gevonden voor verhoogde sterfte of gelijk welk type kanker. Bij individuen met een laag serumgehalte werden geen significante verschillen in risico's voor kankersterfte of hartziekten vastgesteld in vergelijking met individuen met een hoog serumgehalte (WHO, 1996a). Er zijn geen aanwijzingen dat zink een belangrijke rol speelt in humane carcinogenese. Zink kan bij hoge concentraties wel cytotoxisch zijn maar is niet genotoxisch of teratogeen (WHO, 2001).

De IARC heeft voor zover bekend Zn nog niet geëvalueerd.

- US-EPA

US-EPA brengt zink en zijn verbindingen onder in Groep D (niet indeelbaar met betrekking tot humane carcinogeniteit).

- UBA (Umweltbundesamt)

Volgens Hassauer (1993) is zink voor zowel de orale als inhalatoire route niet klasseerbaar als carcinogeen.

- EU

Deze bron geeft geen grenswaarde voor carcinogene effecten.

- RIVM

De beschikbare data geven aan dat zink niet genotoxisch is. Omdat zink lijkt te interageren met een drager kan de drempelwaarde benadering gehanteerd te worden (Baars et al., 2001).

- **Niet-carcinogene effecten**

- WHO

In 1982 stelde JECFA een dagelijkse minimumvereiste voor van 0,3 mg/kg.d en een provisionele maximaal toelaabare dagelijkse inname (PMTDI) van 1,0 mg/kg.d gebaseerd op klinische studies van mensen welke gedurende enkele maanden oraal blootgesteld werden aan 200 mg zinksulfaat. De dagelijkse behoefte voor volwassenen bedraagt 15-22 mg/dag (WHO, 1996a).

Ingestie van overmatige hoeveelheden zink in de nabijheid van 15 mg/dag tot 50 mg/dag resulteert bij volwassenen reeds in subtiele effecten op het kopermetabolisme. Voor bevolkingsgroepen met een normale koperinname zal inname van zink bij gehalten van < 50 mg/dag behoudens verminderde koperretentie echter niet resulteren in nadelige effecten.

In een recente evaluatie van de WHO werd geen PMTDI voor zink gegeven omdat de relatie tussen inname en gezondheid beïnvloed wordt door fysiologische factoren en externe factoren. Het betreft hier externe factoren welke impact hebben op de beschikbaarheid van zink voor absorptie en inwendig gebruik of welke interfereren met het metabolisme van zink en biochemische processen welke zink vereisen. Bijgevolg zijn een hele reeks waarden voor aanvaardbare blootstelling aan dit essentieel sporenelement geschikt (WHO, 2001).

In het licht van de recente humane studies is een op gezondheidseffecten gebaseerde advieswaarde voor drinkwater niet nodig. Wel werd op basis van visuele aspecten en smaak een advieswaarde van 3 mg/l voorgesteld (cfr. hoofdstuk 7; WHO, 1996a).

Voor inhalatoire blootstelling was geen TDI beschikbaar omdat op basis van de beschikbare informatie het niet mogelijk was een geen-effect niveau voor blootstelling aan zinkoxidedampen te bepalen.

- US-EPA

US-EPA (IRIS-on line databank) stelt een RfD van 0,3 mg/kg dag voor zink en zinkverbindingen. Deze waarde is gebaseerd op een LOAEL van 1 mg/kg dag (Yadrick et al., 1989). Kritisch effect is de afname van erythrocyt superoxide dismutase activiteit bij vrouwen na tien weken van orale blootstelling. Een onzekerheidsfactor 3 werd toegepast voor de conversie van een LOAEL naar een NOAEL. Hierbij werd rekening gehouden met de RDA's (recommended daily allowance¹) van NRC (1989) welke variëren van 5-15 mg/d. De RfD veroorzaakt geen nadelige effecten gedurende een lange periode en voldoet aan de dagelijkse Zn-behoeften van adolescenten en volwassenen. Het voldoet echter niet aan de RDA van kinderen en pre-adolescenten en eventueel ook niet aan de RDA van zwangere vrouwen (US-EPA, 1998).

Er moet ook opgemerkt worden dat er tijdens de afleiding van de RfD geen rekening is gehouden met het feit dat het supplement gluconaat-zout welke gebruikt is in de humane studie eigenlijk voor 100% biobeschikbaar is, terwijl dit in een normaal dieet slechts 10-30% bedraagt (WHO, 1996)

Een RfC werd niet gegeven (US-EPA, 1998).

- ATSDR

De ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) stelt een MRL (Minimal Risk Level) van 0,3 mg/kg dag voor chronische orale blootstelling aan zink (ATSDR, 1994). Deze waarde is gebaseerd op een LOAEL van 1 mg/kg dag. Kritisch effect is de afname van erythrocyt superoxide dismutase activiteit bij

¹ De RDA is in feite de gemiddelde behoefte vermeerderd met 2x de standaardafwijking en vertegenwoordigt het 97,5^{ste} percentiel van de nutriëntbehoefte van een gezonde populatie (NEHF, 1997).

vrouwen na tien weken van orale blootstelling. De minimale dagelijkse vereisten aan zink werd in rekening gebracht.

Voor inhalatoire blootstelling werd geen MRL afgeleid (ATSDR, 1994).

-RIVM

Vermeire et al (1991) leidden een TDI af van 1 mg/kg dag. Deze waarde is afkomstig van een voorstel van de WHO gebruik makend van een NOAEL van 3 mg/kg.d voor mensen.

Deze evaluatie werd geactualiseerd rekening houdend met recentere gegevens van ATSDR (1994), de WHO (1996a) en de Nederlandse Gezondheidsraad (1998). ATSDR (1994) rapporteerde een LOAEL van 1 mg/kg dag voor mensen. Deze LOAEL werd door RIVM weerhouden. Om hieruit een TDI af te leiden dient een LOAEL geconverteerd te worden naar een NOAEL. Een veiligheidsmarge van een factor 2 werd door de Europese Commissie (EC, 1994) en de Nederlandse Gezondheidsraad (1998) als voldoende beschouwd. Dientengevolge werd door RIVM een TDI van 0,5 mg/kg dag voorgesteld. Deze waarde komt tegemoet aan de minimale dagelijkse behoefte van 0,3 mg/kg dag.

Geschikte data betreffende NOAEC voor inhalatoire blootstelling zijn niet beschikbaar zodat geen TCL-waarde afgeleid werd (Baars et al., 2001).

- UBA

Hassauer (1993) adviseerde de UBA een orale 'Orientierungswert' van 1 mg/kg.d voor lange termijn blootstelling aan zink, gebaseerd op hematotoxiciteit bij de mens. Deze waarde is gebaseerd op een LOAEL van 1,9-2,3 mg/kg dag met toepassing van een additionele onzekerheidsfactor 2 en 100% absorptie. Voor drinkwater wordt een maximale advieswaarde van 21 mg/l aangegeven.

Voor inhalatoire lange termijnblootstelling aan zink werd door Hassauer (1993) een 'Orientierungswert' van 18 µg/m³ voorgesteld, gebaseerd op een NOAEL van 1,8 mg/m³ voor ademhalings toxiciteit bij Guinese biggetjes afkomstig van een acute toxiciteitsstudie. Een onzekerheidsfactor 100 werd toegepast.

- EU

Baars et al. (2001) vermeldde dat ATSDR (1994) een humane LOAEL rapporteert van 1 mg/kg.d en dat de EC (1994; eigenlijk 1993) voor de afleiding van een NOAEL een factor 2 als voldoende beschermend acht zodat een TDI van $5 \cdot 10^{-1}$ mg/kg.d kan worden berekend. Na raadpleging van de primaire literatuur (EC, 1993) wordt echter geen verband gevonden met de NOAEL van ATSDR (1994). Tevens wordt er in de referentie ook geen TDI gerapporteerd. Wel wordt door het Wetenschappelijk Comité voor Voedsel van de EU (EU-SCF) vermeld dat langdurige inname van 75-300 mg/d geassocieerd is met een gebrekkige koperbalans (met microcytische anemie en neutropenia als gevolg), en dat kortdurende blootstelling aan 50 mg/d interfererende effecten van zink met het metabolisme van koper en ijzer veroorzaakt (gebaseerd op een studie van Yadrick et al., 1989). Tevens wordt gerapporteerd dat een dagelijkse opname van Zn voor volwassenen beter niet de dosis van 30 mg/d overschrijdt. Er wordt niet vermeld op basis van welke gegevens deze grenswaarde wordt voorgesteld. Indien men rekening houdt met een lichaamsgewicht van 60 kg wordt wel dezelfde orale TDI berekend als deze van RIVM nl. $5 \cdot 10^{-1}$ mg/kg.d.

▪ **Berekeningen Vlier-Humaan**

Gelet op de effecten bij tekort (deficiëntieverschijnselen) en overmaat (toxische effecten) van dit essentieel element moet bij de afleiding van een geschikte orale toxicologische grenswaarde rekening worden gehouden met het interval waarin deze effecten niet optreden (cfr. De Raeymaecker et al., 2002). Dit interval wordt aangeduid als AROI (acceptable range of oral intake) en is op populatieniveau het bereik waarin normale homeostatische processen optreden. Problematisch bij het opstellen van de grenzen van de AROI is het gebrek aan kennis of biomerkers die de deficiëntie of toxiciteit afdoende beschrijven (NEFH, 1997).

In het geval van zink is het probleem dat er geen duidelijke merkers voor milde zinkdeficiëntie en -toxiciteit voorhanden zijn. Een vertraagde groei en een verminderde resistentie tegen infecties worden dikwijls gebruikt om zinkdeficiëntie bij mensen te beschrijven (WHO, 1996b). Het waarschijnlijk meest bestudeerde effect bij een zinkovermaat is het effect op het kopermetabolisme met daarmee gepaard gaande daling van het erythrocyt koper-zink superoxide dismutase (ESOD). De functionele rol van dit enzyme in rode bloedcellen blijft onduidelijk (NEFH, 1997).

Er moet opgemerkt worden dat indien men biobeschikbaarheid in rekening brengt (eigenlijk de verschillen tussen de biobeschikbaarheid van Zn in voeding en in supplementen) er hogere grenswaarden worden bekomen dan indien men enkel toxicologische data beschouwt. Gelet op de gebreken in de data die biobeschikbaarheid en nutriënteninteracties beschrijven is het onmogelijk om vanuit deze vergelijking een AROI af te leiden die voldoende beschermend is voor de populatie. Gelet op de variatie van dat deel van de populatie waarvoor RDA's en toxicologische grenswaarden zijn afgeleid, lijkt het onmogelijk dat één getal voldoende bescherming biedt voor zowel deficiëntieverschijnselen als toxicologische effecten (NEHF, 1997).

Bovenstaande gegevens bemoeilijken de keuze van een geschikte orale grenswaarde als invoerparameter in Vlier-Excel. Gelet op het feit dat er te weinig gegevens beschikbaar zijn om een geschikte inhalatoire grenswaarde af te leiden, wordt de $TDI_{inhalatoir}$ gelijkgesteld aan de TDI_{oraal} .

De berekeningen werden uitgevoerd met twee verschillende orale en inhalatoire grenswaarden:

- Orale grenswaarde: 1 mg/kg.d (JECFA, 1982; WHO, 1996a) en $5 \cdot 10^{-1}$ mg/kg.d (Baars et al., 2001)

De minimale dagelijkse behoefte kan tot ca. 22 mg/d of 0,3 mg/kg.d bedragen (JECFA, 1982; WHO, 1996a). Beide voorgestelde grenswaarden voldoen aan deze eis.

De RfD afgeleid door US-EPA kan also als te conservatief beschouwd worden. Bij de afleiding van deze RfD wordt namelijk rekening gehouden met de RDA's voor adolescenten en volwassenen en niet met de RDA's voor kinderen, pre-adolescenten en vrouwen die borstvoeding geven terwijl voor voornamelijk deze laatste groep de dagelijkse behoefte aan Zn hoger kan liggen

In een recente evaluatie van de WHO (2001) worden geen kwantitatieve aanbevelingen geformuleerd, doch de vroeger vastgestelde PMTDI wordt ook niet verworpen. Wel worden conclusies en aanbevelingen voor bescherming van de humane gezondheid en het leefmilieu aangereikt, alsook aanbevelingen voor verder onderzoek.

- Inhalatoire grenswaarde: 1 en 0,5 mg/kg.d

De inhalatoire TDI komt eveneens op 1 mg/kg.d of $5 \cdot 10^{-1}$ mg/kg.d wegens gebrek aan beschikbare gegevens.

Ondanks de geringe toxiciteit van Zn voor de mens werd vanuit het voorzorgsprincipe gekozen om voor de berekeningen van de uiteindelijke BSN's gebruik te maken van het meest conservatief scenario, nl. een orale en inhalatoire TDI van 0.5 mg/kg.d.

8 Geur- en smaakdrempels

Zink kan drinkwater een onaangenaam sterke smaak geven. Tests geven een (smaak-)drempelwaarde van 4 mg/l (zinksulfaat). Drinkwater dat zink bevat in concentraties hoger dan 3 mg/l is opalescent en ontwikkelt een grijze film wanneer het gekookt wordt (WHO, 1993).

9 Berekening van de normen voor bodem en grondwater

De tekst in dit hoofdstuk geeft het voorstel voor (de achtergrondwaarden en) de bodemsaneringsnormen (BSN's) voor zink in bodem en grondwater. 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. supra). Momenteel geldt in Vlaanderen volgende achtergrondwaarde (voor Zn) voor een standaardbodem: 62 mg/kg ds. De analyse ter bepaling van Cu in de bodem dient uitgevoerd te worden volgens de methode beschreven in bijlage 5 van het Vlarebo (integraal vervangen door Art. 26, Vlarebo ter¹).

9.1.2 Bodemsaneringsnormen op basis van fytotoxiciteit

Zink combineert een relatief geringe humane toxiciteit, met een relatief hoge fytotoxiciteit. Daarom werd geopteerd de BSN's te baseren op het meest gevoelige eindpunt, nl. fytotoxiciteit.

De berekeningen van de potentiële aangetaste fractie (PAF), d.i. het percentage planten dat mogelijk schade ondervindt voor een gegeven Zn-concentratie in de bodem, werden onafhankelijk van deze studie uitgevoerd door de KUL (Oorts en Smolders, 2006 b). De gegevens in Tabel 12 werden overgenomen uit dit rapport.

Wanneer BSN's worden bepaald op basis van fytotoxiciteitsgegevens en de hieruit afgeleide potentiële aangetaste fractie (PAF) bekomt men Zn-gehalten in een standaardbodem van 101, 183 en 333 mg/kg ds voor een beschermingsniveau van respectievelijk 90, 75 en 50 % van alle plantensoorten² (Tabel 12). De kritische bodemconcentratie voor fytotoxiciteit is afhankelijk van de actuele kationenuitwisselingscapaciteit van de bodem³. Daarom werden de PAF curves berekend voor een reeks CEC waarden en regressiemodellen bevestigd. De aldus bekomen regressievergelijkingen zijn (CEC is uitgedrukt in cmol_c/kg)⁴:

¹ 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).

² Deze waarden werden berekend door de KUL. Voor een volledige beschrijving van de gevolgde methode wordt verwezen naar Oorts en Smolders (2006 b).

³ Actuele CEC, = CEC bij de pH van de bodem

⁴ Indien de actuele CEC niet gekend is kunnen de kritische bodemconcentraties ook uitgedrukt worden op basis van pH, organische stofgehalte en kleigehalte met behulp van de volgende formule: $CEC = (30.4 + 4.4 \cdot pH) \cdot \% \text{klei} / 100 + (-59 + 51 \cdot pH) \cdot \% \text{Org C} / 100$ en met organische stof = $1.72 \cdot \text{organische C}$.

$$10\% \text{ effect: } Zn(mg / kg) = 9.0 * [CEC]^{1.13}$$

$$25\% \text{ effect: } Zn(mg / kg) = 16.3 * [CEC]^{1.13}$$

$$50\% \text{ effect: } Zn(mg / kg) = 29.6 * [CEC]^{1.13}$$

De normen voor zink zijn functie van de CEC van een bodem. De CEC wordt niet courant gemeten, maar kan berekend worden uit de pH-KCl en het klei- en organische stofgehalte op basis van de relaties van Helling (Helling et al., 1964) en de conversieformule $pH\text{-KCl} = 0,15 + 0,80 * pH\text{-H}_2O$ (aangeleverd door KUL¹). Dit leidt tot volgende vergelijkingen:

10% effect:

$$Zn(mg / kg) = 9,0 * \left[(38,8 + 3,5 * pH - KCl) * \frac{\%klei}{100} + (22,1 + 23,5 * pH - KCl) * \frac{\%Org.stof}{100} \right]^{1,13}$$

25% effect:

$$Zn(mg / kg) = 16,471 * \left[(38,8 + 3,5 * pH - KCl) * \frac{\%klei}{100} + (22,1 + 23,5 * pH - KCl) * \frac{\%Org.stof}{100} \right]^{1,13}$$

50% effect:

$$Zn(mg / kg) = 29,973 * \left[(38,8 + 3,5 * pH - KCl) * \frac{\%klei}{100} + (22,1 + 23,5 * pH - KCl) * \frac{\%Org.stof}{100} \right]^{1,13}$$

De pH-KCl voor een standaardbodem bedraagt 5.

Voor een volledige beschrijving van de gevolgde methode wordt verwezen naar Oorts en Smolders (2006 b).

¹ Er werden drie relaties aangeleverd door KUL op basis van twee verschillende databanken en een combinatie van beiden. Voor de huidige conversie $pH\text{-H}_2O$ naar pH-KCl werd gebruikt gemaakt van de regressievergelijking met de hoogste correlatiecoëfficiënt, nl. $R^2 = 0,89$.

Tabel 11: Zn-gehalten in de bodem corresponderend met verschillende beschermingsniveaus afgeleid uit PAF-curves voor terrestrische planten (Bron: Oorts en Smolders, 2006 b).

	Scenario
pH	6
Kleigehalte (%)	10
Organische C (%)	2
CEC (cmol _c kg ⁻¹)	8,5
PAF (%)*	Zn (mg kg ⁻¹)
10	101
25	183
50	333

*: potentieel aangetaste fractie: percentage soorten dat bij de corresponderende Zn concentratie in de bodem mogelijk schade ondervindt.

9.1.3 Humaan toxicologische bodemsaneringsnormen

Bij de berekening van de BSN's in Vlier-Excel werd aangenomen dat zink niet-carcinogeen is. Voor de berekeningen van de finale BSN's wordt gebruik gemaakt van een orale en inhalatoire TDI van $5 \cdot 10^{-1}$ mg/kg.d (Baars et al., 2001). De invoerparameters zijn terug te vinden in bijlage 5.

▪ **Berekeningswijze transfer naar planten en vee**

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

Voor de berekening van de transfer van zink naar vee wordt door De Raeymaecker et al. (2005) voorgesteld de overdracht naar vlees (spierweefsel) en melk te berekenen aan de hand van empirisch bepaalde formules :

$$C_{\text{melk}} = 21,28 \times [TI_c / (f_{\text{acing}} \times 11)]^{0.1621} \text{ (mg/kg vg), en}$$

$$C_{\text{melk}} = 2,66 \times [TI_c / (f_{\text{acing}} \times 11)]^{0.1621} \text{ (mg/l)}$$

Met:

TI_c : totale inname door vee (mg/kg vg)

f_{acing} geabsorbeerde fractie tijdens ingestie

▪ **Berekeningen directe humane blootstelling door gewasconsumptie**

Voor de berekeningen van de directe blootstelling aan Zn via gewasconsumptie werd gerekend met de BCF uit Ruttens (2005) (zie § 5.4) en werd gebruik gemaakt van een uitgebreid voedselpakket en het relatief aandeel van de verschillende gewassen in de dagelijkse gewasconsumptie. Het relatief aandeel van verschillende gewassen in het voedselpakket gebeurde 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).

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.

Voor selder waarvoor een BCF-model beschikbaar was dat de gewasopname beschrijft in functie van het Zn-gehalte in de bodem en bodemeigenschappen (zie § 5.4..) werd dit ingevoegd in de berekeningen.

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

Voedergewassen

Voor Zn zijn geen gegevens ivm voedergewassen voorhanden in Ruttens (2005). Voor de berekeningen in dit rapport werd daarom een BCF van 0,32 voor grassen (van Wezel et al., 2003) gebruikt voor de berekeningen van de indirecte blootstelling via de consumptie van voedergewassen door vee.

▪ **Bijstellingen**

Er werd eveneens nagegaan of er een mogelijke bijstelling van de voorgestelde bodemsaneringsnormen voor Zn kon gebeuren op basis van bestaande wetgeving omtrent afvalstoffen (zie 'Bijstelling van voorstellen voor bodemsaneringsnormen op niet-toxicologische gronden – Denkoefening', Cornelis en De Raeymaecker, 2004¹). Voor Zn zijn echter geen criteria voorhanden.

▪ **Resultaten**

De resultaten van de blootstellingsberekeningen zijn weergegeven in Tabel 12. De bijhorende risico-indexen voor kinderen staan vermeld in Tabel 13. De risico-indexen vormen een maat voor het naar toxiciteit gewogen aandeel van de orale en inhalatoire blootstellingsroute in de totale risico-index². De risico-indexen voor kinderen worden gerapporteerd omdat zij de gevoeligste groep vormen.

De BSN voor bestemmingstype II bedraagt 1428 mg/kg ds. In bestemmingstype III berekenen we een BSN van 2697 mg/kg ds. Voor bestemmingstypes IV en V worden de laagste waarden berekend voor respectievelijk dagrecreatie en zware industrie (zie Tabel 12).

Tabel 12: Resultaten blootstellingsberekeningen Zn [mg/kg ds].

BSN II	BSN III	BSN IVd	BSN Vzw
1428	2697	101949	691837

BSN (x): bodemsaneringsnorm voor bestemmingstype x; d: scenario dagrecreatie (IV); zw: scenario zware industrie (V);

¹ Cornelis, C., De Raeymaecker, B. (2004). Bijstelling van voorstellen voor bodemsaneringsnormen op niet-toxicologische gronden – Denkoefening. VITO, rapportnr. 2004/IMS/R/024, Mol, België.

² 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.

Tabel 13: Risico-indexen voor kinderen.

RI	BSN II	BSN III	BSN IV	BSN V ⁽¹⁾
oraal	0,9999	0,9998	1,0	0,996
inhalatoir	0,0001	0,0002	0,0	0,004

(1) RI voor volwassenen

Het aandeel van de belangrijkste blootstellingswegen voor de verschillende bestemmingstypes is weergegeven in

Tabel 14: Aandeel (%) belangrijkste blootstellingswegen Zn.

	BSN II	BSN III	BSN IVd	BSN Vzw
Kinderen				
<i>inname van groenten</i>	30,7	97,4	100	0,0
<i>ingestie van bodemdeeltjes</i>	1,8	2,6	0,0	0,0
<i>inname van vlees</i>	24,2	0,0	0,0	0,0
<i>inname van melk</i>	43,3	0,0	0,0	0,0
<i>inname van drinkwater</i>	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>inhalatie van bodemdeeltjes</i>	0,005	0,02	0,0	0,0
Volwassenen				
<i>inname van groenten</i>	48,4	99,5	99,7	99,5
<i>ingestie van bodemdeeltjes</i>	0,6	0,5	0,0	0,0
<i>inname van vlees</i>	33,2	0,0	0,0	0,0
<i>inname van melk</i>	17,8	0,0	0,0	0,0
<i>inname van drinkwater</i>	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>inhalatie van bodemdeeltjes</i>	0,008	0,02	0,3	0,5

9.1.4 Invloed van bodemkenmerken op de bodemsaneringsnorm

In Vlarebo bis en Vlarebo ter wordt voor de omrekening van de bodemsaneringsnormen in functie van de bodemkenmerken gebruik gemaakt van formule 2. Met andere woorden, de omrekening gebeurt in functie van de gehalten klei en organisch materiaal.

In dit voorstel tot herziening wordt een andere benadering gevolgd. Er is nagegaan of de invoerparameters konden uitgedrukt worden als een functie van één of meerdere bodemkenmerken (pH, CEC, gehalte van de stof in de bodem, textuurklasse, ...). Vervolgens is onderzocht of een variatie van deze

bodemkenmerken resulteert in een variatie van de bodemsaneringsnorm en of dit in een (eenvoudige) relatie is uit te drukken.

In het geval van Zn zijn de BCF's, afhankelijk van de Zn-belasting in de bodem. Voor selder bestaat verder een pH afhankelijk BCF-model. Eveneens kan de verdelingscoëfficiënt K_d uitgedrukt worden als functie van een bodemkenmerk, nl. de $pH(CaCl_2; 0,01\text{ M})$. De keuze van de BCF's volgt uit de resultaten van de berekeningen. Een variatie van de pH heeft bijgevolg invloed op de berekening van de BSN's voor bestemmingstype II en III. Aangezien selder slechts een beperkt aandeel uitmaakt van het ganse voedselpakket is de invloed van de pH op de BSN's slechts gering (zie Tabel 15). Deze relatie tussen de BSN en pH kan worden beschreven door de regressievergelijkingen:

$$BSN_{\text{type II}} = 79 \text{ pH} + 916 \quad (R^2 = 0,9195) \text{ en}$$

$$BSN_{\text{type III}} = 55 \text{ pH} + 2341 \quad (R^2 = 0,8979)$$

Tabel 15: Invloed van de pH op de humaan toxicologische bodemsaneringsnorm [mg/kg ds] voor bestemmingstype II en III.

	pH					
	3	4	5	6	7	8
BSN II	1095	1250	1357	1428	1473	1500
BSN III	2458	2576	2651	2697	2724	2742

9.2 Grondwater

9.2.1 Achtergrondwaarde

De achtergrondwaarde voor zink in grondwater bedraagt 60 µg/l (Vlarebo). De analyse ter bepaling van Zn 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 bodemsaneringsnormen voor het grondwater zijn in principe gebaseerd op toxicologische eisen gesteld aan drinkwater. In het geval van Zn zijn er door de WHO geen richtwaarden afgeleid. Wel worden enkele organoleptische grenswaarden gegeven (cfr. hoofdstuk 9); de laagste bedraagt 3.000 µg/l.

In de Vlaamse regelgeving (VI. Reg., 1989) bestaan er 2 grenswaarden nl. een grenswaarde bij de ingang van het distributienet (200 µg/l) en een grenswaarde ter hoogte van de kraan (5.000 µg/l). De grenswaarde bij de ingang van het net is niet toxicologisch bepaald maar zou een veiligheid moeten zijn naar toename van concentraties bij doorgang doorheen het leidingnet. Bij het opstellen van de bodemsaneringsnormen voor het grondwater werd beslist om de norm voor Zn (en

Cu) vast te leggen op de grenswaarde bij ingang van het net. Uiteindelijk verscheen in Vlarebo als BSN voor Zn in grondwater 100 µg/l (i.p.v. 200 µg/l).

In de praktijk bleek echter dat bij het uitvoeren van bodemonderzoeken de BSN voor zink in het grondwater regelmatig werd overschreden zonder dat er sprake was van een duidelijk toewijsbare bodemverontreiniging. Daarom werd onderzocht of het mogelijk was om de BSN voor grondwater te verhogen zonder dat dit resulteerde in een verhoogd risico op overschrijding van de norm ter hoogte van de kraan (Cornelis en Geuzens, 1998). Er werd een waarde voorgesteld van 500 µg/l welke als BSN werd aanvaard (cfr. Vlarebo bis en Vlarebo ter).

Ter vergelijking: (i) de Europese Richtlijn 98/83/EG vermeldt geen kwaliteitseis voor Zn in leidingwater en (ii) door de Werkgroep 'harmonisatie bodemnormen' (2002) werd voor Zn in het grondwater een waarde voorgesteld van 200 µg/l.

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

In Tabel 16 is een vergelijking gemaakt van de berekeningen in Vlier-Excel en de fytoxiciteitsgrenzen met 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.

De BSN voor grondwater is niet herzien.

Tabel 16: Vergelijking berekeningen Vlier-Excel en fytoxiciteit met de bestaande normering en ecotoxicologische bodemsaneringsnormen bij standaardbodem.

Normering	BSN II	BSN III	BSN IV d	BSN V zw
Voorstel BSN	1428	2697	101949	691837
Fytotox. richtwaarde	101*	183*	333*	333*
Voorstel ecotox. BSN	148 §	148 §§	148 §§	276 §§§
Huidige BSN (Vlarebo)	600	1.000	1.000	3.000

BSN (x): bodemsaneringsnorm voor bestemmingstype x; d: scenario dagrecreatie (IV); zw: scenario zware industrie (V);

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

* Zn gehalten voor beschermingsniveaus van 90, 75 en 50%.

Vergelijking met de vorige evaluatie:

Zink combineert een relatief geringe humane toxiciteit, met een relatief hoge fytotoxiciteit. Daarom werd geopteerd de BSN's te baseren op het meest gevoelige eindpunt, nl. fytotoxiciteit. De humaan toxicologische normen werden toch berekend en worden in dit rapport gerapporteerd.

Ook voor het berekenen van de humaan toxicologische normen werden verschillende wijzigingen doorgevoerd:

Het verschil in de berekeningswijze:

- o bij de vorige evaluatie werden berekeningen uitgevoerd met een TDI van JECFA (1982); nu werden ook berekeningen uitgevoerd met een TDI van EC (1993), welke de helft is van deze van JECFA; er moet wel opgemerkt worden dat ook bij deze herziening de inhalatoire TDI wordt gelijkgesteld aan de orale TDI wegens gebrek aan data;
- o voor bestemmingstype II is in deze herziening de berekeningswijze van de transfer naar vee herbekeken; in het geval van Zn werd de overdracht naar vlees en melk berekend m.b.v. empirisch bepaalde formules uit De Raeymaecker et al. (2005);
- o bij de herziening zijn er berekeningen uitgevoerd met 3 sets bioconcentratiefactoren (BCF's), afhankelijk van de Zn-belasting van de bodem;
- 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 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 bij deze herziening werd er voor de mogelijke variatie van de BSN rekening gehouden met de variatie van de bodemkenmerken die als variabelen werden uitgedrukt in de verschillende fysico-chemische en biologische parameters; in het geval van Zn is dit de bodem-water verdelingscoëfficiënt en de BCF voor selder..

Gewijzigde fysico-chemische, biologische en toxicologische parameters:

- o K_d , BCF's, f_{acing} , TDI, fytotoxische grenswaarde, orale en inhalatoire achtergrondblootstelling.

Referenties

- Agricultural Research Council (1980). The nutrient requirements of ruminant livestock. Slough, England: Commonwealth Agricultural Bureaux. In: NRC, 2001.
- Ameryckx, J.B., Verheye, W., Vermeire, R. (1995). Bodemkunde. Willy Ameryckx, Willy Verheye, Raphaël Vermeire, uitgevers. Gent, België.
- ATSDR (1994). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Toxicological profile for zinc. 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.
- Banu, B.S., Devi, K.D., Mahboob, M., Jamil, K. (2001). In vivo genotoxic effect of zinc sulfate in mouse peripheral blood leukocytes using Comet assay. Drug Chem. Toxicol., 24: 63-73.
- 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.
- Bowen, H.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York, VS. In: WHO (2001).
- 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): 19-30.
- Buchter, D., Davidoff, B., Amacher, M.C. et al. (1989). Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. Soil Sci., 148(5): 370-379. In: OVAM, 1996, 2004.
- CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment, 'Canadian Environmental Quality Guidelines', ISBN 1-896997-34-1, volume 1 en 2 (1999).
- CCRX (1994). Metingen in het milieu in Nederland 1992. Coördinatiecommissie voor de metingen van radio-activiteit en xenobiotische stoffen. Bilthoven, Nederland.
- CEC (1993). Reports of the Scientific Committee for Food (thirty-first series). Nutrient and energy intakes for the European Community (Opinion expressed on 11 December 1992). Commission of the European Communities, food - science and Techniques, Brussel, België.

- Cleven, F.R.M.J., Janus, J.A., Annema, J.A., Slooff, W. (1993) Integrated Criteria Document Zinc. RIVM, Bilthoven, Nederland.
- Cornelis, C., Geuzens, P. (1995). Voorstel tot normering van bodemverontreiniging door zware metalen en metalloïden. VITO, rapportnr. VITO/MIE/DI/95-03, Mol, België.
- Cornelis, C., Geuzens, P. (1998). Evaluatie herziening bodemsaneringsnormen zink en koper in grondwater. VITO, rapportnr. 1998/DIA/R/166, Mol, België.
- Deelstra, H., Massart, D.L., Van Peteghem, C. (1996). Een actiegericht food monitoring programma. Federale Diensten voor Wetenschappelijke, Technische en Culturele aangelegenheden, Impuls Programma: Gezondheidsrisico i.v.m. voeding (1990-1995).
- 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.
- De Raeymaecker, B., Cornelis, C., Seuntjens, P. (2005). Transfer van zware metalen naar vee. Eindnota. VITO, Mol, België.
- EC (1993). Zinc. European Commission, Scientific Committee on Food. In: Food and energy intakes for the European Union, Report No. 31, Advice 12.12.1992, Dir. General Industry, Brussel, België.
- 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.
- Elinder, C.G. (1986). Zinc. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. (Eds). Handbook on the toxicology of metals. 2nd Ed. Vol. II: Specific metals. Elsevier, Amsterdam, Nederland.
- Flagstad, T. (1976). Lethal trait A46 in cattle intestinal zinc absorption. Nord. Vet. Med., 28: 160-169. In: NRC, 2001.
- Freier, K., Doetsch P., Grünhoff D., Hempfling, R., Stubenrauch St., 'Kozept zur Expositions- und Risikoabschätzung von Altlasten', Altlastenspektrum 4/97, p.166-175 (1997).
- Fytianos, K., G. Katsianis, P. Triantafyllou, G. Zachariadis (2001) Accumulation of heavy metals in vegetables grown in an industrial area in relation to soil. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **67**: 423-430.
- 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.
- Helling C S, Chesters G and Corey R B. (1964) Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. Soil Science Society of America Proceedings 28, 517-520.
- Hendrix, P., Van Cauwenbergh, R., Robberecht, H., Deelstra, H. (1998). Daily dietary zinc intake in Belgium measured using duplicate portion sampling. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A., 206: 222-227.

HGR (2000). Hoge Gezondheidsraad. Voedingsaanbevelingen voor België. Herziene versie 2000.

http://www.health.fgov.be/CSH_HGR/Nederlands/Brochures/VOEDINGSAA_NBEVELINGENNL1.htm#_Toc482758209

Hoskam, E.G., de Graaf, G.J., Noorman, N., Over, H.J. (1982). Zink vergiftiging bij veulens. Tijdschr. Diergeneeskunde., 107 :672-680.

HSDB (2002). Hazardous Substances Data Bank. Zinc.

<http://toxnet.nlm.nih.gov/>

IAEA (1994). Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments, Technical report series No. 364, produced in collaboration with the International Union of Union of Radioecologists, International Atomic Energy Agency, Wenen, Oostenrijk.

IAEA (2001). Generic models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to the environment, Saftey reports series No. 19, International Atomic Energy Agency, Wenen, Oostenrijk.

International Dairy Federation (1992). Trace elements in milk and milk products. Bull. Int. Dairy Fed., 278. In: van Hooft, 1995.

IOM (2001). Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc, A report of the panel on micronutrients, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academy Press, Washington DC, VS.

IPCS (2002). Zink & salts, Poison Information Monographs, www.inchem.org/documents/pims/chemical/zincsalt.htm

Jenkins, K.J., Hidirolou, M. (1991). Tolerance of the preruminant calf for excess manganese or zinc in milk replacer. J. Dairy Sci., 74: 1047-1053. In: NRC, 2000.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1992). Trace elements in soils and plants, 2nd Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, VS.

Kim, E.Y., Koh, J.Y., Kim, Y.H., Sohn, S., Joe, E., Gwag, B.J. (1999). Zn²⁺ entry produces oxidative neuronal necrosis in cortical cell cultures. Eur. J. Neurosci., 11: 327-334.

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, Berlijn, Duitsland. In: Kabata-Pendias en Pendias, 1992.

Krebs, N.F. (2000). Overview of zinc absorption and excretion in the human gastrointestinal tract. J. Nutr., 130(5S Suppl): 1374S-1377S.

Lijzen, J.P.A., Baars, A.J., Otte, P.F., Rikken, M.G.J., Swartjes, F.A., Verbruggen E.M.J., van Wezel, A.P., 'Technical Evaluation of the Intervention Values Soil/Sediment and Groundwater. Human and ecotoxicological risk

assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater', RIVM-rapport 711701023 (2001).

- LNV (1991). Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij. Landbouwadvisiecommissie milieukritische stoffen. Werkgroep verontreinigde gronden. LAC-signaalwaarden. Den Haag, Nederland.
- 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 Total diet study – aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc, No. 191, November 1999.
- MAFF (2000). Joint Food safety and standards group, Food Standards Agency, Food surveillance information sheet, Maff UK – Duplicate diet study of vegetarians – dietary exposures to 12 metals and other elements, No. 193, January 2000.
- 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.
- Miller, W.J. (1975) New concepts and developments in metabolism and homeostasis of inorganic elements in dairy cattle: A review. *J. Dairy Sci.*, 58: 1549-1560.
- Miller, J.K., Cragle, R.G. (1965). Gastrointestinal sites of absorption and endogenous secretion of zinc in dairy cattle. *J. Dairy Sci.*, 48: 370-373.
- Miller, L.V., Krebs, N.F., Hambidge, K.M. (2000). Development of a compartmental model of human zinc metabolism: identifiability and multiple studies analyses. *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.*, 279: R1671-R1684.
- 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.
- Nederlandse Gezondheidsraad (1998). Zink. Commissie risico-evaluatie stoffen. Gezondheidsraad, rapportnr. 1997/34, Rijswijk, Nederland. In: Baars et al., 2001.
- NEHF (1997). Zinc. National Environmental Health Monograph, Metal Series, No. 2. National Environmental Health Forum. Report of an international meeting, 12-13 September 1996, Adelaide, Australië.

Nouwen, J., Van Hooste, H. (2001). Milieu- en natuurrapport Vlaanderen, Achtergronddocument 2001, 2.3 Verspreiding van zware metalen. VMM.

www.vmm.be

Nriagu (1989). In: WHO (2001).

NRC (1980). National Research Council. Mineral tolerance of domestic animals. National Academy Press, Washington DC, VS.

NRC (1989). National Research Council (USA). Recommended Dietary Allowances, 10th Ed. National Academy Press, Washington DC, VS.

NRC (2000). National Research Council. Subcommittee on beef cattle nutrition, Committee on animal nutrition, Board on agriculture. Nutrient requirements of beef cattle: 7th revised Ed. (1996). National Academy of Science, Washington DC, VS. Update 2000.

<http://books.nap.edu/books/0309069343/html/>

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/>

NUBEL (1999). Belgische voedingsmiddelentabel, 3^{de} Ed. VZW Nutriënten België, Brussel, België.

Oorts K., Smolders E. (2006 a) 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.

Oorts, K., Smolders E. (2006 b) Berekening van de kritische bodemconcentraties voor fytotoxiciteit voor Cu en Zn in functie van de bodemeigenschappen, op basis van PAF curves. Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 11p.

Ott, E.A., Smith, W.H., Harrington, R.B., Beeson, W.M. (1966). Zinc toxicity in ruminants. II. Effects of high levels of dietary zinc on gains, feed consumption and feed efficiency of beef cattle. J. Animal Sci., 25: 419-423. In: NRC, 2000.

OVAM (1996). Basisinformatie voor risico-evaluaties. D/1996/5024/19. OVAM, Mechelen, België.

OVAM (2004) Basisinformatie voor risico-evaluaties. Deel 1-H- Werkwijze voor het opstellen van bodemsaneringsnormen. OVAM, Mechelen, België.

OVAM (2004) Besluit van de Vlaamse regering van 5 maart 1996 houdende 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 (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.
- Pond, W.G. (1983). Effect of dietary calcium and zinc levels on weight gain and blood tissue mineral concentrations of growing Columbian Suffolk-sired lambs. *J. Dairy Sci.*, 56: 952-959. In: NRC, 2000.
- Pond, W.G., Wallace, M.H., (1986). Effects of gestation-lactation diet calcium and zinc levels and of parenteral vitamin A, D and E during gestation on ewe body weight and on lamb weight and survival. *J. Animal Sci.*, 63: 1019-1025. In: NRC, 2000.
- Raad van Europa (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.
- RAIS (1997). Risk assessment information system. Toxicity profile, Zinc and zinc compounds.
<http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/zn.shtml>
- Ruttens, A. (2005). Herziening bodemsaneringsnorm voor zware metalen. Partim B. Invulling van biobeschikbaarheid in functie van bodemeigenschappen in humantoxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnormen – Aanvullingen.
- Santra, M., Talukder, G., Sharma, A. (2000a). Comparison of chromosome damage induced by three zinc compounds using human leukocyte culture. *Biol. Trace Elem. Res.*, 78: 113-119.
- Santra, M., Talukder, G., Sharma, A. (2000b). Clastogenic effects of zinc chloride on human peripheral blood leucocytes in vitro. *Cytobios*, 102: 55-62.
- Schrey, P., Wittsiepe, J., Budde, U., Heinzow, B., Idel, H., Wilhelm, M. (2000). Dietary intake of lead, cadmium, copper and zinc by children from the German North Sea island Amrum. *Int. J. Hyg. Environm. Health*, 203: 1-9.
- 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.
- Stake, P.E., Miller, W.J., Neathery, M.W., Gentry, R.P. (1975). Zinc-65 absorption and tissue distribution in two- and six-month-old Holstein calves and lactating cows. *J. Dairy Sci.*, 58: 78-81.
- Stephenson, J.L., Brackett, B.G. (1999). Influences of zinc on fertilisation and development of bovine oocytes in vitro. *Zygote*, 7: 195-201.
- Sutherland, L.C., Anderson, C.L., Williams, G.T. (2000). Zinc has no effect on IL-3-mediated apoptosis of BAF-3 cells but enhances CD95-mediated apoptosis of Jurkat cells. *J. Immunol. Methods*, 234: 43-50.
- Swedish Environmental Protection Agency, 'Development of generic guideline values. Model and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden', ISBN 91-620-4639-X, Report 4639, Stockholm (1996).

- Swerts, J., Benemariya, H., Robberecht, H., van Cauwenbergh, R., Deelstra, H. (1993). Daily dietary intake of copper and zinc by several population groups in Belgium: Preliminary reports. *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, 7: 165-169.
- TCB (2002). Technische Commissie Bodembescherming. Advies herziening LAC-siginaalwaarden. Den Haag, Nederland.
- 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): 13631368.
- US-EPA (1995). Integrated Risk Information System. PB91-591331, US-EPA, Washington, VS.
- US-EPA (1998). Integrated Risk Information System. Zinc and compounds (CASNR 7440-66-6). Laatste update: 12/10/1998.
- <http://www.epa.gov/iris/subst/0426.htm>
- van Dokkum, W., de Vos, R.H., Muys, J. (1986). Onderzoek van additieven, chemische contaminanten en nutriënten in totale dagvoedingen, 1984-1986, deel 2: minerale en spoorelementen (resultaten na 5 bemonsteringen). CIVO-TNO, Zeist, Nederland.
- van Dokkum, W. (1995) The intake of selected minerals and trace elements in European countries. *Nutr. Res. Rev.* 8: 271–302.
- Vangronsveld, J. (1995). Persoonlijke mededeling. LUC, departement SBG, Diepenbeek, België.
- van Hooft, W.F. (1995). Risico's voor de volksgezondheid als gevolg van blootstelling van runderen aan sporenelementen bij beweiding. RIVM, rapportnr. 693810001, Bilthoven, Nederland.
- 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.
- Vermeire, T.G., van Apeldoorn, M.E., de Fouw, J.C. en Janssen, P.J.C.M. (1991) Voorstel voor de humaan-toxicologische 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
- Vik, E.A.; Breedveld G., Farestveit T.; 'Guidelines for the risk assesment of contaminated sites' Norwegian Pollution Control Authority, ISBN 82-7655-192-0 (1999).
- 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. 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 (2001a). Luchtkwaliteit in het Vlaamse Gewest. Jaarverslag immissiemeetnetten kalenderjaar 2000 en meteorologisch jaar 2000-2001. VMM, Erembodegem, België.
- VMM (2001b). Waterkwaliteit – Lozingen in het water 2000. VMM, Erembodegem, België.
- VMM (2001c). Milieu- en natuurrapport Vlaanderen: thema's, MIRA-T 2001. Garant, Leuven, België.
- VMM (2001d). Lozingen in de lucht 1980-2000. VMM, D/2001/6871/027, Erembodegem, 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.
- Warner, G.L., Lawrence, D.A. (1988). The effect of metals on IL-2-related lymphocyte proliferation. *Int. J. Immunopharmacol.*, 10: 629-637.
- Werkgroep 'harmonisatie bodemnormen' (2002). Protocolakkoord tussen de Ministers van Leefmilieu. Verslag fase 1, dd 10/06/2002.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality, 2nd Ed. Vol. 1, Recommendations. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (1996a). Guidelines for drinking-water quality, 2nd Ed. Vol. 2, Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (1996b). Trace elements in human nutrition and health. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (1998a). Guidelines for drinking-water quality, 2nd Ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- WHO (2001). Environmental Health Criteria, No. 221: Zinc. World Health Organization, Genève, Zwitserland.
- Yadrick, M.K., Kenney, M.A., Winterfeldt, E.A. (1989). Iron, copper and zinc status: response to supplementation with zinc or zinc and iron in adult females. *Am. J. Clin. Nutr.*, 49: 145-150. In: Baars et al., 2001.
- Ysart G., Miller, P., Crews, H., Robb P., Baxter M., De L'Argy, C., Lofthouse S., Sargent C., Harrison N. (1999) Dietary exposure estimates of 30 elements from the UK total diet study. *Food additives and Contaminants*, 16, 9, 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 ZINK

Parameter	Bestaande normering (20 °C)		Huidig voorstel (20 °C)	
Molmassa [g/mol]	65,4	-	65,4	Geometrisch gemiddelde
S [mg/l] [mol/m ³]	-		-	
P [Pa]	nvt		nvt	
H [Pa.m ³ /mol]	nvt		nvt	
K _{ow} [-]	nvt		nvt	
log K _{ow} [-]				
K _{oc} [l/kg]	nvt		nvt	
K _d [l/kg]	^(a)	Zie onder	372 bij pH = 6 ^(g)	Smolders et al., 2000
D _{pe} [m ² /d]	nvt		nvt	
D _{pvc} [m ² /d]	nvt		nvt	
Diff. coëff. lucht [m ² /h]	nvt		nvt	
Diff. coëff. water [m ² /h]	nvt		nvt	
BCF _{wo} [(mg/kg vs)/(mg/kg ds)]	1,0.10 ⁻¹	Bockting en van den Berg, 1992	^(h)	Zie onder
BCF _{st} [(mg/kg vs)/(mg/kg ds)]	4,0.10 ⁻¹	Bockting en van den Berg, 1992	^(h)	Zie onder
f _{acing} [-]	2,5.10 ^{-1 (b)}	Hassauer et al., 1993	2,0.10 ^{-1 (i)}	De Raeymaecker et al., 2005
f _{acinh} [-]	1	Hassauer et al., 1993	1 ⁽ⁱ⁾	Hassauer et al., 1993
f _{excr} [-]	1	Standaard	1 ⁽ⁱ⁾	Standaard
DAR _{volw} [l/h]	nvt		nvt	
DAR _{kind} [l/h]	nvt		nvt	
Carc.	D ⁽ⁱ⁾	US-EPA, 1995	D ⁽ⁱ⁾	US-EPA, 1998
GW _{oraal} [mg/kg.d]	1 ^(c)		1 ⁽ⁱ⁾	JECFA, 1982
			0,5 ⁽ⁱ⁾	EC, 1993

Parameter	Bestaande normering (20 °C)		Huidig voorstel (20 °C)	
GW _{inhal.} [mg/kg.d]	1		1 ^(j) 0,5 ^(j)	Idem TDI _{oraal} (JECFA, 1982) Idem TDI _{oraal} (EC, 1993)
GW _{lucht} [g/m ³]	-		3,5.10 ⁻³ 1,75.10 ⁻³	Afgeleid uit TDI _{inh}
GW _{drw} [g/m ³]	5 ^(d)		5 ^(d)	
GW _{plant} [mg/kg vs]	100 ^(e)	Kabata-Pendias en Pendias, 1992	16 ^(k)	Oorts en Smolders, 2006
GW _{vlees} [mg/kg vs]	-		-	
AB _{oraal} [mg/kg.d]	2,0.10 ⁻¹ (f)	Zie onder	Type II: 9,1.10 ⁻² (m) Type III: 15,4.10 ⁻² Type IV en V: 15,7.10 ⁻²	Deelstra et al., 1996 en Hendrix et al., 1998
AB _{inhal.} [mg/kg.d]	0	-	13,9.10 ⁻⁶ (n)	VMM, 2004

GW_{oraal, inhal., lucht}: uitgedrukt als TDI_{oraal}, TDI_{inhal.} en TCL voor niet-carcinogene effecten of als (AD)_{or, 1/10}⁵, (AD)_{inh, 1/10}⁵ en (ACL)_{1/10}⁵ voor carcinogene effecten; AB: achtergrondblootstelling.

- (a): De adsorptie van Zn aan de bodem wordt beschreven door een Freundlich-vergelijking. Voor elke bodemconcentratie kan a.h.v. deze formule de verhouding tussen vaste fase en poriewater berekend worden. De formule wordt gegeven als:

$$C_s = 47,9 \times C_{pw}^{0,739} \text{ (Buchter et al., 1989).}$$

- (b): De absorptie van Zn via orale weg zou bij de mens 100% bedragen (Hassauer et al., 1993). De absorptie in het maag-darmkanaal van dieren varieert van 5-40% (Cleven et al., 1991). De fractie via melk in type II wordt gelijkgesteld aan nul. Aanvankelijk was de fractie via vlees bij type II gelijkgesteld aan 0,05 (met een absorptiefactor 1) in plaats van standaard 0,5. De fractie via vlees bij type II werd weer gelijkgesteld aan 0,5 en er werd gebruik gemaakt van de absorptiefactoren uit de literatuur. Op deze wijze bekomt men een iets hogere blootstelling via vlees dan met de aanvankelijke aannames voor de berekening van de bodemsaneringsnormen.
- (c): Zink is een essentieel element (EC, 1993; NRC, 1989). US-EPA geeft als RfD voor Zn 0,3 mg/kg.d (US-EPA, 1995).
- (d): De maximaal toelaatbare concentratie aan zink in het drinkwater bedraagt 5.000 µg/l en 200 µg/l bij de ingang van het net (VI. Ex., 1989). Gezien de geringe toxiciteit van zink geeft de WHO geen drinkwaterrichtlijn op basis van toxicologische gronden (WHO, 1993). De bodemsaneringsnorm voor Zn in het grondwater bedraagt momenteel 500 µg/l.
- (e): Kabata-Pendias en Pendias (1992) vermelden fytotoxische grenzen van 100-400 mg/kg ds. Volgens Vangronsveld (1995) kan er zonder veel problemen plantengroei plaatsvinden tot 2.000 mg/kg op zandgronden.

Bij de (vorige) normering is rekening gehouden met volgende aspecten (Cornelis en Geuzens, 1995):

- toxische effecten in de plant: 100-400 mg/kg ds (plant);
BCF = 0,4 250-1.000 mg/kg (bodem);

- voorstellen uitgedrukt in [mg/kg ds]:

type	V. Gronsveld	V. Assche
II		500
III	600	1.000
IV	1.200	1.000
V	2.000	3.000

- bijstellingen: type II: 600 mg/kg ds
type III: 1.000 mg/kg ds
type IV: 1.000 mg/kg ds
type V: 3.000 mg/kg ds

^(f): De achtergrondblootstelling aan zink via de voeding bedraagt:

- gemiddeld 14,7 mg/d (Buchet et al., 1983) op basis van een 'duplicaat maaltijd'-studie;
- gemiddeld 13,6 mg/d (Van Dokkum et al., 1986) op basis van een 'market basket'-studie;
- mediaan 8,3 mg/d (CCRX, 1993) op basis van een 'duplicaat maaltijd'-studie.

De gegevens over achtergrondblootstelling via de voeding van 14 mg/d gehanteerd. Het aandeel via groenten zou 18% bedragen, via vlees 2,5% en via melk 1% (van Dokkum et al., 1986).

^(g): Voor Zn wordt voor de omrekening van de K_d in functie van de pH(CaCl₂, 0,01 M) volgende formule gehanteerd ($R^2 = 0,75$): $\log K_d = -1,09 + (0,61 \times \text{pH})$. Bij pH = 6 wordt zo een K_d van 372 l/kg berekend.

^(h): Voor de keuze van een geschikte bioconcentratiefactor (BCF) wordt verwezen naar de rapportage terzake van Ruttens (2005). Hieronder zijn de belangrijkste gegevens samengevat.

De BCF's zijn voor zover mogelijk bepaald a.h.v. Vlaamse data en worden op basis van de aanrijtingsgraad in de bodem arbitrair ingedeeld in drie categorieën:

- Zn-gehalte in de bodem <60 mg/kg ds (achtergrondwaarde):
 - o Aardappelen: 0,58;
 - o Andere wortelgewassen: 0,85;
 - o Selder: regressiemodel (zie onder)
 - o Spinazie: 4,29

- o Andere bladgroenten: 3.55
 - o Andere bovengrondse groenten: 0.5
- Zn-gehalte in de bodem 60- 360 mg/kg ds:
- o Aardappel: 0.11
 - o Andere wortelgewassen: 0.61
 - o Selder: regressiemodel (zie onder)
 - o Spinazie: 1.5
 - o Andere bladgroenten: 0.82
 - o Andere bovengrondse groenten: 0.32
- Zn-gehalte in bodem >360 mg/kg ds
- o Aardappel: 0.055
 - o wortel: 0.14
 - o radijs: 0.46
 - o Andere wortelgewassen: 0.30
 - o Selder: regressiemodel (zie onder)
 - o Spinazie: 0.77
 - o Sla: 0.38
 - o Andere bladgroenten: 0.41
 - o Bonen: 0.13
 - o Komkommer: 0.18
 - o Andere bovengrondse groenten: 0.16

Voor selder waren in de studie van Ruttens (2005) voldoende gegevens beschikbaar om een regressiemodel voor het ganse concentratiebereik te berekenen:

$$\log BCF_{\text{selder}} = 2,34 - (0,48 \times \log Zn) - (0,22 \times pH)$$

Voor de berekeningen van de humaan toxicologische normen werd gebruik gemaakt van een uitgebreid voedselpakket en het relatief aandeel van de verschillende gewassen hierin. Voor de blootstellingsberekeningen is per categorie telkens gebruik gemaakt van de gewogen BCF's voor wortelgewassen en bladgroenten overeenkomstig met het standaardscenario in Vlier-Humaan.

- (i): Voor de berekening van de transfer van zink naar vee wordt voorgesteld de overdracht naar vlees (spierweefsel) en melk te berekenen aan de hand van in de studie van De Raeymaecker et al. (2005) empirisch bepaalde formules :

$$C_{\text{melk}} = 21,28 \times [TIC / (\text{facing} \times 11)]^{0.1621} \text{ (mg/kg vg), en}$$

$$C_{\text{melk}} = 2,66 \times [TIC / (\text{facing} \times 11)]^{0.1621} \text{ (mg/l)}$$

Met:

TIC: totale inname door vee (mg/kg vg)

facing geabsorbeerde fractie tijdens ingestie

- ⁽ⁱ⁾: Er zijn berekeningen uitgevoerd met 2 verschillende orale TDI's. Voor de finale berekeningen werd in overleg met de stuurgroep geopteerd een TDI_{oraal} en een TDI_{inhalatoir} van 0,5 mg/kg.d te hanteren.
- (k): Op basis van fytotoxiciteit kan naargelang het gekozen beschermingsniveau en de bodemeigenschappen BSN's worden berekend op basis van de regressievergelijkingen opgesteld door Oorts en Smolders (2006 b).
- ^(l): De IARC heeft voor zover bekend zink nog niet geëvalueerd. De US-EPA heeft zink en zijn verbindingen ondergebracht in groep D (niet indeelbaar m.b.t. humane carcinogeniteit). Voor de berekeningen in Vlier-Excel wordt de stof als niet-carcinogeen beschouwd.
- (m): De Vlaamse orale achtergrondblootstelling is bepaald als het gemiddelde van de resultaten van de 'dupicaat maaltijd'-studies van Deelstra et al. (1996) en Hendrix et al. (1998) en bedraagt 11 mg/d of $15,7 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.d (voor een persoon van 70 kg).
- Rekening houdend met de data m.b.t. het verbruik van zelfgekweekte groenten, vlees en melk wordt de achtergrondblootstelling voor bestemmingstype II teruggebracht op $9,10 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.d¹. Voor bestemmingstype III wordt de achtergrondblootstelling op $15,4 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.d² gebracht, rekening houdend met de data m.b.t. het verbruik van zelfgeteelde groenten. Voor het aandeel van de verschillende voedingsproducten in de dagelijks voedselbesteding werd gebruik gemaakt van de gegevens van Ysart et al. (1999).
- (n): Voor Vlaanderen is op basis van gegevens van VMM (2004) een representatieve achtergrondconcentratie van Zn in de omgevingslucht bepaald van 48,7 ng/m³. Bij de afleiding werden de meetgegevens van gebieden met ferro- en non-ferro industrie niet meegenomen. Er is een gemiddelde Vlaamse inhalatoire achtergrondblootstelling berekend van $13,9 \cdot 10^{-6}$ mg/kg.d.

¹ Als volgt berekend: [totale dagelijkse Zn-inname - 50%(groenten en fruit) - 50%(vlees en vleesproducten) - 100%(zuivel)]/70,.

² Als volgt berekend: [totale dagelijkse Zn-inname - 25%(groenten en fruit)]/70.