

Feuilleton

Milieuverontreiniging met kwik en kwikverbindingen*

Dr. ir. D. W. SCHOLTE UBING** te Rijswijk

Bij de bestrijding van de verontreiniging van het buitenmilieu met vreemde, schadelijke stoffen dient aan de zware metalen en hun verbindingen grote aandacht te worden besteed. Vele van deze metalen hebben voor het biologisch leven toxische eigenschappen. Vooral door de reeds fatale gevolgen voor de gezondheid van de mens (Minamata-ziekte in Japan) is in dit kader aandacht besteed aan het metaal kwik in het buitenmilieu: het natuurlijk voorkomen in de aardkorst, het transport van kwikmineralen naar het aardoppervlak en de produktie aldaar van kwik, de verdere manipulaties van de mens met kwik en kwikverbindingen en de gevolgen daarvan voor het fysisch en biologisch milieu (water-, bodem- en luchtverontreiniging en vergiftiging van voedselketens).

Van nature komt kwik slechts in zeer geringe hoeveelheden op aarde voor. Als bestanddeel (bouwsteen) van de aardkorst worden gehalten vermeld van gemiddeld 7×10^{-6} gewichtsprocenten en van 0,01 tot 0,09 g/ton. In de aardkorst zijn evenwel diverse kwikmineralen bekend.

Over het natuurlijke voorkomen van kwik en kwikverbindingen in het fysisch milieu aan het aardoppervlak (in de oppervlaktewateren, de bovenste grondlagen en het grondwater alsmede in de lucht) zijn diverse gegevens beschikbaar. Voor het „gemiddeld” oppervlakte- en grondwater moet het natuurlijke Hg-gehalte gesteld worden op 0,00001 tot 0,0005 mg/l ($\approx$ 0,01 tot 0,5 ngHg/g). Voor zoet water en zeewater wordt dikwijls een gemiddelde gehanteerd van 0,00003 mg/l ($\approx$ 0,03 ngHg/g). Voor de bodem zijn natuurlijke „gemiddelde” Hg-gehalten bekend van 0,01 tot 0,06 ppm. Als gevolg van het plaatselijk of regionaal voorkomen van geconcentreerde afzettingen van kwik in de aardkorst, geologische verschijnselen als vulkanisme en erosie van delen van de aardkorst met een hoge kwiklast, komen plaatselijk en regionaal van nature verhoogde tot zeer hoge concentraties van kwik in oppervlakte- en grondwater, bodem en lucht voor. Vooral vulkanisme en verweringsprocessen zijn verantwoordelijk voor deze z.g. natuurlijke verrijking van het fysisch milieu.

Van alle kwikmineralen zijn cinnaber en metacinnaberiet (HgS) verreweg de belangrijkste voor de winning van het metaal. De grootste opbrengsten komen uit de erts van deze mineraalafzettingen in Spanje, Italië, Joegoslavië, Rusland, V.S. van Amerika, Mexico, China en Japan. De wereldproduktie van kwik moet nu gesteld worden op rond 11.000 ton/jaar.

Het „transport” van het metaal naar het aardoppervlak is vrijwel uitsluitend op de industriële sector gericht. Belangrijk zijn de primaire toepassingen en verwerking van kwik

en kwikverbindingen in de chemische industrie, de instrumenten- en apparatenindustrie, de elektrische en elektronische industrie, de geneesmiddelen en farmaceutische industrie alsmede in de verf- en pulp- en papierindustrie. De toepassing van kwikverbindingen middels bestrijdingsmiddelen (vooral fungiciden) in de agrarische sector is een zeer belangrijk gebruik in de tweede instantie, d.w.z. een secundair gebruik na de produktie (in de chemische industrie) van de fungiciden zelf.

De manipulaties van de mens met het metaal aan het aardoppervlak houden een ernstige kunstmatige vervuiling (verrijking) van het fysisch en biologisch milieu met kwik en kwikverbindingen in. De belangrijkste bronnen van deze kwikverrijking zijn:

- a vaste afvalstoffen (kwikbevattende gebruiks- en verbruiks- goederen van huishoudelijke en industriële aard)
- b vloeibare afvalstoffen (voornamelijk kwikbevattend industrieel afvalwater en afvalwater van laboratoria)
- c gasvormige afvalstoffen (direkte uitworp van industrieën, uitworp van verbrandingsovens voor vaste afvalstoffen en uitworp bij verbranding van fossiele brandstoffen in het algemeen)
- d kwikbevattende bestrijdingsmiddelen (toepassing van o.a. fungiciden in de agrarische sector).

Over het vrijkomen van kwik en kwikverbindingen middels vaste en gasvormige afvalstoffen zijn momenteel nog maar weinig betrouwbare kwantitatieve gegevens bekend. Aangenomen moet echter worden dat via deze afvalstoffen, vooral van de chemische industrie (o.a. de chloor-alkali-elektrolyse bedrijven) alsmede bij de verbranding van diverse fossiele brandstoffen (o.a. aardgas) ook in Nederland aanmerkelijke hoeveelheden van het metaal aan het buitenmilieu worden toevertrouwd. De invloed van verbranding van de steeds toenemende hoeveelheden vaste afvalstoffen van huishoudelijke en industriële aard dient in dit opzicht nauwkeurig te worden gevolgd. Voor Nederland varieert de schatting voor de totale Hg-uitworp naar de atmosfeer van 20 tot 40 ton/jaar.

T.g.v. de verbranding van steenkolen zou op een mondiale uitworp gerekend moeten worden van ca. 3000 ton Hg/jaar. Deze hoeveelheid is opmerkelijk groot en bedraagt bijna 30% van de totale jaarlijkse Hg-winning uit de aardkost. Het kunstmatig transport van kwik naar het aardoppervlak zou derhalve komen op rond 14.000 ton/jaar. In dit verband kan ook het Hg-transport met aardgas van belang zijn.

Over lozingen van kwikhoudend industrieel afvalwater, speciaal van de chemische en de pulp- en papierindustrieën, zijn meer kwantitatieve gegevens beschikbaar. In verband met de ernstige gevolgen van milieuverontreiniging met kwik werd in Japan de eerste aandacht gericht op de produktie-

* Samenvatting van het nagenoeg gelijknamige werkrapport A. 60 (nov. 1971) van het IG-TNO

** Instituut voor gezondheidstechniek TNO, Delft

processen van ethanal en vinylchloride. Als gevolg van het gebruik van Hg-zouten als katalysator worden c.q. werden daarbij, zij het in geringe concentraties, gevaarlijke organische kwikverbindingen, voornamelijk van methylkwik, met het afvalwater afgevoerd. Ook vinden c.q. vonden verliezen van anorganisch kwik plaats. In Zweden en Finland is veel onderzoek verricht naar het afvalwater van pulp- en papier-industrieën met organische kwikverbindingen als gevolg van het gebruik van slijmbestrijdingsmiddelen (fungiciden). Ook is in Zweden veel onderzoek verricht naar de Hg-verliezen bij de chloor-alkali-electrolyse. Uit deze en nu ook elders beschikbaar gekomen gegevens is voor deze takken van industrie een inzicht verkregen in de Hg-verliezen per productie-eenheid. Over de hoeveelheden Hg in het afvalwater van de overige industrieën waar met dit metaal wordt gewerkt zijn nog nagenoeg geen onderzoeken verricht.

Betreffende de kwiklozingen via industrieel in ook stedelijk afvalwater binnen Nederland zijn momenteel nog weinig kwantitatieve gegevens gepubliceerd c.q. bekend. De eerste cijfers zijn veelal schattingen en hebben voornamelijk betrekking op de totale gebruiken en verbruiken van het metaal. Zij geven geen duidelijk inzicht in de verdeling van de Hg-verliezen over de vloeibare en andere (vaste en gasvormige) afvalstoffen. De schattingen voor het totale verbruik (= verlies) aan Hg in de gezamenlijke Nederlandse industrie lopen uiteen van rond 60 tot 80 ton/jaar. Belangrijke verliezen worden gemeld bij o.a. de chloor-alkali-electrolyse-industrie, de verfindustrie en de instrumenten- en apparaten-industrie.

Wat betreft de directe inbreng van kwikverbindingen in het buitenmilieu via het gebruik van bestrijdingsmiddelen (fungiciden) in de diverse agrarische sectoren kunnen, ook voor Nederland, gegevens worden verkregen. Uit verbruikscijfers over een reeks jaren (t/m 1968) blijkt dat vooral in Japan de laatste tijd een drastische vermindering van het gebruik van Hg-bevattende bestrijdingsmiddelen heeft plaatsgevonden. Na een aanvankelijk zeer intensieve toepassing (rond 3000 g middel/km² agrarische grond per jaar) is het huidige verbruik daar afgenomen tot beneden de 300 g middel/km² agrarische grond per jaar. Voor diverse landen, o.a. de V.S. van Amerika, lag dat verbruik reeds in deze orde van grootte.

Met enkele andere landen van West-Europa, o.a. Duitsland, Zweden en Oostenrijk, behoort Nederland, reeds geruime tijd overigens, met een toepassing van ruim 5500 g middel/km² agrarische grond per jaar ($\approx$ 3,6 ton Hg/jaar) nog tot de groep van de grote gebruikers van Hg-bestrijdingsmiddelen. Binnen deze groep varieert de toepassing van 5000 tot 7000 g middel/km² per jaar.

Het is moeilijk alle verbruiken van bestrijdingsmiddelen in de agrarische sectoren nauwkeurig te transformeren in kwikverrijkingen van oppervlakte- en grondwater, bodem en lucht afzonderlijk. Te weinig is bekend over de processen die hierbij een rol spelen. Over de verrijking t.g.v. het fungicidenverbruik voor zaaizaad-, bollen- en knollenontsmettingen zijn voor Nederland echter wel globale berekeningen opgezet.

Naast de inwendige bronnen van kwikverrijking zijn voor ons land ook de uitwendige bronnen belangrijk. Een voornaam component hiervan is het binnenstromend Rijnwater. De gemiddelde jaarlijkse bruto-aanvoer van Hg naar ons land via het Rijnwater (incl. het slib) moet momenteel gesteld wor-

den op rond 100 ton of rond 274 kg/gemiddeld etm. In de kwikafvoer zijn evenwel variaties berekend van 2 tot 14 ton/maand. Over de periode van de afgelopen 40 jaren is de kwiklast van de Rijn, voornamelijk t.g.v. industriële activiteiten, met een factor van 10 toegenomen tot gemiddeld rond 0,001 mg Hg/l. Van uitermate belang zijn de hoeveelheden Hg die, t.g.v. de diverse gebruiken van Rijnwater voor de inwendige waterhuishouding, in ons land achterblijven en accumuleren (= netto kwik aanvoer). Het transport bijvoorbeeld via de Gelderse-IJssel naar het IJsselmeer moet gesteld worden op gemiddeld rond 10 ton/jaar. Na voltooiing van het Deltaplan moet, met de huidige kwiklast van de grote rivieren, met een Hg-accumulatie in de Delta-watervaten rekening worden gehouden.

Zeer belangrijk zijn voorts de studies geweest naar de methylering van anorganisch kwik. Gebleken is dat t.g.v. mikrobiologische activiteiten in water en bodem methylering als een natuurlijk gebeuren optreedt. Hierdoor krijgt een lozing in c.q. aanvoer naar het buitenmilieu van anorganisch kwik een vrijwel gelijke betekenis als de (aanvankelijk alleen) gevreesde lozing van het metaal in een organische binding.

De verrijking van het fysisch en biologisch milieu met kwikverbindingen door de inbreng van Hg-bevattende afvalstoffen en bestrijdingsmiddelen is in Japan, Zweden, Finland en Noorwegen reeds lange tijd waargenomen.

Omdat gebleken is dat het organisch gebonden kwik, vooral methylkwik, in zeer sterke mate in dierlijke weefsels wordt geaccumuleerd (hoge concentratiefactoren) is i.v.m. vergiftiging van voedselketens terecht veel aandacht besteed aan het kwik in het biologische milieu, vooral in het aquatisch-biologisch milieu.

Volgens Zweedse onderzoeken moet het natuurlijke Hg-gehalte in vissen op max. 100 à 200 ng/g vers materiaal gesteld worden. Gevonden Hg-gehalten in aquatische organismen in Japan en Zweden van 10.000 tot zelfs 50.000 ng/g vers gewicht zijn voorbeelden van ernstige vormen van milieuvervuiling met kwik. In Zweden zijn ook veel cijfers gepubliceerd over te hoge Hg-gehalten in vogels, eieren en ander dierlijk materiaal (vleessoorten). Als oorzaken van de Hg-contaminatie van het biologisch milieu konden vaak de lozingen van kwikbevattend industrieel afvalwater en de gebruiken van kwikbevattende bestrijdingsmiddelen in de agrarische sector worden aangewezen. In Japan vond de overdracht van het kwik naar het biologisch milieu ook duidelijk via het oppervlakte- en grondwater plaats.

In Nederland worden nu ook meer en meer waarnemingen over Hg-vervuiling van het buitenmilieu verricht. Voor ons land dient daarbij onderscheid te worden gemaakt tussen vervuiling veroorzaakt door inwendige bronnen en door uitwendige bronnen. M.b.t. de inwendige bronnen zijn gegevens beschikbaar over Hg-contaminatie in het fysisch en biologisch milieu als gevolg van het gebruik van bestrijdingsmiddelen en de lozing van industriële afvalwaters. In overwegend agrarische gebieden, o.a. de bloembollen-arealen, zijn Hg-gehalten in open water en vissen waargenomen van resp. 0,01 à 0,05 mg/l en 500 à 4400 ng Hg/g vers gewicht. Eveneens zijn hoge Hg-gehalten bepaald in ander aquatisch materiaal en in diverse vogelsoorten. T.g.v. de voornaamste bron van uitwendige vervuiling (het Rijnwater) is Hg-contaminatie waargenomen van het fysisch en biologisch milieu in het IJsselmeer, de uiterwaarden langs de Rijn en in de

Waddenzee. Aanzetten van Hg-verrijking in het Delta-gebied zijn na diverse dijksluitingen reeds opgetreden.

De ernstigste gevolgen van een verhoogd Hg-gehalte in het buitenmilieu zijn voorgekomen in Japan. Door accumulatie van kwik via voedselketens (biologisch milieu) is de mens als laatste schakel in die ketens een indirect slachtoffer geworden van vervuiling van oppervlaktewateren met kwikverbindingen. Na veel studies kon onomstotelijk worden aangetoond dat de z.g. Minamata-ziekte, genoemd naar een stad aan een baai in Japan waar zij in 1953 het eerst optrad, zich bij de mens openbaarde na het geregeld consumeren van voedsel (in dit geval vis) met een verhoogd organisch Hg-gehalte (methylkwik).

De opname van methylkwik in het lichaam is bijna volledig. Relatief veel wordt opgeslagen in lever en nieren. Een duidelijke accumulatie treedt op in de rode bloedlichaampjes. Ongeveer 10% van de totale lichaamsbelasting aan methylkwik zou in het hoofd, vooral in de hersenen, aanwezig zijn en ca. 1% in elke 100 ml bloed. De uitscheiding van methylkwik vindt voornamelijk plaats via de faeces, urine en haren. Bij de mens is de uitscheiding via de faeces wellicht 10 x hoger dan via de urine. De biologische halfwaardetijd in de mens is ongunstig lang, ca. 70 à 90 dagen.

De Minamata-ziekte is een ernstige aantasting van het centrale zenuwstelsel. Hoewel reeds veel over het ziekteverloop bekend is wordt daarnaar nog steeds onderzoek verricht. Het sterftepercentage onder de patiënten in Japan was hoog. Het totaal aantal slachtoffers moet nu op 150 à 200 worden gesteld. Ook in Zweden en Finland zijn bij de mens aanzetten tot het ontstaan van de ziekte ontdekt. In haren, bloed en diverse organen zijn daar te hoge gehalten aan organisch Hg gevonden. Bijzonder ernstig zijn de waargenomen verschijnselen van Hg-accumulatie in baarmoeder en foetus bij de mens en de invloed van Hg op het ontstaan van chromosoomafwijkingen. Daarmede zouden aangeboren gevallen van Minamata-ziekte kunnen worden verklaard.

In Japan en Zweden is nog steeds veel onderzoek m.b.t. het kwikprobleem gaande. Speciale aandacht wordt daarbij besteed aan het opstellen van normen voor maximale kwikgehalten in het fysisch en biologisch milieu, inclusief de mens. Omstreeks 1967 is in Zweden een toegestane maximumwaarde voor totaal kwik in het bloed voorgesteld van 10 µg 100 ml. Om gevaren voor foetus-aantasting te voorkomen werd daarbij echter gesteld dat vrouwen in de vruchtbare leeftijd in het geheel niet aan alkylkwikverbindingen mogen worden blootgesteld. Een recente toxicologische-epidemiologische risico beoordeling van het voorkomen van methylkwik in consumptie vis heeft, eveneens in Zweden, geleid tot de volgende uitspraken over aanvaardbare drempelwaarden: 20 ng methylkwik/g bloed als geheel, overeenkomend met ca. 40 ng methylkwik/g rode bloedlichaampjes, en ca. 6000 ng methylkwik/g in haren. Een nog aanvaardbare dagelijkse opname door de mens van methylkwik zou komen op 0,03 mg of ca. 400 ng Hg/kg lichaamsgewicht. Bij het opstellen van deze drempelwaarde werd een veiligheidsfactor van 10 voldoende veilig geacht en derhalve ook gehanteerd.

De in Zweden in 1967 opgestelde norm voor het maximum toegestane methylkwikgehalte in consumptievis van 1 mg Hg/kg vers gewicht is sterk bekritiseerd. Slechts bij een consumptiebeperking van vis tot 1 x per week zou voldoende veiligheid worden verkregen. Eerst bij een gehalte van maxi-

maal 0,2 mg Hg/kg vers gewicht van vissen zou bij vrije consumptie volgens het huidige Zweedse consumptiepatroon de methyalkwik expositie voor de mens onder de gevarengrens blijven. Voor diverse Zweedse wateren zijn beperkingen voor visvangst en visconsumptie afgekondigd. Eenzelfde gedragslijn is gevolgd voor vele wateren in het gebied van de Grote Meren in Amerika. Daar is voor consumptievis overigens een norm voor het maximum methyalkwik gesteld van 0,5 mg Hg/kg vers gewicht.

Met betrekking tot de situatie in Nederland moet het volgende worden gesteld. I.v.m. de grote bevolkingsconcentratie, de sterke industrialisatie, de toepassing van moderne land- en tuinbouwtechnieken en de ligging van Nederland in de delta's van de zeer sterk geïndustrialiseerde stroomgebieden van Rijn, Maas en Schelde, mag worden verwacht dat de kunstmatige Hg-verrijking van het fysisch en biologisch milieu in Nederland reeds van ernstige omvang zal zijn. Eerste onderzoekresultaten in deze richting bevestigen deze verwachting. Het is daarom gewenst dat onderzoeken naar de inwendige en uitwendige bronnen van kwikvervuiling en naar de reeds plaatsgevonden Hg-contaminatie van het fysisch en biologisch milieu met kracht worden voortgezet c.q. worden aangevangen.

In verband met de diverse huidige en toekomstige gebruiken van Rijn- en Maaswater voor de inwendige waterhuishouding van ons land (o.a. voor de drinkwatervoorziening) dient de Hg-last van deze wateren nauwkeurig te worden gevolgd. In dit verband zal ook blijvende aandacht moeten worden besteed aan de Hg-contaminatie van het fysisch en biologisch milieu in meren en andere waterbekkens met opslag of andere functies, bijv. het IJsselmeer, de toekomstige Deltameren, spaarbekkens voor de drinkwatervoorziening etc. Met het oog op de huidige en toekomstige infiltraties van rivier- en ander oppervlaktewater in de bodem, bijv. in de duinen en het Veluwe-pakket, is het van belang het Hg-transport met water door de bodem en het verdere gedrag van Hg in de bodem te leren kennen.

Grote aandacht dient voorts te worden besteed aan het lot van kwik in vaste afvalstoffen bij de verwerking, bijv. verbranding of opslag in de bodem, van die afvalstoffen.

Conclusie

Tegen de achtergrond van de reeds elders verworven kennis en opgedane ervaringen omtrent de gevaren voor de volksgezondheid van milieuverrijking met kwik, moet het verder kunstmatig vrijkomen van dit metaal in het buitenmilieu, ook in Nederland, met kracht worden voorkomen. Kwik in welke vorm dan ook, dient uit het water-, bodem- en luchtmilieu te worden geweerd. In dit kader moet de huidige kwikhuishouding aan het aardoppervlak worden gewijzigd: het metaal en de verbindingen mogen na diverse gebruiken en verbruiken in de industriële en ook huishoudelijke sector zeker niet meer als afvalstof worden beschouwd. Evenals geldt voor diverse andere stoffen zal overgegaan moeten worden op terugwinning en hergebruik. Onderzoek hiernaar moet met kracht worden opgezet c.q. voortgezet. Zonder mogelijkheden van terugwinning en hergebruik zal de toepassing van kwikbevattende bestrijdingsmiddelen in de agrarische sector moeten worden gestopt.

De sanering van de kwikhuishouding in de stroomgebieden van Rijn en Maas is speciaal voor Nederland van uitermate belang.