

Kwik en chroom in het milieu

Verschijningsvormen, gedrag en toxiciteit

Literatuurstudie Kwik in het kader van het project
Kwik en Zwarte water

Michiel Kotterman en Martine van den Heuvel

Rapport C046/10



IMARES Wageningen UR

(IMARES - institute for Marine Resources & Ecosystem Studies)

Opdrachtgever:

Movares
Postbus 2855
3500 GW UTRECHT

Publicatiedatum:

21 juni 2010

IMARES is:

- een onafhankelijk, objectief en gezaghebbend instituut dat kennis levert die noodzakelijk is voor integrale duurzame bescherming, exploitatie en ruimtelijk gebruik van de zee en kustzones;
- een instituut dat de benodigde kennis levert voor een geïntegreerde duurzame bescherming, exploitatie en ruimtelijk gebruik van zee en kustzones;
- een belangrijke, proactieve speler in nationale en internationale mariene onderzoeksnetwerken (zoals ICES en EFARO).

© 2010 IMARES Wageningen UR

IMARES is onderdeel van Stichting DLO,
geregistreerd in het Handelsregister
nr. 09098104,
IMARES BTW nr. NL 8113.83.696.B16

De Directie van IMARES is niet aansprakelijk voor gevolgschade, noch voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van IMARES; opdrachtgever vrijwaart IMARES van aanspraken van derden in verband met deze toepassing.

Dit rapport is vervaardigd op verzoek van de opdrachtgever hierboven aangegeven en is zijn eigendom. Niets uit dit rapport mag weergegeven en/of gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier gebruikt worden zonder schriftelijke toestemming van de opdrachtgever.

A_4_3_1-V9.2

Inhoudsopgave

Samenvatting	4
Leeswijzer.....	5
1. Kwik speciatie; verschijningsvormen, chemische en fysische eigenschappen	6
1.1 De eigenschappen van kwik en het voorkomen in het milieu	6
1.2 Parameters die de omzetting van kwik beïnvloeden	8
1.3 Parameters die de methylering van kwik beïnvloeden.....	9
1.4 Demethylatie van kwik.....	10
2. Mobiliteit kwik: Invloed speciatie en omgevingsparameters	11
3. Biobeschikbaarheid en bioaccumulatie van kwik.....	13
3.1 Biobeschikbaarheid.....	13
3.2 Ophoping in organismen.....	13
4. Toxiciteit van kwik	17
4.1 Effecten van kwik op ongewervelde dieren.....	17
4.2 Effecten van kwik op vissen	17
4.3 Effecten van kwik op vogels.....	17
4.4 Effecten van kwik op de mens.....	18
4.5 Toxiciteitsdrempels.....	18
5. Kwik in (water) bodems	19
5.1 In het water	19
5.2 Op het land	19
5.3 Overgangsgebied	20
6. Chroom.....	22
6.1 Gedrag van Chroom in het milieu.....	22
6.2 Bioaccumulatie	23
6.3 Toxicologie	24
6.4 Discussie	26
7. Conclusies.....	27
Verantwoording	28
Referenties	29

Samenvatting

Kwik is een metaal dat door zijn toxische eigenschappen al jaren in de aandacht staat van milieumonitoring. Het metaal werd en wordt gebruikt voor vele toepassingen, en door zowel de natuurlijke als menselijke emissie komt het overal in het milieu voor. De voornaamste bronnen van kwikverontreiniging van water en land bestaan uit atmosferische depositie, aanvoer via zwevend stof in waterstromen en door specifieke industriële bronnen.

Kwik kent verschillende verschijningsvormen (speciatie); metallisch kwik, ionogeen kwik (zout) en organisch kwik. De toxiciteit van deze kwiksoorten verschilt sterk, ook het fysische, chemische gedrag en de ophoping in biota verschilt sterk per kwiksoort. Het feit dat kwiksoorten door biotische en abiotische processen in elkaar kunnen worden omgezet maakt de beoordeling van de risico's van kwikvervuiling nog lastiger.

Methylkwik wordt beschouwd als de meest toxische vorm van kwik. Dit wordt ook veroorzaakt door het feit dat methylkwik goed ophoopt in organismen en in de voedselketen. Hierdoor worden toxische concentraties eerder bereikt.

Metallisch kwik en ook de kwikzouten zijn pas bij hogere dosis toxisch, worden sneller uitgescheiden en hopen niet of nauwelijks op.

De omzetting van kwiksoorten door zowel biotische als abiotische processen is afhankelijk van veel factoren en valt daardoor niet eenvoudig te berekenen voor een gebied. Parameters als temperatuur, pH, organische stof en redox potentiaal beïnvloeden de omzettingreacties, maar kunnen ook een invloed hebben op het effect van de andere parameters op de kwikomzetting.

Het uiteindelijke effect van kwikvervuiling op het ecosysteem zal afhangen van de mate waarin het methylkwik ophoopt in de voedselketen. Dit is dan de resultante van de mate van kwikvervuiling en alle parameters die de omzettingreacties naar methylkwik en mate van biobeschikbaarheid beïnvloeden.

Chroom is een metaal waarvan het zeswaardig zout de grootste zorgen baart. Dit zout is toxisch en verdacht carcinogeen, maar de concentratie in het milieu is doorgaans laag. Door de reactiviteit van dit zout met organische stof (in sediment, zwevend stof) wordt het snel gereduceerd naar het driewaardig zout. Dit zout is minder giftig en heeft een veel lagere oplosbaarheid.

Ook bij chroom geldt dat de opname en ophoping van chroom in de voedselketen afhankelijk is van de omgevingsparameters. De ophoping van chroom door biota is niet hoog; er treedt niet of lage bioaccumulatie op in vis. In mossel is de ophoping wel hoger.

Ofschoon de vorm van chroom erg belangrijk is wat betreft toxiciteit zijn er relatief weinig data beschikbaar over de speciatie van chroom in biota. Deze studies beschrijven alleen dat het toxische chroom VI slechts een klein deel van de totale hoeveelheid chroom vormt.

Leeswijzer

Er is een enorme hoeveelheid literatuur gepubliceerd over kwik; vanaf eind jaren '60 kwamen de gevaren van kwik voor de menselijke gezondheid goed in beeld en zijn vele rapporten verschenen. De World Health Organisation en FAO organiseerde expert meetings over de menselijke consumptie van kwik en de risico's (Browne 1975) en de United Nations Environmental Programme produceerde rapporten (2002) over de risico's van kwik voor de menselijke bevolking. Vele wetenschappelijke rapporten en publicaties over het gedrag van kwik in het milieu zijn sindsdien verschenen.

De artikelen over kwik in het kader van kwik als contaminant beschrijven de volgende aspecten:

- de soorten kwik (chemische speciatie) metallisch, als zout of organisch,
- de chemische en biologische eigenschappen van deze soorten kwik
- de interacties tussen kwik(soorten); omzettingen van de een in de ander
- ophoping in biota en toxische effecten

Al de bovenstaande factoren worden in sterke mate beïnvloed door omgevingsparameters. De hoeveelheid en type zwevend stof (% organisch materiaal, klei), sediment karakteristieken (redox potentiaal, sulfide concentratie), pH, temperatuur en saliniteit hebben effecten op omzettingen van kwik, mobiliteit, biobeschikbaarheid en daarmee accumulatie en ecologisch risico. Omdat de interactie van kwik met milieuomstandigheden zo complex en afhankelijk van lokale omstandigheden is kan niet voor elke parameter "het" effect beschreven worden.

Daarom worden in deze literatuurstudie niet al deze parameters in detail beschreven, maar zal kort worden ingegaan op de belangrijkste gegevens die de speciatie, beschikbaarheid en bioaccumulatie van kwik beïnvloeden. Meer specifiek wordt ingegaan op die parameters die van invloed kunnen zijn in het beheer van het Zwarte Water en waterbodems in het algemeen.

Er is ook een kort literatuuronderzoek naar chroom uitgevoerd. De hoeveelheid data is ook groot, maar studies die precies bepalen wat het lot van de toxische vorm van chroom in het milieu is en hoe deze ophoopt in biota zijn erg schaars.

1. Kwik speciatie; verschijningsvormen, chemische en fysische eigenschappen

Van oudsher is kwik gebruikt in industriële toepassingen. Dit varieerde van houtverduurzaming en biociden met de giftige kwikzouten tot het gebruik van metallisch kwik in amalgaam, batterijen en thermometers. De giftige eigenschappen van kwik worden ook nu nog toegepast in de conservatie van sommige vaccins.

Het gebruik van kwik neemt af, maar het wordt nog steeds op grote schaal gebruikt. Soms, in het geval van goudwinning, illegaal en met grote vervuiling van de omgeving als gevolg.

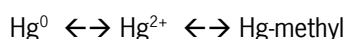
Kwik komt voor als

-Metallisch Hg (Hg⁰). Metallisch kwik is als enige metaal een vloeistof en is het meest bekend van thermometers. Metallisch kwik is vluchtig.

-Ionisch Hg²⁺. Ionisch kwik is de zoutvorm van kwik. Kwikzouten zijn tweewaardig en zijn relatief slecht oplosbaar. Kwikchloride is nog enigszins oplosbaar, maar kwiksulfaat is extreem onoplosbaar. Dit zout is tegenwoordig ook de voornaamste bron voor kwikwinning.

-Organisch HgCH₃. Organisch kwik bestaat doorgaans uit methylkwik, maar ook dimethylkwik wordt gevormd. Deze organische vormen van kwik lossen slecht op in water. Dimethylkwik is erg vluchtig en hoopt niet op in biota, methylkwik hoopt erg goed op in biota.

Kwik is een reactief metaal en kan onder milieuomstandigheden worden omgezet in de verschillende kwiksoorten door biotische en abiotische processen.



De omzetting van de ene soort kwik (bv metallisch) naar een kwikzout kan worden gevolgd door de omzetting naar een organische vorm van kwik. De chemie van deze omzettingen is op zich eenvoudig, maar de beïnvloeding door verschillende omgevingsparameters is erg complex. Daarnaast zijn deze omzettingen mogelijk door zowel chemische als microbiologische processen, waarbij het aan de omstandigheden ligt welk proces plaats vindt.

1.1 De eigenschappen van kwik en het voorkomen in het milieu

Hier zijn meerdere uitgebreide reviews over geschreven, in twee reviews van Lyon en anderen en Morel en anderen (Lyon, Ambrose et al. 1997; Morel, Kraepiel et al. 1998) zijn de volgende gegevens vermeld.

De eigenschappen van het kwik in het milieu hangen in grote mate af van de oxidatie-staat. Metallisch kwik is doorgaans een weinig stabiele vorm, alleen in de lucht vormt metallisch kwik een groot deel van de totale hoeveelheid kwik (zie tabel 1). In grond is Hg⁰ de meest voorkomende soort kwik, meer dan 90%. Dit zout bindt sterk aan organische stof en de mobiliteit wordt hierdoor beperkt. Methylkwik is ongeveer 1 tot 3% van de totale hoeveelheid kwik. Poriewater bevat vaak een hogere kwikconcentratie dan de waterkolom, een groter percentage hiervan bestaat uit methylkwik. Doorgaans is het aandeel methylkwik (van totaal opgelost kwik) in water hoger dan het percentage methylkwik in sedimenten, waarbij in zoetwater hogere percentages worden aangetroffen dan in mariene omgeving. In marien water is tot 5% methylkwik, in zoetwater kan dit oplopen tot 30%. Daarbij moet worden beschouwd dat de oplosbaarheid van kwik in water heel laag is en het overgrote deel van het kwik in het systeem gebonden is als anorganisch kwik aan sediment of zwevend stof.

Tabel 1. De speciatie van kwik in lucht, water en bodem

Compartiment	Voorkomen in percentage van totaal			opmerkingen
	Metallisch kwik	Ionisch kwik	methylkwik	
Lucht	>95	<5	<1	Slecht gedefinieerd en sterk locatie afhankelijk
zoetwater opgelost	<1	70-90	5-30	
Zoutwater opgelost	<1	>90	1-5	
Bodem	<1	>90	1-3	

Het bepalen van de totale hoeveelheid kwik in een milieucompartment geeft nog weinig informatie over de mogelijke toxische effecten omdat dit wordt bepaald door het soort kwik, de mobiliteit en de biobeschikbaarheid van dit kwik.

Tegenwoordig kan met verschillende analysemethoden al wel een onderscheid gemaakt worden tussen organisch kwik, metallisch kwik en kwikzouten. Ook een onderscheid tussen beschikbaar (reactief) kwik en gebonden kwik kan worden bepaald, maar in welke vorm het kwikzout zich bevindt (HgS, HgCl₂ etc) is niet echt mogelijk. Deze informatie geeft wel een beter beeld van het mogelijke risico van de kwikvervuiling.

De partitie van een metaal over water en vaste stof (sediment) wordt uitgedrukt in K_d, waarbij een hoge K_d betekent dat het metaal sterk bindt aan vaste stof. Voor veel metalen is de K_d sterk afhankelijk van omgevingsparameters, maar ook van de speciatie van het metaal in kwestie. Omdat kwik veel verschijningsvormen kent, die ook in elkaar kunnen worden omgezet, is het bepalen van één K_d van kwik niet realistisch. In de onderstaande tabel 2, overgenomen uit een EPA rapport (Allison 2005), zijn een aantal bepaalde K_ds weergegeven. Met Hg wordt het ionisch kwik (niet gespecificeerd naar type) aangeduid. Hoewel er een ruime variatie bestaat, is wel duidelijk dat kwikzouten sterk binden, en doorgaans sterker dan gemethyleerd kwik. De grote verschillen tussen de compartimenten vallen op, veroorzaakt door de andere samenstelling van de compartimenten. Maar ook binnen de compartimenten zijn grote verschillen gemeten, tot meer dan een factor 1000.

Tabel 2. Partiticoëfficiënten van ionisch kwik (Hg²⁺) en methyl-kwik gemeten in verschillende compartimenten

Table 2 Partition coefficients (log K_d in L/kg) from the literature search. Median values listed in boldface are from a previous compilation. Blank spaces represent instances for which no data was found or too few values were found to provide meaningful statistics.				
Metal	Soil/Water	Suspended Matter /Water	Sediment/ Water	DOC/Water
Hg median	3.8	5.3	4.9	5.3
range	2.2 - 5.8	4.2 - 6.9	3.8 - 6.0	5.3 - 5.6
N	17	35	2	3
CH ₃ Hg median	2.8	5.4	3.6	
range	1.3 - 4.8	4.2 - 6.2	2.8 - 5.0	
N	11	2	4	

1.2 Parameters die de omzetting van kwik beïnvloeden

Een aantal parameters hebben een grote invloed op de snelheid, mate en soort van omzetting van kwik.

Temperatuur

De temperatuur heeft, zoals kan worden verwacht, een effect op zowel de biologische als chemische processen in kwikomzettingen. Doorgaans verlopen de omzettingsprocessen sneller bij verhoogde temperatuur.

Een ander belangrijk effect van een verhoogde temperatuur is de evaporatie van metallisch kwik uit het systeem. Na reductie tot metallisch kwik kan door warmte (zonlicht) een aanzienlijk deel van het kwik worden verwijderd door verdamping.

Zuurstof

De aan- of afwezigheid van zuurstof, en daarmee ook de redoxpotential (reducerende of oxiderende omstandigheden) bepaalt in sterke mate welke biotische en abiotische processen kunnen optreden. Onder sterk reducerende omstandigheden zal Hg^{2+} sneller naar methylkwik of metallisch kwik worden gereduceerd dan onder oxiderende omstandigheden. Onder zuurstofrijke omstandigheden kan juist door biotische processen methylkwik gedemethyleerd worden. De redox-potential beïnvloedt dus ook de samenstelling van de kwiksoorten.

Microbiologie

Biologische omzettingen door bacteriën zijn afhankelijk van het type en hoeveelheid bacteriën aanwezig, maar ook van de omgevingsfactoren. Sulfaatreducerende bacteriën zijn belangrijke omzetters van Hg^{2+} naar methylkwik onder anaerobe omstandigheden, maar ook andere micro-organismen zijn hiertoe in staat. Onder aerobe omstandigheden zijn bepaalde bacteriën weer in staat om methylkwik te demethyleren. Ook reductie van kwikzout tot metallisch kwik door bacteriën is aangetoond.

Zuurgraad

De zuurgraad (pH) heeft een grote invloed op de snelheid van de omzettingsreacties door beïnvloeding van biologische en abiotische processen. Ook de mate van binding van kwik aan organische stof of klei kan worden beïnvloed.

Adsorptieprocessen

Alle kwiksoorten hebben een grote affiniteit voor organische stof, klei en opgeloste organische stof. Standaard genomen is niet-gebonden (vrij opgelost) kwik beter beschikbaar voor chemische en biologische omzettingsprocessen.

-Organische stof kan kwik aan zich binden door bv zuur- of sulfide groepen. Kwik heeft een grote affiniteit voor sulfide, een hoge concentratie sulfide in organische stof kan zeer efficiënt kwik vastleggen. Onder sommige omstandigheden kan de adsorptie van kwik, door oa de aanwezigheid van bacteriën en reactieve groepen in het organische stof, ook een omzetting door zowel abiotische (bv licht) als biotische processen bewerkstelligen (zie ook paragraaf 1.2).

-Opgeloste organische stof

De invloed van opgeloste organische stof (DOM, Dissolved Organic Matter) is niet uniform; kwik-DOM complexen kunnen zowel sterker als minder sterk binden aan klei. Zowel een positief als negatief effect van DOM op de methylering door bacteriën is gerapporteerd. Bepaalde actieve groepen van DOM kunnen de sterke binding van kwik aan organische stoffen verbreken (HgS band), waarna methylering van het vrije kwik sneller kan plaatsvinden.

-Invloed ionensterkte

Een hoge concentratie opgeloste ionen (een hogere zoutconcentratie) kan de binding van kwik met liganden (organische stof, klei, zuren, sulfiden) verzwakken, waardoor kwik in mindere mate gebonden is.

-pH

De pH heeft een grote invloed op de hoeveelheid vrij opgeloste kwik. De binding aan organische stof en klei wordt minder sterk bij lagere pH, de opgeloste concentratie kwik neemt toe.

Licht

Licht, en dan vooral ultraviolet licht (UV), kan abiotische omzettingen van kwik bevorderen. Het vluchtige dimethylkwik wordt in de atmosfeer snel tot metallisch kwik afgebroken en in aquatische systemen wordt ook methylkwik door zonlicht afgebroken (Ullrich, Tanton et al. 2001). Divalent kwik (Hg^{2+}) kan ook door zonlicht worden gereduceerd tot metallisch kwik in de aanwezigheid van humuszuren of metalen als ijzer en mangaan.

Omdat bovenstaande parameters vaak ook een effect op elkaar hebben kan hét effect van een parameter niet eenvoudig worden voorspeld.

Zo zorgt een lagere temperatuur in een watersysteem voor lagere microbiologische activiteit, maar vaak ook voor een hogere aeratie. Hierdoor kunnen bepaalde aerobe biotische processen (demethylatie bv) juist versneld worden ten opzichte van de methylering.

Resumé

De omzettingen van kwik worden sterk gestuurd door omgevingsfactoren. De uiteindelijke samenstelling van kwik in een milieucompartiment is dynamisch en niet eenvoudig te voorspellen.

1.3 Parameters die de methylering van kwik beïnvloeden

Methylkwik vormt het grootste risico van de kwiksoorten. Methylkwik wordt efficiënt opgenomen door biota en doorgegeven in de voedselketen (zie hoofdstuk 3) en is de meest giftige vorm van kwik. Daarom zijn de omstandigheden die methylering van kwik beïnvloeden erg belangrijk voor de inschatting van de risico's.

Ulrich en anderen hebben een zeer uitgebreid review geschreven over de omzettingen van kwik, en de methylering van kwik in het bijzonder (Ullrich, Tanton et al. 2001) Het is de rode draad in de evaluatie van de risico's van kwik dat de methylering sterk wordt beïnvloed door veel verschillende parameters.

1.4 Methylering van kwik

Veel soorten bacteriën zijn ertoe in staat, maar de potentie voor methylering is het hoogst onder anaerobe omstandigheden, en sulfaat-reducerende bacteriën worden gezien als de voornaamste methylkwik producenten in anaerobe sedimenten.

Abiotische methylering is ook aangetoond onder natuurlijke omstandigheden; hierbij is de aanwezigheid van andere reactiecomponenten nodig. Dit kan een antropogene stof zijn als bv trimethyllood, maar ook humus is in staat om de juiste omstandigheden voor methylering te creëren. Algemeen wordt aangenomen dat de abiotische methylering niet meer dan 10% van de totale methylering betreft.

Wat betreft de biotische methylering zijn de microbiologische samenstelling, de activiteit hiervan en de aanwezigheid van beschikbaar kwik (kwik aanwezig in die vorm dat het deel kan nemen aan de processen die ter sprake zijn) duidelijk van belang. De activiteit van de bacteriën is afhankelijk van de juiste omstandigheden, zoals temperatuur, pH en redox potentiaal (anaerobie). De beschikbaarheid van het aanwezige kwik voor methylering is sterk afhankelijk van de soort kwik en de mate van sorptie. De methylerende activiteit is meestal het hoogst in de bovenlaag van sedimenten, net onder de aerobe toplaag bij het omslagpunt van de redox-potentiaal. Hier heersen goede condities voor bacteriologische activiteit; aanwezigheid van koolstof- en energiebronnen voor het metabolisme van de bacteriën. Daarnaast is de beschikbaarheid van kwik dieper in het sediment (nog lagere redox potentiaal) doorgaans lager door de sterke binding van kwik aan sulfides.

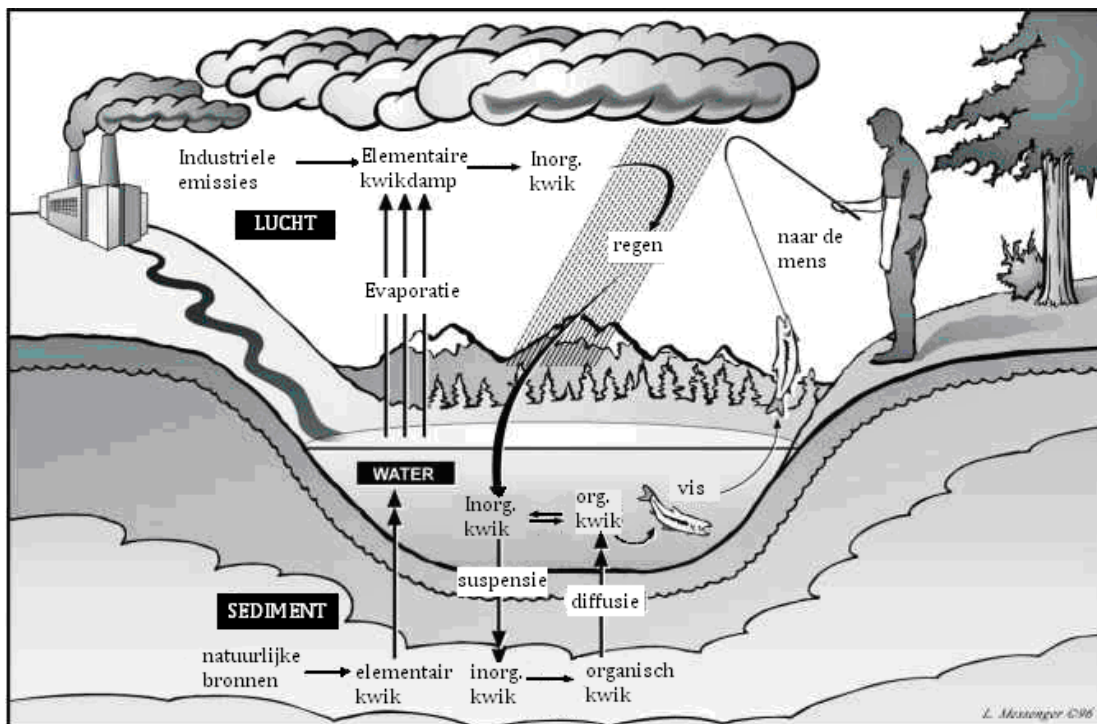
Zoals al eerder opgemerkt speelt de pH een belangrijke rol in de omzettingen van kwik. Binnen de range waarbij biologische activiteit optreedt heeft een lage pH (lager dan 6) een positief effect op de netto vorming van methylkwik. De beschikbaarheid van kwik voor methylering wordt doorgaans verhoogd bij lagere pH (minder sterke binding aan organische stof) en de demethylatie door andere bacteriën wordt vertraagd. Een lagere pH zorgt ook

voor een verhoogde oplosbaarheid van methylkwik in het water. Dit pH effect wordt ook waargenomen bij de verhoogde bioaccumulatie van methylkwik in vissen in meren met een verlaagde pH.

1.5 Demethylatie van kwik

Demethylering kan worden veroorzaakt door photolyse en door aerobe en anaerobe (methanogene) bacteriën. Photolyse wordt in sommige wateren met lage kwikgehalten als de belangrijkste demethylatieroute beschouwd (Morel, 1998 #45). Over het algemeen wordt de voornaamste demethylering veroorzaakt door aerobe bacteriën. In de winter zijn de temperaturen lager wat doorgaans resulteert in een hogere zuurstofspanning in het water en in de toplaag van sedimenten. Dit remt de biomethylatie en bevordert de biologische demethylatie. Een seizoensinvloed op de vorming en afbraak van methylkwik wordt hierdoor ook waargenomen.

In onderstaand figuur 1.1 is de complexe kwikcyclus vereenvoudigd weergegeven. Duidelijk is dat kwik zich door zowel lucht, water als bodem kan verspreiden en het lot van het kwik afhankelijk is van de lokale omstandigheden.



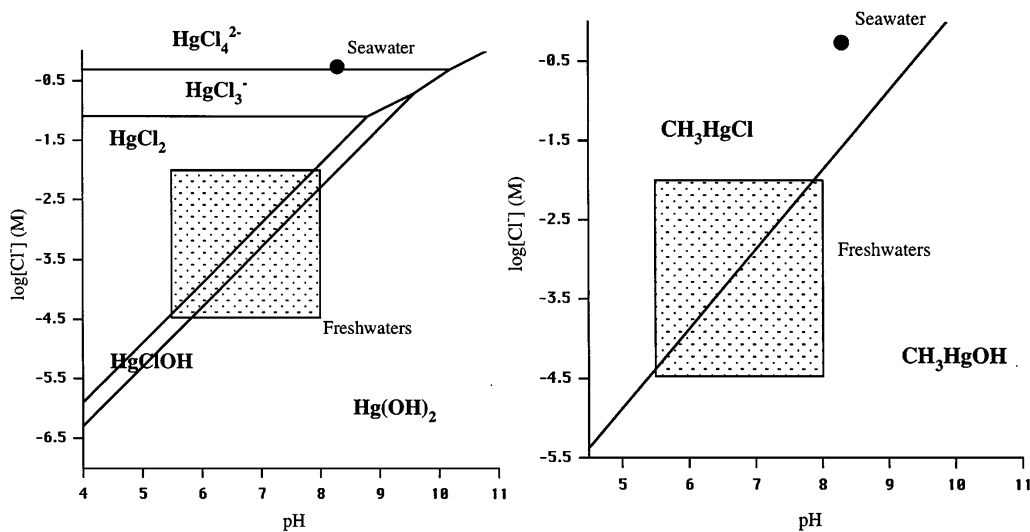
Figuur 1.1 Een vereenvoudigde weergave van de processen die leiden tot belasting van mens en milieu met kwik

2. Mobiliteit kwik: Invloed speciatie en omgevingsparameters

Mobiliteit wordt hier gebruikt als de beschrijving van de mogelijkheid van het kwik zich te verplaatsen naar een ander compartiment in het milieu. Een hoge mobiliteit van kwik kan grote effecten hebben op het gedrag van het kwik, kan leiden tot nalevering aan zowel het grond- als oppervlaktewater door een sterk verontreinigd sediment en tot verplaatsing van kwik over grote afstanden. Deze effecten kunnen allemaal van invloed zijn op het potentiële risico wat dit kwik kan opleveren.

Het gedrag van de diverse kwiksoorten is in de eerste plaats afhankelijk van de kwiksoort zelf (oplosbaarheid, reactiviteit) en van de omgevingsfactoren. Omdat kwiksoorten in elkaar kunnen worden omgezet, en veel parameters de omzettingen beïnvloeden is het gedrag, en daarmee de mobiliteit van kwik in een bepaald milieucompartment moeilijk in te schatten. Dit blijkt ook uit de verschenen publicaties over het effect van milieuparameters op het gedrag van kwiksoorten, de mate en richting van een bepaald effect is niet altijd vergelijkbaar. Zo wordt in het algemeen de oplosbaarheid van kwik verhoogd door een lage pH, maar ook juist een verlaagde oplosbaarheid (verhoogde vastlegging door bv organische stof) bij een lage pH is waargenomen. De mobiliteit wordt niet alleen bepaald door de kwiksoort zelf, maar ook door de matrix waarin het zich bevindt. Kwik dat van gebonden aan het sediment oplost in het poriewater heeft een grotere mobiliteit, maar ditzelfde anaeroob-sediment gebonden kwik kan ook door opwerveling worden verplaatst naar de waterkolom. Hier heersen aerobe omstandigheden en het slib kan door stroming worden verplaatst.

Ter illustratie is hieronder het effect van pH en saliniteit op de dominante verschijningsvormen van kwik weergegeven. De vorm waarin kwik zich bevindt wordt sterk beïnvloed door zoutgehalte en de pH, de hierdoor gevormde stoffen hebben weer een andere specifieke binding met klei of organische stof.



Figuur 2.1: Dominantie verschijningsvormen van hydroxy- en chloro-complexen van Hg²⁺ en MeHg als functie van pH en chlorideconcentratie. Overgenomen van Morel et al. 1998. (Morel, Kraepiel et al. 1998)

Bij de beschouwing van de mobiliteit van kwik in een bepaald milieucompartiment, en daarmee het potentiële risico van dit kwik, moeten daarom zowel de aanwezige kwiksoorten als de omgevingsfactoren, zeker als deze sterk kunnen wisselen, in ogenschouw genomen worden. Juist vanwege de complexiteit van de interacties is het lastig de mobiliteit goed te voorspellen.

Een aantal parameters heeft echter een robuust effect waarmee rekening gehouden kan worden;

- Aanwezigheid van klei en organische stof.

De verschillende kwiksoorten binden erg goed aan klei en organische stof. De mobiliteit, en daarmee het potentiële risico, van een hoge concentratie kwik in sediment is hierdoor sterk afhankelijk van het aandeel organische stof of klei in dat sediment. Bij gelijke concentraties kwik op droge stof basis is de mobiliteit van kwik in het sediment met slechts een laag organische stof of klei aandeel waarschijnlijk veel hoger dan in een sediment waar veel klei of organische stof (adsorptiecapaciteit) is. Daardoor zal in zandige grond eerder kwik uitspoelen naar grond- of oppervlaktewater dan in klei- of organisch materiaal rijke grond.

Dit proces van sterke kwikbinding is vaak beschreven voor kwikvervuilde sedimenten. Gagnon en anderen (Gagnon, Pelletier et al. 1997) toonden hoge kwikconcentraties, veroorzaakt door een oud chlooralkali productiebedrijf, aan in marien sediment. De concentraties liepen op tot 10 mg/kg drooggewicht, het organisch koolstofgehalte was ongeveer 5 %. Dit kwik was echter zo sterk gebonden aan de organische stof en organische sulfiden dat er geen significante remobilisatie optrad vanuit het sediment.

Ook andere auteurs laten met de aanwezigheid van sterke gradiënten in sedimentprofielen duidelijk zien dat kwik niet erg mobiel is. Een hoge mobiliteit van het kwik binnen het sediment zou de sterke gradiënten in het slib namelijk opheffen. De flux van kwik uit sediment naar het bovenliggende water is ook in verschillende studies onderzocht, deze concluderen dat er slechts een lage flux van totaal-kwik optreedt. (Gelinias, Lucotte et al. 2000; Yang and Rose 2003; Nguyen, Braun et al. 2009).

- Redox potentiaal

Over het algemeen is de mobiliteit van kwik onder anaerobe omstandigheden lager dan onder zuurstofrijke condities. Dit wordt veroorzaakt door de sterke binding van ionisch kwik aan sulfiden die onder sterk anaerobe condities veel voorkomen. Daarnaast is de samenstelling van de kwiksoorten iets anders onder anaerobe condities, en deze soorten binden sterker dan de prevalerende soorten onder aerobe omstandigheden (Gabriel and Williamson 2004).

3. Biobeschikbaarheid en bioaccumulatie van kwik

In dit hoofdstuk worden de processen van biobeschikbaarheid (de mogelijkheid om opgenomen te worden door biota) en bioaccumulatie (ophoping in organismen en voedselwebs) van kwik besproken. Zoals aangegeven in hoofdstuk 1 en 2, zijn deze processen afhankelijk van de soort kwik en van omgevingsparameters.

3.1 Biobeschikbaarheid

Biobeschikbaarheid geeft de hoeveelheid stof aan die daadwerkelijk door een organisme kan worden opgenomen. Ook al is er een hoog gehalte aan een bepaalde stof aanwezig in een waterbodem, betekent dit nog niet direct dat dit hoge gehalte ook allemaal door organismen kan worden opgenomen. De biobeschikbaarheid kan door allerlei factoren worden beïnvloed, zoals de karakteristieken van een stof, de omgevingsfactoren en de fysiologie van een organisme.

Zoals eerder besproken komt in water en waterbodem kwik vooral voor als anorganische kwikverbinding. Het percentage MeHg t.o.v. totaal Hg is meestal hoger in water dan in de waterbodem en hoger in zoet water dan in brak of zout water. In water is ongeveer 10-30% van het kwik gemethyleerd, in de waterbodem slechts 0,01-10%.

Kwik komt van nature in hele lage gehalten voor in water (Ullrich, Tanton et al. 2001). Niet vervuilde zoetwatersystemen hebben meestal gehalten aan kwik van < 5 ng/l totaalkwik, terwijl gehalten in vervuilde systemen in de ordergrootte van µg/l zijn. Achtergrondgehalten voor MeHg zijn ongeveer 0.02-0.1 ng/l in zoet water (Ullrich, Tanton et al. 2001).

In water is het meeste kwik (tot 95%) gebonden aan de in het water zwevende deeltjes. Opgelost organisch materiaal (Dissolved Organic Matter of DOM) is in staat om aanzienlijke hoeveelheden kwik te binden. Hierdoor zijn er dus mogelijk hoge waterconcentraties, maar deze hoeven niet per definitie opgenomen te kunnen worden door biota, aangezien de gebonden kwik, afhankelijk van de omgevingsomstandigheden, minder beschikbaar kan zijn voor opname (Ravichandran 2004). Ook de aanwezigheid van organische stof in waterbodems kan de opname van totaal Hg door organismen verminderen (Langston, 1982).

3.2 Ophoping in organismen

HgCl₂ en MeHg, zijn over het algemeen biobeschikbaar en worden goed opgenomen, terwijl Hg⁰ en dimethylkwik minder makkelijk worden opgenomen (Ullrich, Tanton et al. 2001). Kwik kan worden opgenomen uit water en sediment door kieuwen en huid van een organisme of via het eten van voedsel.

Voor ongewervelde soorten als schelpdieren, wormen, copepoden, amphipoden en zoöplankton geldt over het algemeen het volgende (uit: Luoma & Rainbow, 2000):

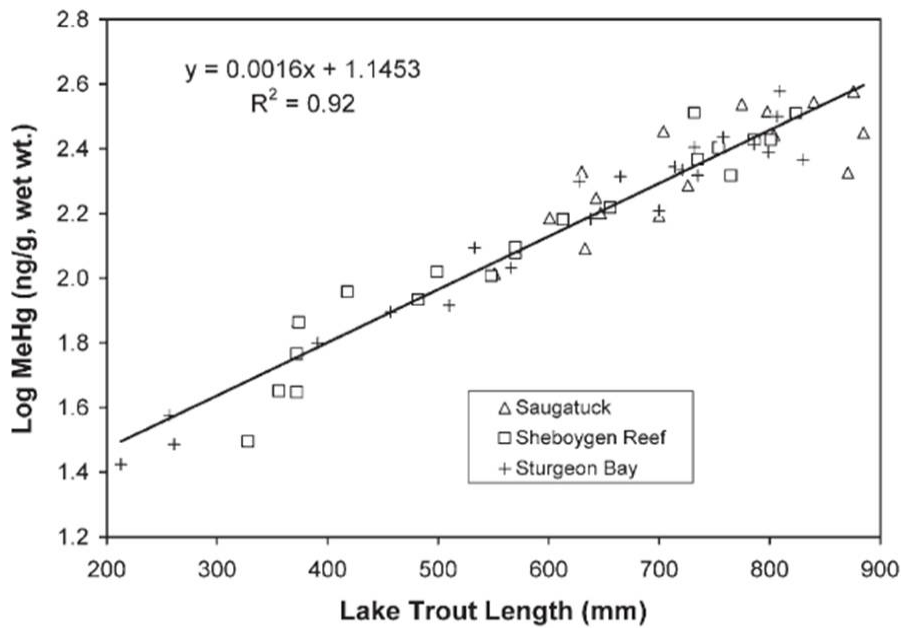
- MeHg concentraties in voedsel en in oplossing zijn veel lager dan die voor anorganisch Hg;
- Opnamesnelheid van MeHg uit de opgeloste fase is iets hoger dan die voor anorganisch Hg, maar dit scheelt niet veel;
- Assimilatie-efficiëntie varieert per voedseltype, maar is hoger voor MeHg dan voor anorganisch Hg;
- Dieet is de belangrijkste opnameroute voor zowel MeHg als anorganisch Hg;
- MeHg wordt langzamer uitgescheiden dan anorganisch Hg, maar verschillen zijn niet groot.

Dit alles leidt tot een opname van ongeveer 5-17% MeHg van het totaalHg in bijvoorbeeld polychaete wormen. Voornamelijk omdat gehalten aan MeHg in voedsel en in water zoveel lager zijn dan die van anorganisch Hg. Een uitzondering hierop zijn in enkele gevallen kreeftachtige soorten (Luoma & Rainbow, 2008). In phytoplankton, dat als voedsel voor deze soorten geldt, is anorganisch Hg gebonden aan de celmembraan, terwijl MeHg in het cytoplasma zit. Metalen die opgelost zijn in het cytosol (intracellulaire vloeistof) zijn goed beschikbaar voor kreeftachtige soorten, zoals copepoden.

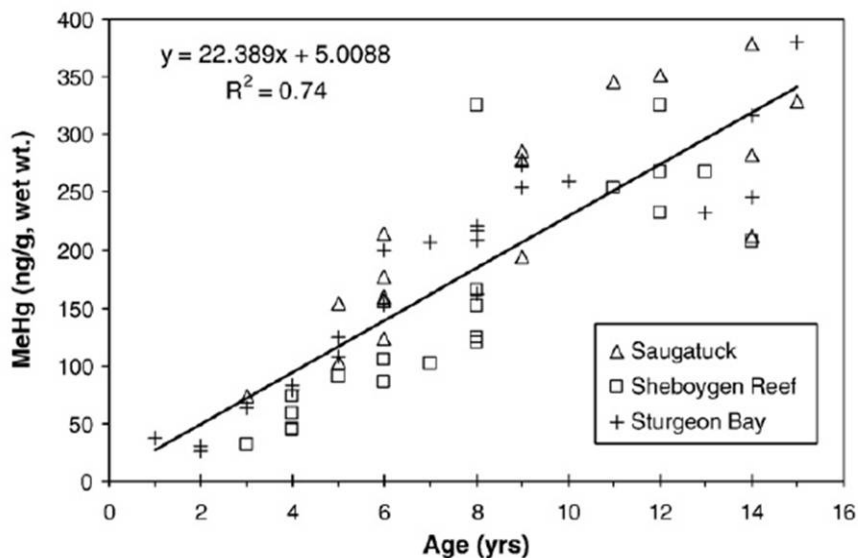
In gewervelde soorten zoals vissen wordt MeHg veel langzamer uitgescheiden dan anorganisch kwik. Daarnaast kan MeHg tot een miljoen keer geconcentreerd worden in microscopische deeltjes in de waterkolom, zoals bacteriën en algen (Miles et al, 2001). Deze deeltjes (voedsel voor copepoden) vormen een belangrijke blootstellingroute voor organismen. Hierdoor is er een grotere ophoping van MeHg in gewervelde soorten dan in ongewervelde soorten (Luoma & Rainbow, 2008).

Bioconcentratiefactoren, de mate waarin een stof direct vanuit zijn abiotische omgeving (water) wordt opgenomen, liggen in de ordergrootte van 10^4 - 10^7 voor MeHg in allerlei organismen. In Nederland zijn voor schelpdieren veld-BCF's afgeleid van 2728-13300 (l/kg natgewicht) voor MeHg en 1528-2728 (l/kg natgewicht) voor anorganisch Hg; voor vissen zijn dit 21700 (l/kg natgewicht) voor MeHg en 4774-21700 (l/kg natgewicht) voor anorganisch Hg (Smit et al., 2000). Ophoping van kwik kan hoog zijn in dieren, ook als gehalten in het abiotisch milieu relatief laag zijn. Gehalten aan kwik in pelagische vis worden vooral bepaald door de ophoping van kwik aan de onderkant van een voedselweb, zoals in algen en bacteriën.

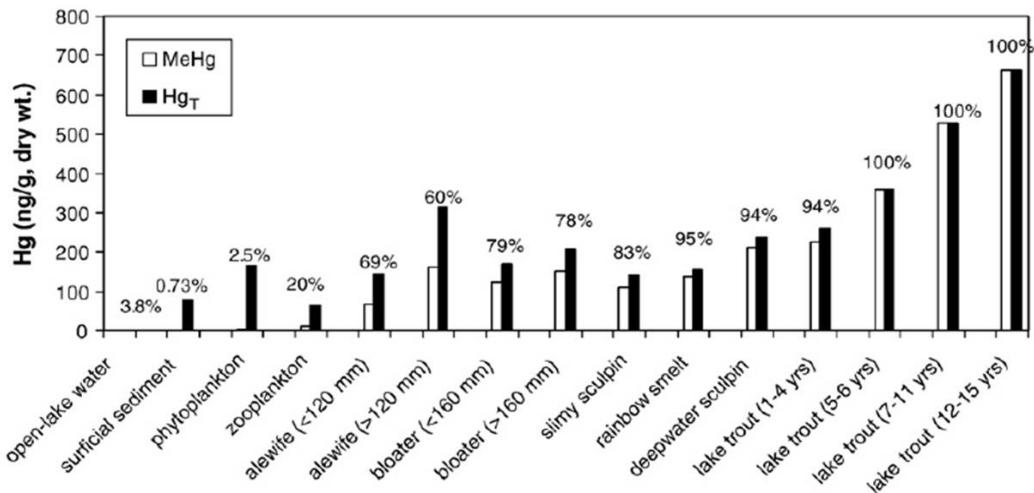
Naarmate de vis ouder en groter wordt neemt het gehalte aan methylkwik toe in de vis (zie figuren 3.1 en 3.2). De relatie tussen lengte van de vis en het MeHg gehalte is sterker dan die met leeftijd aangezien individuele variatie in groei mee wordt genomen in de lengtebepaling (Raymond & Rossmann, 2009).



Figuur 3.1 Relatie tussen lengte van vis (mm) en concentratie MeHg (log-schaal, ng/g natgewicht) in deze vis (uit: Raymond & Rossmann, 2009).



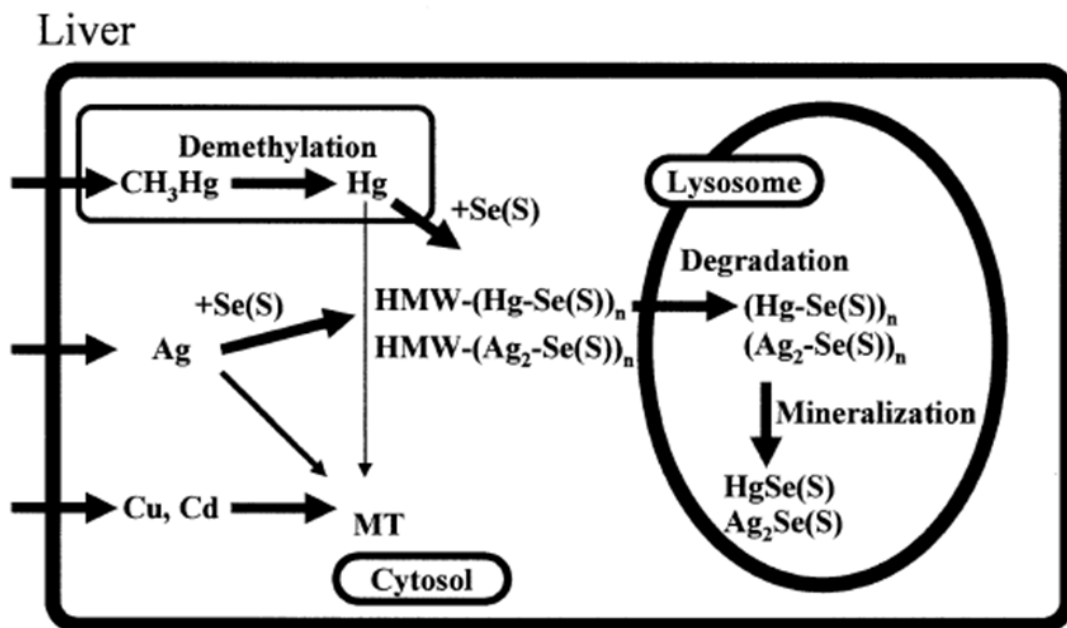
Figuur 3.2 Relatie tussen leeftijd van vis (jaar) en concentratie MeHg (ng/g natgewicht) in deze vis (uit: Raymond & Rossmann, 2009).



Figuur 3.3 Toename van gehalten aan methylkwik (MeHg) en totaal kwik (HG_T) bij toename van trofisch niveau (Pasquale, Lutz et al. 2009). Het trofisch niveau staat op de X-as en neemt toe van links naar rechts. Op de y-as staat het gehalte aan kwik (Hg) op basis van drooggewicht. Het symbool '%' boven de balkje geeft aan wat het percentage MeHg van het totaal Hg is.

Ophoping in voedselwebs

Gehalten aan totaal Hg nemen toe per trofisch niveau, het percentage MeHg van het totaal Hg neemt echter ook sterk toe per trofisch niveau (zie figuur 3.3). In algen bestaat ongeveer 15% van het totaal Hg uit MeHg en in ongewervelde soorten (zoals schelpdieren) is dit 20-50% (Slooff e.a., 1994; Pieters & Geuke, 1994). In kleinere planktivore of omnivore vis lager in de voedselketen is ongeveer 60-94% van het totaal Hg MeHg (Raymond & Rossmann, 2009). In visetende vis hoger in de voedselketen is 100% van het totaal Hg aanwezig in de vorm van MeHg (figuur 3.3). In spieren en huid van zeezoogdieren vormt MeHg 92-98% van het totaal Hg, terwijl dit in de levers van dezelfde dieren 3-12% is (Wagemann et al., 1998). Zeezoogdieren nemen kwik op via hun dieet in de vorm van MeHg en breken deze in de lever deels af tot inorganisch kwik (Ikemoto et al., 2004). Het anorganisch kwik kan vervolgens een complex vormen met selenium (HgSe), wat waarschijnlijk het inerte eindproduct vormt van het detoxificatieproces (zie figuur 3.4) (Wagemann et al., 1998; Ikemoto et al., 2004).



Figuur 3.4. Schematische weergave van detoxificatie processen van metalen, zoals deze plaats lijken te vinden in levers van zeezoogdieren (waaronder methylkwik, zie bovenste stappen: $\text{CH}_3\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}$. $\text{Hg} + \text{Se}(\text{S}) \rightarrow (\text{Hg}-\text{Se}(\text{S}))_n$). De dikte van de pijlen geeft de significantie van het proces aan. HMW = 'high molecular weight' eiwitten; MT = metallothioninen. Uit: Ikemoto et al. (2004).

MeHg hoopt dus meer op en wordt beter doorgegeven van het ene naar het andere trofische niveau dan anorganisch kwik. Dit is te verklaren doordat MeHg niet makkelijk wordt uitgescheiden in gewervelde organismen en gehalten aan MeHg in prooi-soorten hoger in het voedselweb toenemen. Voedselwebkarakteristieken (zoals aantal soorten binnen een web en de lengte van een keten naar een toppredator) bepalen de mate van ophoping in de hoogste trofische niveaus. Anorganisch kwik wordt wel aangetroffen in vliegende vogels en zoogdieren, maar dit is meestal te verklaren door de capaciteit van de desbetreffende soort om methylkwik om te zetten in de anorganische vorm (zie Figuur 3.4). In vis is MeHg vooral gebonden aan eiwitten.

Kwik lijkt in hogere mate op te hopen in voedselwebs in de waterkolom (pelagisch) in vergelijking tot bodemgebonden voedselwebs (benthisch) (Stewart et al., 2008; Chen et al., 2009). De toename van MeHg in een voedselweb is grotendeels gelijk in benthische en pelagische voedselwebs. Het verschil ligt vooral in de basis van het voedselweb. Benthische ongewervelde soorten bevatten over het algemeen lagere gehalten aan MeHg door verschillen in MeHg-speciatie en biobeschikbaarheid van MeHg in hun voedsel. De biobeschikbaarheid van MeHg in pelagische algen is waarschijnlijk hoger vanwege de partitie van MeHg in het cytoplasma van levende algen, in vergelijking tot de biobeschikbaarheid van MeHg gebonden aan de celmembranen van detritusdeeltjes (Stewart et al., 2008). Daarnaast heeft detritus een lagere energiewaarde dan levend plankton, wat leidt tot een lagere assimilatie van nutriënten en MeHg in desbetreffende consumenten.

In zowel meren als rivieren kunnen gehalten aan kwik in roofvissen redelijk goed voorspeld worden door de concentratie MeHg te meten onderin een voedselweb (bijvoorbeeld plankton en ongewervelde soorten). Dit is van groter belang dan verschillen in trofisch niveau van roofvissen, aangezien variatie tussen ongewervelde soorten groter is dan tussen vissoorten (Chasar et al., 2009). Dit komt doordat ongewervelde soorten meer een weerspiegeling zijn van seizoensinvloeden en biogeochemische variaties, die weer geassocieerd zijn met type substraat, stroming en redoxcondities. Vissen zijn meer mobiel, zijn groter en leven langer. Hierdoor integreren ze deze variatie in tijd en ruimte. Door metingen te verrichten in een aantal verschillende ongewervelde soorten (zoals schelpdieren, wormen en kreeftachtigen) in een systeem kan over het algemeen een adequatere voorspelling gedaan worden voor gehalten in predatoren van deze soorten dan door metingen in sediment of water. Ook zijn deze metingen in ongewervelde soorten meer representatief voor de desbetreffende locaties dan wanneer in predatoren (vissen) wordt gemeten.

Achtergrondgehalten voor kwik in niet vervuilde gebieden zijn ongeveer 0.2 µg/g in vis. Gehalten in predatoren van deze vissoorten zullen, zoals hierboven aangegeven, hoger zijn.

Opname door mensen

Mensen nemen kwik met name op via de voeding (Factsheet MeHg, www.rivm.nl). De inname via drinkwater en lucht is (in Nederland) verwaarloosbaar. In voeding komt vooral anorganisch Hg voor, maar in waterdieren, zoals schelpdieren en vissen is kwik gedeeltelijk of grotendeels aanwezig als MeHg (zie 'ophoping in organismen'). Metallisch kwik kan hiernaast door inademen van de damp goed worden opgenomen (80%). Opname van kwik door de huid is verwaarloosbaar.

4. Toxiciteit van kwik

De toxiciteit (giftigheid) van kwik is afhankelijk van de vorm waarin kwik zich bevindt. In dit hoofdstuk worden effecten van kwik besproken voor verschillende diersoorten, inclusief de mens. Studies zijn veelal gebaseerd op totaalkwik, waardoor er moeilijk onderscheid gemaakt kan worden tussen effecten van de verschillende vormen van kwik. Aangezien, zoals in hoofdstuk 3 is besproken, het merendeel van kwik in hogere trofische niveaus bestaat uit methylkwik zullen de effecten in deze organismen ook grotendeels veroorzaakt worden door methylkwik. Bekende toxiciteitsdrempels voor (methyl)kwik staan vermeld in dit hoofdstuk.

4.1 Effecten van kwik op ongewervelde dieren

De gevoeligheid van aquatische ongewervelde soorten voor kwik is heel wisselend. Het larvale stadium van ongewervelden is over het algemeen het meest gevoelig voor kwik. Een gehalte van 1-10 µg/l in water leidt over het algemeen tot acute toxiciteit voor het meest gevoelige stadium (embryo/larf) van verschillende aquatische ongewervelde dieren (Boening, 2000). Dit is gebaseerd op acute toxiciteitstesten met aquatische ongewervelde soorten, zoals schelpdieren en kreeftachtigen, bij verschillende temperaturen, saliniteit, pH en DOC-gehalte (Boening, 2000). Naast acute toxiciteit heeft het negatieve effecten op de voortplanting, groei, gedrag, metabolisme, osmoregulatie en zuurstofuitwisseling van ongewervelde soorten.

4.2 Effecten van kwik op vissen

In vissen heeft (methyl)kwik effecten op ondermeer gedrag, biochemie, groei, reproductie (kwaliteit reproductieorganen, spermakwaliteit, gametenproductie, hormoonhuishouding), ontwikkeling en overleving (Crump & Trudeau, 2009). Toxiciteit wordt beïnvloed door temperatuur, saliniteit, opgelost zuurstof en hardheid van het water (Boening, 2000).

Uit diëtexperimenten blijkt dat een verminderde reproductie wellicht het meest gevoelige effect van MeHg voor vissen is (Luoma & Rainbow, 2008). Dit komt omdat kwik in de moedervis worden doorgegeven naar de viseieren. Reproductie-effecten in viseieren vinden plaats bij 1-10% van de concentraties waarin effecten in volwassen vissen worden waargenomen. Embryomortaliteit bij vissen kan plaatsvinden bij 0.35-0.5 µg/g dw in bevruchte eitjes. Terwijl effecten van kwik in adulte vissen worden waargenomen bij 25 µg/g dw in hele vis.

De laagste gehalten waarbij effecten van opgelost MeHg op gedrag van vissen is waargenomen is 200 ng/l, terwijl dit voor reproductie ongeveer 100 ng/l bedraagt (Luoma & Rainbow, 2008).

4.3 Effecten van kwik op vogels

In vogels worden de hoogste gehalten aan kwik meestal in de lever en de nieren aangetroffen. MeHg wordt makkelijker opgenomen dan anorganisch Hg en langer vastgehouden. MeHg hoopt met name op in het eiwit van eieren, terwijl anorganisch Hg vooral terug te vinden is in eigeel (Boening, 2000). In aquatische systemen hebben visetende vogels meestal hogere kwikgehalten dan niet-visetende vogels.

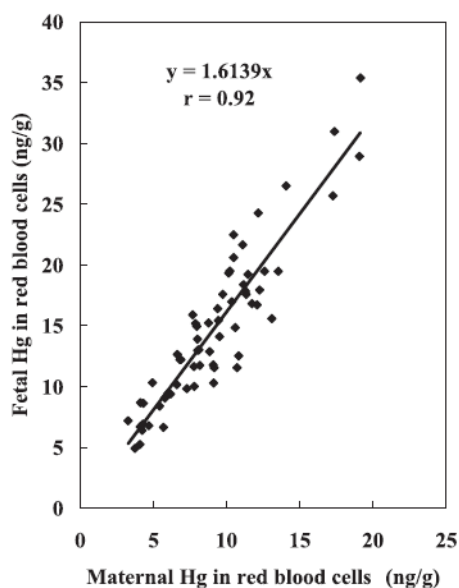
Ook bij vogels is reproductie een gevoelig stadium voor blootstelling aan kwik (Wolfe e.a., 1998). Een MeHg concentratie van 2,5 µg/g dw in het voedsel kan al tot verminderde reproductie bij vogels leiden (Heinz et al., 1979;). Daarnaast is MeHg neurotoxisch, wat tot verlamingsverschijnselen en gedragsafwijkingen kan leiden (Heinz et al, 1979). Ook is bekend dat MeHg het functioneren van het immuunsysteem van vogels kan aantasten (Spalding e.a., 2000; Henny e.a., 2002). Vogels die anorganisch Hg in het voedsel toegediend hebben gekregen laten een verminderde voedselinname zien en hierdoor een vertraagde groei (Boening, 2000).

Dit scala aan effecten is aangetoond tussen 0,1-0,5 mg/kg natgewicht in voedsel van vogels (o.a. Smit et al., 2000). In EQS (2005) staan een aantal andere, oudere, wetenschappelijke publicaties samengevat van negatieve effecten van MeHg op vogels. In deze publicaties van voor 1990 worden No Observed Effect Concentrations (NOECs) in voedsel van vogels genoemd van 0,25 - 4,3 mg/kg natgewicht (EQS, 2005).

4.4 Effecten van kwik op de mens

Bij herhaaldelijke blootstelling kan kwik zich ophopen in het lichaam. Ophoping van kwik in het lichaam is afhankelijk van de vorm waarin het zich bevindt (Honda et al., 2006). Hg⁰ en MeHg worden met name opgeslagen in de hersenen. Daarnaast kan Hg⁰ worden opgeslagen in de nieren en longen. Hg²⁺ kan niet door de hersenbarrière en wordt opgeslagen in de nieren. Kwik wordt doorgegeven van moeder naar het ongeboren kind; een directe relatie tussen gehalten in bloed in moeder en foetus is vastgesteld (zie figuur D).

Kwik en kwikverbindingen zijn zeer giftig voor de mens, in het bijzonder MeHg (Factsheet Methylkwik, www.rivm.nl). Effecten van kwik bij de mens zijn onder andere aantasting van het zenuwstelsel en het vertragen van de psychische en lichamelijke ontwikkeling bij ongeborenen. Hg⁰ en MeHg kunnen schade toebrengen aan het centrale zenuwstelsel en de ontwikkeling van het zenuwstelsel bij ongeborenen belemmeren. Daarnaast heeft (methyl)kwik negatieve effecten op (de ontwikkeling van) het hart- en vaatstelsel, immuunsysteem en voortplantingsorganen. Hg²⁺ wordt gebonden in het spijsverteringskanaal en is giftiger dan Hg⁺. Hg²⁺ en Hg⁺ kunnen niet door de hersenbarrière. Effecten van deze kwikverbindingen vinden met name plaats in de nieren.



Figuur 4.1 Relatie tussen gehalten aan Hg in bloed van moeder en foetus (© 2004, Americal Chemical Society, in: Honda et al., 2006).

4.5 Toxiciteitsdrempels

De MilieukwaliteitsNorm (MKN) van de KRW voor methylkwik in biota is 20 µg/kg versgewicht (EU, 2008). Voor vissen geldt dat kwik in vis voor 60-100% bestaat uit MeHg. De MKN voor MeHg kan daarom vrijwel direct worden vergeleken met gehalten aan totaal Hg in vis. Voor schelpdieren en andere ongewervelden is het percentage MeHg van het totaal Hg ongeveer 50% (Pieters & Geuke, 1994). Hiermee dient rekening gehouden te worden als gehalten aan totaal Hg in schelpdieren en andere ongewervelden worden getoetst aan de MKN voor MeHg.

De toxiciteitsdrempel voor vis en andere dieren is 0.1-0.3 mg/kg in het lichaam van het desbetreffende organisme en zou hiermee beschermend moeten zijn voor effecten als acute toxiciteit, groeiemming, reproductie-afname en gedragsafwijkingen (Yearley et al., 1998; Beckvar et al., 2005).

De huidige Europese normen voor consumptie van visproducten, schaal- en weekdieren bedragen 0.5-1 mg/kg versgewicht (natgewicht) (EG nr 1881/2006, 19 december 2006) en liggen hiermee veel hoger dan de hierboven genoemde MKN voor bescherming van het milieu (0.02 mg/kg versgewicht).

5. Kwik in (water) bodems

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de Nederlandse situatie.

5.1 In het water

In de Nederlandse situatie, waar het sediment doorgaans rijk is aan organische stof en klei, is het merendeel van het kwik door de hoge affiniteit hieraan gebonden en is de mobiliteit van kwik gering. Een hoge kwikconcentratie in het slib kan nog wel vele jaren zorgen voor een nalevering van kwik aan het water, waardoor een verbetering van de milieusituatie (wat kwik betreft) niet snel bereikt zal worden. Aan de andere kant zal de sterke mate van kwikbinding aan het sediment er ook voor zorgen dat er geen hoge flux van kwik naar het water optreedt. De biologische beschikbaarheid van kwik is laag waardoor er niet snel, ook niet bij een hoge concentratie kwik in het slib, een erg hoge kwikconcentratie in organismen zal optreden.

De omgevingsomstandigheden in de Nederlandse binnenwateren zijn relatief constant door zowel het klimaat, de bodemgesteldheid als de regulering van de waterstand. Extreme verschillen in temperatuur, zuurgraad, zuurstofgehalte of zoutgehalte, die een effect op kwikomzettingen, kwikconcentraties en biologische beschikbaarheid in het water kunnen hebben, komen niet vaak voor. Als gevolg daarvan zullen grote verschillen in kwikconcentraties in het water, en resulterend grote verschillen in biota, niet optreden over een kort tijdsbestek.

Er zijn wel factoren die plaatselijk een verstoring van de kwikconcentraties kunnen veroorzaken. Bij een relatieve geringe diepgang van het water kan door zowel windgolven, een verhoogde waterafvoer als door turbulentie door scheepvaart verstoring van het sediment optreden. Hierdoor kan door opwerveling van fijn slib (erosie) een bepaalde mate van kwikmobilisatie plaatsvinden. Deze mobilisatie kan bestaan uit afwenteling naar een volgend waterlichaam, waarbij het zwevend slib door stroming wordt afgevoerd. De biologische beschikbaarheid van het kwik kan ook verhoogd worden door verhoogd contact van het slib met water (grotere uitwisselingsmogelijkheden) en omdat het anaerobe slib door resuspensie aeroob wordt. Daarnaast kan in het geresuspendeerde slib door de veranderde omstandigheden een omzetting van kwik naar andere, eventueel meer biologische beschikbare, kwiksoorten optreden.

Monitoringgegevens in biota (aal) van Nederlandse oppervlaktewateren tonen aan dat de Milieukwaliteitsnorm (MKN) voor kwik, 0.02 mg/kg natgewicht, op veel plaatsen wordt overschreden. De kwikbelasting in het Nederlandse aquatische milieu is dus hoog.

5.2 Op het land

De bron van kwik in het terrestrische milieu is lokale vervuiling en atmosferische depositie. Atmosferische depositie van kwik leidt tot binding van kwik aan de grond. Door de sterke binding aan organische stof of klei wordt kwik niet snel dieper in de bodem getransporteerd, hierdoor kan de gebonden kwik bij erosie (als gevolg van sterke regenval) naar het oppervlaktewater vervoerd worden. Deze erosie en uitspoeling naar het oppervlaktewater ("run off") vindt vooral plaats in heuvelachtige gebieden. Door de doorgaans relatief grote oppervlakte van het stroomgebied ten opzichte van het watersysteem is de bijdrage van atmosferische depositie groot in relatief schone gebieden.

Naast deze twee bronnen van kwik kunnen gebieden die regelmatig overstromd worden (uiterwaarden bv) ook door de depositie van kwikvervuild slib vervuuld raken. Het lot van dit kwik, voor het merendeel gebonden aan zwevend stof met een hoog gehalte organische stof, is afhankelijk van de omstandigheden. Onder aerobe omstandigheden is kwik doorgaans wat beter oplosbaar (afhankelijk weer van de samenstelling van het slib), enige uitspoeling naar de bodem is niet onwaarschijnlijk. Als de bodem relatief schoon is zal het kwik waarschijnlijk weer snel aan klei of organische stof adsorberen. Daarnaast kan het slibgebonden kwikzout tot metallisch kwik worden gereduceerd onder invloed van humuszuren, al dan niet bevorderd door zonlicht, gevolgd door verdamping.

Het gedrag van kwik in droge bodem komt in grote mate overeen met kwik in aquatische systemen. De verschillende kwiksoorten; metallisch kwik, kwik zouten en organisch kwik komen ook voor in terrestrische bodems. De omzettingen in elkaar en effecten van adsorptie zijn vergelijkbaar met aquatische bodems. De invloed van een aantal parameters op de speciatie, omzetting en mobiliteit van kwik zijn in droge bodems wel

anders. Tot op een veel grotere diepte dan in sediment is de (niet waterverzadigde) bodem aeroob en ook de scherpe gradiënt die in sediment optreedt, is afwezig in de bodem. In droge bodem zijn veel grotere temperatuurgradiënten met invloed op omzettingsprocessen en verdamping van metallisch kwik.

Gabriel en Williamson (2004) hebben een overzichtelijk overzicht artikel geschreven over het gedrag van kwik in bodems.

Onder geoxideerde omstandigheden (droge bodem, aeroob) zijn de meest voorkomende anorganische kwikvormen $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_2 , HgOH^+ , HgS en Hg^0 . Methylkwik vormt slechts een paar procent van het kwik. Welke vormen domineren in een specifieke bodem is afhankelijk van de aanwezigheid van OH^- , Cl^- en S^{2-} ionen. Reductie van kwik naar metallisch kwik, gevolgd door verdamping, kan hier ook plaatsvinden.

Ook in de droge bodem zullen deze kwikvormen voor het overgrote deel geadsorbeerd zijn aan bodemdeeltjes: organische stof of klei. De samenstelling van de grond is daarom van belang voor de capaciteit van kwikvastlegging. De binding van kwik aan organische stof of klei is sterk afhankelijk van twee factoren; de concentratie opgeloste ionen en de zuurgraad. Een hogere concentratie ionen (verzilde grond) en een lagere pH, al dan niet in combinatie, kan de mate van kwikadsorptie aan klei of organisch materiaal verminderen en hiermee de mate van uitspoeling naar het grond- of oppervlaktewater vergroten.

De pH heeft ook een effect op de mate van kwikbinding; bij een lagere pH heeft organische stof de hoogste capaciteit om kwik te binden, al zijn er uitzonderingen hierop gemeld. Bij hogere pH (neutraal tot basisch) heeft klei een grotere affiniteit voor kwik, ook door de veranderde kwik samenstelling bij een hogere pH.

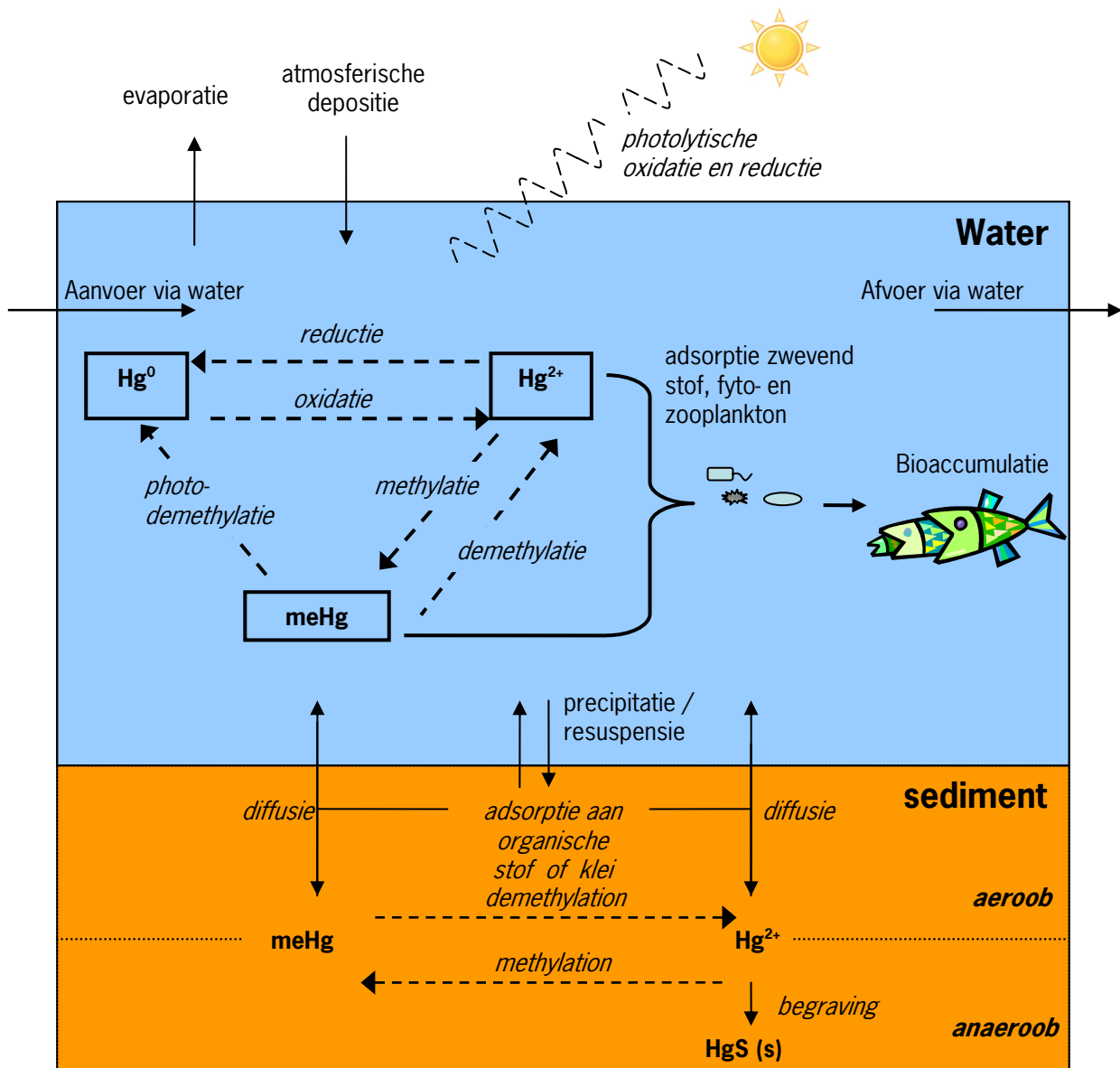
In een gereduceerde omgeving (doorgaans een waterverzadigde bodem) worden vaak de volgende vormen van kwik aangetroffen; HgSH^+ , HgOHS en HgClSH . Ook hier is het aandeel methylkwik laag, slechts enkele procenten van het totaal.

5.3 Overgangsgebied

In gebieden met een sterk wisselende waterstand zijn een aantal parameters met invloed op kwik aan verandering onderhevig. De meest in het oog springende is de overgang van zuurstofrijk naar zuurstofarme condities en weer terug. Door overstroming en zuurstofgebruik door afbraak van organische stof kan een anaeroob milieu ontstaan. In oxische milieus is de oplosbaarheid van kwik species in het algemeen hoger dan in anoxische milieus. (Mailman, Stepnuk et al. 2006). Door de veranderde omstandigheden zal de samenstelling van de kwikzouten wat veranderen (zie hierboven). Ook kan onder anaerobe omstandigheden de snelheid van biologische methylering van kwik toenemen. Methylkwik is beter oplosbaar in water en adsorbeert iets minder aan bodemdeeltjes dan de meeste kwikzouten. Als deze uitspoelt naar het oppervlaktewater kan dit resulteren in een verhoogde methylkwik accumulatie in biota. Aan de andere kant leidt waterpeildaling tot een verhoogde zuurstofspanning in de grond. Hierdoor kan de snelheid van demethylatie (microbiologisch) toenemen, wat de bioaccumulatie van kwik kan verminderen. De buffercapaciteit van de ondergrond voor kwik speelt een grote rol in het uiteindelijke effect; in zandgrond zal sneller kwik uitspoelen naar het grond- of oppervlaktewater dan in een klei of veenbodem.

Resumé

In de onderstaande figuur 5.1 is nogmaals de kwikcyclus in het aquatische milieu weergegeven, toegespitst op de Nederlandse situatie. Kwik is voornamelijk afkomstig van oude verontreinigingen in het sediment en van aanvoer via het water. De afvoer van kwik komt door evaporatie van metallisch kwik (in de Nederlandse situatie niet erg hoog) en door afwenteling op het benedenstroomgebied. Zowel anorganisch als organisch kwik wordt opgenomen door organismen, maar door een veel efficiëntere opname van het methylkwik nemen de gehalten hiervan toe in de voedselketen. De complexe cyclus van kwik binnen het watersysteem kan op hoofdlijnen gevolgd worden door metingen van kwik in geschikte compartimenten en door het invoeren van de parameters in hiervoor speciaal ontwikkelde kwikmodellen (Knightes, 2008). Omdat het toxische effect van kwikvervuiling van watersystemen zich het sterkst manifesteert in de ophoping van methylkwik in biota geven de metingen van kwik in biota de meest relevante informatie. Door de bioaccumulatie van kwik kan de blootstelling aan kwik in een bepaald watersysteem het meest gevoelig worden gemeten hoger in de voedselketen.



Figuur 5.1. Een schets van de situatie in Nederlands oppervlaktewater die bij een hoge concentratie totaalkwik kan leiden tot vervuiling van biota met methylkwik.

6. Chroom

De hoeveelheid literatuur over chroom in het milieu is minder overvloedig dan voor kwik. Een aantal studies die veel informatie verzameld hebben voor kritische reviews (Kimbrough et al, 1999) en risico-inschattingen, waaronder een studie door de Europese Unie (Munn and S. Pakalin 2005), en een RIVM rapport (Oomen 2007) worden in dit hoofdstuk geciteerd. Daarnaast wordt er ook aan artikelen specifiek over het gedrag van chroom in water systemen en biota gerefereerd.

Chroom wordt gebruikt in staalproductie (verchromen), in pigmenten en verduurzaming van hout ("Wolfram zout"). Het chroom komt als chroomzout voor in meerdere valenties, twee vormen, Cr^{III} en Cr^{VI} zijn het meest interessant. Cr^{VI} is interessant vanuit toxicologisch oogpunt omdat deze veel toxischer is voor mens en dier dan Cr^{III}. Cr^{III} is een weinig reactieve en weinig toxische vorm die doorgaans in de hoogste concentraties wordt aangetroffen. Chroom is in tegenstelling tot kwik een normaal metaal; metallisch chroom is een vaste stof en niet vluchtig.

6.1 Gedrag van Chroom in het milieu

Het zeswaardige chroom (Cr^{VI}) is een sterke oxidator en reageert met veel typen organische stof. Het chroom wordt daarbij gereduceerd tot het driewaardig chroom (Cr^{III}). Er zijn grote verschillen tussen de oplosbaarheid en binding van Cr^{VI} aan sediment en die van Cr^{III}, deze staan vermeld in onderstaande tabellen.

Onderstaande tabel is overgenomen uit een EPA rapport (Allison 2005). Duidelijk is de grote marge tussen de gevonden waarden, maar ook het grote verschil tussen drie- en zes-waardig chroom. De Kd voor Cr^{III} is veel hoger dan die van Cr^{VI}, wat leidt tot een veel sterkere binding aan sediment en zwevend stof.

Tabel 3.

Partition coefficients (log K_a in L/kg) from the literature search. Median values listed in boldface are from a previous compilation. Blank spaces represent instances for which no data was found or too few values were found to provide meaningful statistics.				
Metal	Soil/Water	Suspended Matter /Water	Sediment/ Water	DOC/Water
Cr(III) median	3.9	5.1	4.5	
range	1.0 - 4.7	3.9 - 6.0		
N	43	25		
Cr(VI) median	1.1			
range	(-0.7) - 3.3			
N	24			

In onderstaande tabel 4 zijn specifiek wat waarden vermeld van Kd's van Cr^{III} en Cr^{VI} in experimenten met zeewater en slib. Ook de partitie van chroom tussen algen en zeewater is onderzocht, wat interessant is omdat hiermee de opname van chroom door bv mosselen beter kan worden verklaard.

Tabel 4. Gemeten Kd's in zeewaterexperimenten voor de partitie over zeewater en slib en zeewater en algen, voor zowel totaal chroom als Cr^{III} en Cr^{VI}.

Compartiment	Kd			Opmerkingen	Referentie
	Cr	Cr ^{III}	Cr ^{VI}		
Slib versus zeewater	2.6 x10 ³ – 3.2 x 10 ⁴				(Comber, Gunn et al. 1995)
Slib versus zeewater		3.4x10 ⁴	9.4x10 ² - 2.3x10 ³	Door reductie Cr ^{VI} naar Cr ^{III} gedurende de meting is Kd-waarde Cr ^{VI} aan de hoge kant	(Wang, Griscom et al. 1997)
Drooggewicht algen versus zeewater		1.2x10 ⁴ - 3x10 ⁵	1.9x10 ² - 5x10 ²		(Wang, Griscom et al. 1997)

Door de lage oplosbaarheid van Cr^{III} en de hoge Kd wordt het voornamelijk aangetroffen gebonden aan zwevend stof en sediment, Cr^{VI} heeft wel een redelijke oplosbaarheid in water en bindt veel minder sterk aan sediment, het is daarom veel mobieler in het (grond)water.

In het milieu wordt chroom voornamelijk, maar niet uitsluitend, als Cr^{III} aangetroffen (Bulgariu, Juravle et al. 2008) In marien sediment wordt Cr^{VI} snel gereduceerd naar Cr^{III} (Wang, Griscom et al. 1997).

In zoetwater wetlands is chroom sterk gebonden aan organische stof. Na reductie van Cr^{VI} tot Cr^{III} vindt een nog sterkere binding aan organische stof plaats (Mattuck and Nikolaidis 1996). In deze studie werd geen Cr^{VI} in poriewater gedetecteerd.

In een uitgebreide studie van Hursthouse en anderen (Hursthouse, Matthews et al. 2003) wordt het gedrag van chroom in sediment bestudeerd. De flux naar poriewater is afhankelijk van de redox chemie (met aanwezigheid van ijzer en mangaan) en de hoeveelheid organische stof. Organische stof (DOM) lijkt de oplosbaarheid van Cr^{III} te bevorderen. Zoals bij veel metaalionen wordt de oplosbaarheid verhoogd door lagere pH (Mattuck and Nikolaidis 1996). Ook saliniteit heeft een sterk effect; bij hogere saliniteit is de binding aan het sediment sterker. De verhouding tussen Cr^{III} en Cr^{VI} is in sediment doorgaans veel groter dan 1, in poriewater is verhouding tussen opgelost Cr^{III} en Cr^{VI} echter rond de een. Dit wordt veroorzaakt door de grotere oplosbaarheid (en kleinere Kd) van Cr^{VI}. Dieper in het sediment neemt deze verhouding in het poriewater toe naar rond de 2.

In theorie is de omzetting van Cr^{III} tot Cr^{VI} mogelijk in de aanwezigheid van sterke oxidatoren als MnO₂ en de juiste redox-potentiaal (aerobe omstandigheden). Dit proces kan optreden in het milieu, maar door zowel de gelimiteerde beschikbaarheid van MnO₂ als ook de grote beschikbaarheid van reductanten is Cr^{III} de meest voorkomende vorm van chroom

6.2 Bioaccumulatie

De bioaccumulatie van chroom lijkt laag te zijn, de data hierover zijn erg beperkt (Velma, Vutukuru et al. 2009). In deze review over de ecotoxicologie wordt gesteld dat in schelpdieren nog wel hoge gehalten chroom worden gemeten, in vis minder. Goede data worden echter niet verstrekt. In de review van Kimbrough en anderen (Kimbrough et al, 1999) worden BCFs (bioconcentratiefactoren) vermeld van 3 tot 10 in de filet en lever van regenboogforel respectievelijk. In andere bodembewonende vissen zijn hogere waarden vermeld tot ruim 2000 keer de concentratie in het omringende water, maar wel lager dan de concentratie in het sediment.

In voedsel-filtreerders als mosselen en oesters zijn BCFs gerapporteerd voor Cr^{III} en Cr^{VI} van 86 tot 192, respectievelijk. Algemeen wordt aangenomen dat er weinig tot geen biomagnificatie in de voedselketen optreedt. Een storende factor is dat bij deze studies niet altijd de speciatie van het chroom goed is geanalyseerd; omzettingen van Cr^{VI} naar Cr^{III} kunnen plaatsvinden in zowel het milieu als na opname door het organisme. Dit kan de resultaten aanzienlijk beïnvloeden.

De opname van chroom door algen en mossels is uitgebreid onderzocht (Wang, Griscom et al. 1997). De ophoping door algen vanuit water is een factor 10^4 a 10^5 wat betreft Cr^{III} , voor Cr^{VI} is de ophoping een factor 100 lager. De assimilatie-efficiëntie door mosselen is laag voor Cr^{III} uit sediment (minder dan 1%), maar voor Cr^{VI} uit opgenomen algen bedraagt het tussen de 1 en 10%. Ook blijkt uit deze studie dat Cr^{VI} wel relatief goed wordt opgenomen uit de waterfase door mosselen, maar ook sneller wordt uitgescheiden dan Cr^{III} . De belangrijkste opnameroute door mosselen van Cr^{VI} is dan ook via de waterfase, Cr^{III} wordt voornamelijk via het voedsel opgenomen (Wang, Griscom et al. 1997)

De resulterende concentratiefactoren van Cr^{III} in biota zijn uiteindelijk hoger dan die van Cr^{VI} . In deze studie is niet het aandeel Cr^{III} en Cr^{VI} in de mossel geanalyseerd, op grond van een rekenkundig model is tussen de 13 en 38% van de totale hoeveelheid chroom in de mossel het toxische Cr^{VI} .

Hursthouse et al.(2003) bestudeerden de ophoping van chroom door mosselen (waterfilteraar) en zagers (slib bewonende roofworm). De chroomophoping door mosselen en zagers was in deze studie verschillend, mosselen nemen in hetzelfde milieu tot 8 keer meer chroom op dan zagers, tot 22 mg/ kg dw. De aanwezigheid van organische stof in sediment verminderde de opname van chroom door zagers. De bioconcentratiefactoren tussen zager/mossel en sediment zijn lager dan 1. Als de bioconcentratie wordt berekend op basis van "biologische beschikbaar" Cr (fractie chroom dat makkelijk extraheerbaar is uit het sediment) is de maximale waarde bij mossel maximaal 1.5. Helaas is er in de studie van Hursthouse geen onderscheid gemaakt tussen de 3- en 6-waardig chroom in de organismen.

6.3 Toxicologie

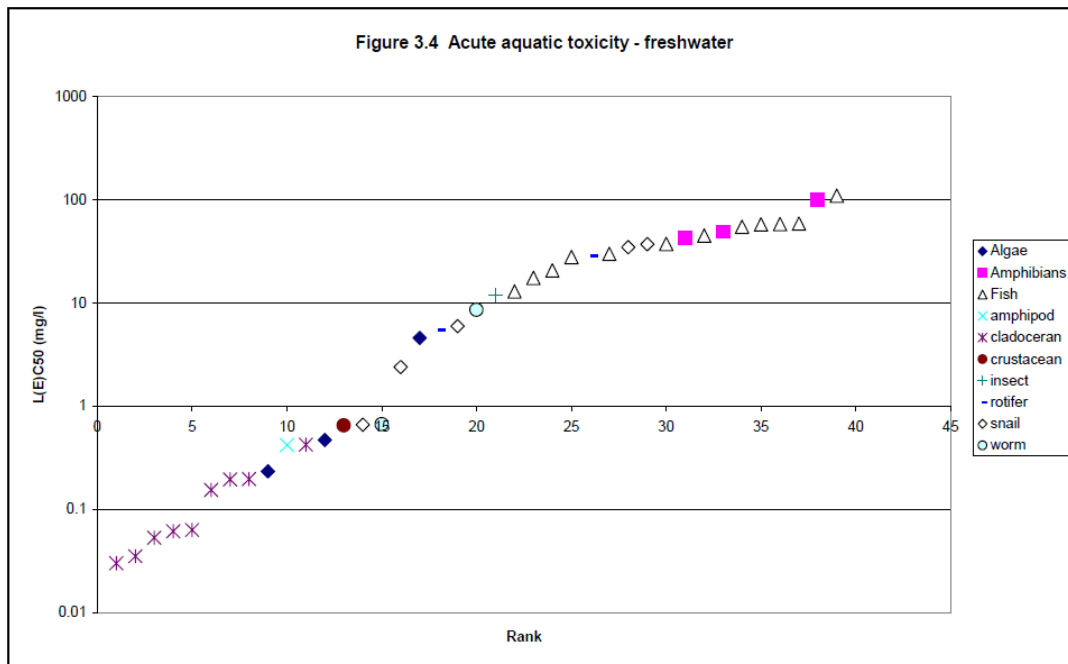
De toxische effecten van chroom verschillen per soort. Cr^{VI} is een sterke oxidator en zorgt bij blootstelling aan de huid voor ontstekingen. Daarnaast is het een carcinogeen. Bij opname via de mond wordt een groot deel direct in de maag gereduceerd tot Cr^{III} . Dit chroom wordt bijzonder slecht opgenomen, minder dan 5% van de dosis wordt door de mens opgenomen. Door inhalatie van chroom gebonden aan deeltjes kan longkanker worden veroorzaakt. Opvallend is dat waarschijnlijk door de slijmwerking van de longen het grootste gedeelte van het chroom uiteindelijk in de maag belandt. Slokdarmkanker wordt daarom ook geassocieerd met inhalatie van chroom. Huidkanker als gevolg van dermale blootstelling aan chroom is niet aangetoond. In studies met Cr^{III} worden ook toxische effecten geobserveerd, maar door zowel de veel langzamere passage door cel- en kernmembranen dan Cr^{VI} en een lagere toxiciteit is Cr^{III} veel minder toxisch.

Overeenkomstig hiermee is de norm voor Cr^{III} , de Toegestane Dagelijkse Inname (TDI), 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lichaamsgewicht, voor Cr^{VI} is deze lager, 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lichaamsgewicht.

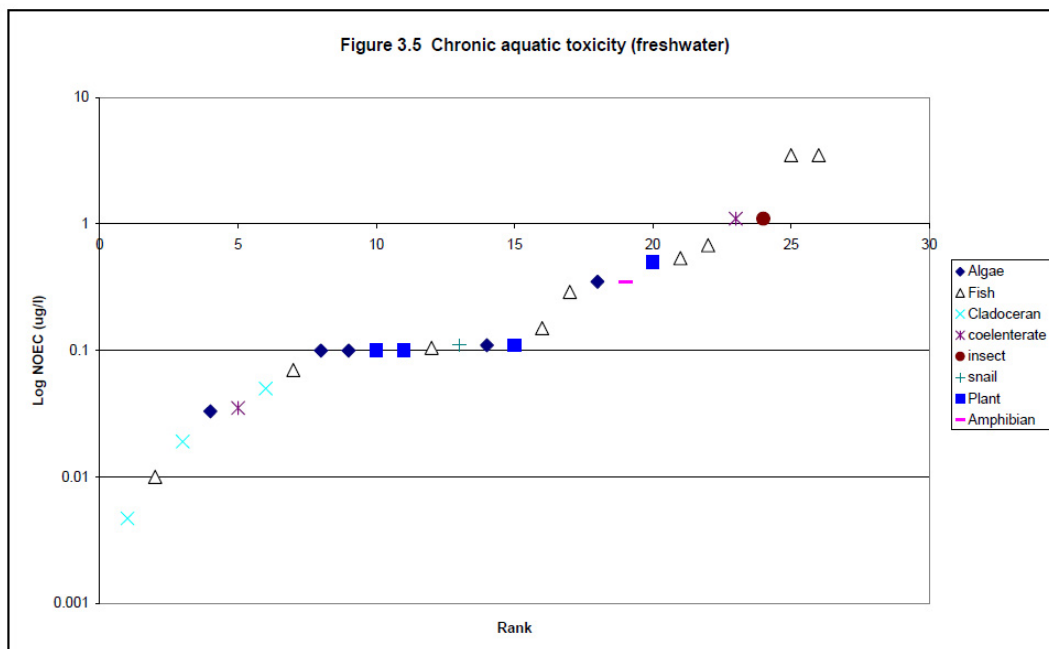
Er is geen warenwetnorm voor chroom in voedselproducten, over het algemeen is het chroomgehalte laag in voedingsmiddelen. Maar zoals met zware metalen vaker het geval is (cadmium, lood) zijn de gehalten in organen, specifiek de lever, hoger dan in het vlees.

Omdat de toxiciteit van Cr^{VI} zoveel hoger is dan die van Cr^{III} is voor menselijke consumptie en ecologisch risico belang om de verhouding tussen Cr^{VI} en Cr^{III} in het product van groot belang. Er zijn echter niet veel data bekend over de verhouding tussen Cr^{VI} en Cr^{III} in biota. Als er in de analyse onderscheid wordt gemaakt tussen Cr^{III} en Cr^{VI} wordt er doorgaans weinig Cr^{VI} aangetroffen, de ratio tussen Cr^{III} en Cr^{VI} is altijd hoger dan 1. Dit kan zowel een afspiegeling zijn van de opname uit het milieu en uitscheiding (Wang, Griscom et al. 1997), een gevolg van de reductie van Cr^{VI} naar Cr^{III} in het organisme of een combinatie van beide.

6.4. Ecotoxicologie



Bovenstaande figuur 6.1 is overgenomen uit de EU Chromium risk assessment. Het is duidelijk dat de range van chroomconcentraties waarbij acute effecten zijn waargenomen zeer ruim is. De meest gevoelige soort is Cladocera, watervlooien. Deze data zijn meestal verkregen door goed oplosbare chroomzouten te gebruiken in schoon water, dus zonder sediment.



Ook dit figuur 6.2 is overgenomen uit de EU Chromium risk assessment. Het is duidelijk dat ook de range van concentraties waarbij na chronische blootstelling geen effecten zijn waargenomen zeer ruim is. Ook hier geldt dat deze data zijn verkregen uit laboratoriumproeven met goed oplosbare chroomzouten en schoon water (dus zonder sediment).

In het EU risk assessment is een PNEC (predicted no effect level) bepaald voor sediment met data over Cr^{VI} en Cr^{III} uit laboratoriumstudies met schoon water die voorhanden waren. Omzettingen van Cr^{VI} naar Cr^{III} en verschillen in adsorptie aan zwevend stof/sediment die in het milieu voor zullen komen kunnen niet allemaal goed in de PNEC verwerkt worden. Daarom is het meer een richtlijn dan een stevige waarde.

Men komt op een PNEC van Cr^{VI}

PNEC_{sediment} = 1.5 mg/kg natgewicht onder zure condities en
0.15 mg/kg natgewicht voor overige situaties

Voor Cr^{III};

PNEC_{sediment} = 31 mg/kg nat gewicht onder zure condities
En 307mg/kg nat gewicht voor de overige situaties.

Uit deze getallen blijkt duidelijk de hogere toxiciteit en lagere K_d van Cr^{VI}.

In Nederland is de interventiewaarde 380 mg chroom/kg ds voor een standaardbodem. Uitgaande van de hoge organische stof en kleigehalten in Nederlands sediment, met een pH van rond de zeven, lijkt deze waarde adequaat om het milieu te beschermen. Dit onder de aanname dat het chroom voornamelijk voorkomt als het minder toxische Cr^{III}. Als Cr^{VI} meer dan enkele procenten van de totale hoeveelheid chroom uitmaakt is een effect op de meest gevoelige biota niet uit te sluiten bij chroomgehalten in sediment rond de interventiewaarde.

Dit maakt nogmaals duidelijk dat niet de totale hoeveelheid chroom in het sediment doorslaggevend is voor het risico van chroomvervuiling. Het aandeel van Cr^{VI}, de mate van binding aan het sediment en de opname van het chroom door organismen is van groot belang.

Overigens is recent in de literatuur vermeld (Vignati et al, 2010) dat de toxiciteit van Cr^{III} voor zoetwateralgen onder goed gedefinieerde omstandigheden hoger kan zijn dan de toxiciteit van Cr^{VI}. De auteurs claimen dat de geobserveerde hogere toxiciteit van Cr^{VI} in voorgaande studies het resultaat zou kunnen zijn van de proefopzet. Als dit inderdaad zo is dan moeten de normen voor chroom sterk worden bijgesteld.

6.5 Discussie

Het gedrag van chroom in het milieu is wat betreft de abiotische kant; binding aan sediment en oplosbaarheid, goed omschreven. Over de differentiatie tussen toxisch en minder toxisch chroom wat betreft opname en lot in organismen is echter een stuk minder bekend. Dit wordt mede veroorzaakt doordat het lastig is de verschillende chroomsoorten te analyseren. Opname van opgelost Cr^{VI} door schelpdieren is relatief snel, maar omdat het metaal slecht ophoopt en in de organismen ook wordt omgezet tot Cr^{III}, worden gevaarlijk toxische concentraties niet eenvoudig bereikt. Ophoping in hogere organismen wordt omschreven als lager, maar hier zijn geen goede data voor beschikbaar. Ook is in laboratoriumstudies recent waargenomen dat ook het minder giftige drie-waardige chroom een relatief grote toxiciteit kan vertonen voor zoetwateralgen.

Als er door een specifieke lozing het toxische Cr^{VI} in het milieu terecht komt zal dit, door de lage affiniteit voor binding aan sediment (K_d) en de goede oplosbaarheid, zich relatief snel kunnen verspreiden via het water. Door de sterk oxiderende eigenschappen van dit zout zal deze echter snel reduceren tot de minder giftige vorm Cr^{III}. Deze vorm van chroom is minder oplosbaar en heeft een grotere K_d, waardoor het sneller bindt aan zwevend stof of sediment. Daarom kan er van worden uitgegaan dat in oude chroomverontreinigde sedimenten het grootste deel van de chroomverontreiniging bestaat uit het beperkt giftige Cr^{III}.

De gegevens uit de literatuur geven geen duidelijke richtlijn bij welke concentratie chroom in het sediment er gevaar voor de ecologie optreedt. Er is ook te weinig data in de literatuur die aantoont in welke mate en in welke vorm chroom in organismen ophoopt. Om het risico van chroom in Nederlandse waterwegen te bepalen is de bepaling van zowel het toxische Cr^{VI} als van de andere chroomsoorten sterk aanbevolen. In de risicoinschatting zou chroom-speciatie in het sediment en in organismen moeten worden geanalyseerd. Omdat de ophoping via het voedselweb laag lijkt en de directe blootstelling aan chroom in grote mate de toxiciteit bepaalt is de meting van de beschikbaarheid van chroom in sediment van belang. Aan de hand van deze waarden, en met uit de literatuur afgeleide toxiciteitwaarden voor Cr^{III} en Cr^{VI}, kan een voorzichtige eerste inschatting van het risico worden gemaakt.

7. Conclusies

Uit de grote hoeveelheid literatuur komt naar voren dat kwik een lastig te kwantificeren milieucontaminant is. Kwik komt voor in verschillende vormen (speciatie), welke allemaal verschillende fysische, chemische en biologische eigenschappen hebben. Daarnaast zijn deze soorten in elkaar omzetbaar, biologisch én abiotisch. Dit extreem variabele voorkomen van kwik wordt verder nog in grote mate beïnvloed door omgevingsparameters. De aanwezigheid van organische stof en klei, saliniteit, actieve groepen als sulfide, redox potentiaal, pH en temperatuur hebben effecten op omzettingen van kwik en op de biobeschikbaarheid en daarmee uiteindelijk op het ecologisch risico. Omdat de interactie van kwik met milieumomstandigheden zo complex en afhankelijk van lokale omstandigheden is kan niet voor elke parameter "het" effect beschreven worden.

Methylkwik is de meest toxische vorm van kwik. Daarnaast vindt er een efficiënte ophoping plaats van methylkwik in de voedselketen. Als vuistregel geldt dat hoe hoger een organisme in de voedselketen staat, hoe hoger het percentage methylkwik van totaal-kwik. Daarnaast, hoe groter (ouder) het organisme, hoe hoger de totale hoeveelheid kwik (= methylkwik). Deze ophoping en verrijking van methylkwik treedt op in alle milieus en onder alle omstandigheden.

Metallisch kwik en ook de kwikzouten zijn pas bij hogere dosis toxisch, worden sneller uitgescheiden en hopen niet of nauwelijks op. Het potentiële risico dat dit kwik vormt in het milieu kan echter bijna even hoog zijn als methylkwik, omdat het onder bepaalde omstandigheden kan worden omgezet naar methylkwik. Het vormt dus het reservoir van kwik voor de vorming van het toxische methylkwik. De snelheid en mate van deze omzetting, en daarmee het risico van dit kwik, is echter weer moeilijk te bepalen. De omzetting van kwiksoorten is afhankelijk van veel factoren en valt daardoor niet eenvoudig te berekenen voor een gebied.

Ofschoon het gedrag van kwik dus erg complex en moeilijk te beschrijven is, is het uiteindelijke effect van kwikvervuiling op het ecosysteem voornamelijk afhankelijk van de mate waarin het methylkwik ophoopt in organismen, de voedselketen. Dit is dan de resultante van de mate van kwikvervuiling en alle parameters die de omzettingsreacties en mate van biobeschikbaarheid beïnvloeden. Om deze ecologische risico's van kwikvervuiling te bepalen kunnen modellen toegepast worden die werken met kwikwaarden in sediment en zwevend stof. Naast dat kwikcontaminatie in sediment zeer heterogeen kan zijn, is de extrapolatie naar het echte ecologische risico niet meer dan een extrapolatie. Een meting die het netto ecologische, toxische effect van kwikvervuiling in een watersysteem kwantificeert is echter voorhanden; de analyse van kwik in organismen. De voorkeur gaat uit naar vissen; deze zijn goed beschikbaar, de data geven een goed tijds- en plaatsgemiddelde waarde en zijn goed met vissen uit andere watersystemen te vergelijken. De kwikdata van vis kunnen ook worden gebruikt voor een schatting van het risico voor andere aquatische organismen.

Chroom is een metaal waarvan het zeswaardig zout de grootste zorgen baart. Dit zout is kankerverwekkend, maar de concentratie in het milieu is doorgaans laag. Door de reactiviteit van deze sterke oxidator met organische stof (in sediment, zwevend stof of organismen) wordt het snel gereduceerd naar het driewaardig zout. Dit zout wordt als veel minder giftig beschouwd en heeft een veel lagere oplosbaarheid.

Ook bij chroom geldt dat de blootstelling van organismen aan chroom wordt bepaald door de omgevingsparameters. In tegenstelling tot kwik blijkt uit de beperkte beschikbare data dat de ophoping van chroom door biota niet hoog is. De toxiciteit van chroom wordt dan ook in grote mate bepaald door de biobeschikbaarheid van het aanwezige chroom; wat is de blootstelling van een organisme. Er is ook relatief weinig data beschikbaar over de speciatie van chroom in biota; in deze studies vormt het toxische Cr^{VI} slechts een klein deel van de totale hoeveelheid chroom. De hoeveelheid Cr^{VI} in het organisme bepaalt echter niet aan hoeveel toxisch chroom het organisme is blootgesteld, omdat het voor een groot deel kan zijn omgezet tot het minder toxische Cr^{III}. Wel geeft het informatie voor vergiftigingsgevaar van predatoren van dit organisme. Voor een goede inschatting van de mogelijke toxiciteit van chroomvervuiling moet daarom niet alleen het totale chroomgehalte geanalyseerd worden in zowel sediment als organismen, maar ook het aandeel van het giftige Cr^{VI} hierin. Daarnaast moet de blootstelling van organismen aan biobeschikbaar (opgelost) chroom worden bepaald; de concentraties in porie- en oppervlaktewater.

Verantwoording

Rapport DEFINTIEF
Projectnummer: 430.5104.601

Dit rapport is met grote zorgvuldigheid tot stand gekomen. De wetenschappelijke kwaliteit is intern getoetst door een collega-onderzoeker en het betreffende afdelingshoofd van IMARES.

Akkoord: Dr. ir. M.J.J. Kotterman
Projectleider

Handtekening:

Datum: 21 juni 2010

Akkoord: Drs. J.H.M. Schobben
Hoofd afdeling Milieu

Handtekening:

Datum: 21 juni 2010

Aantal exemplaren: 10
Aantal pagina's: 30
Aantal tabellen: 4
Aantal figuren: 10
Aantal bijlagen: 0

Referenties

- (2002). "Global mercury assessment." *UNEP Chemicals*: 250.
- Allison, J. D., Terry L. Allison (2005). "PARTITION COEFFICIENTS FOR METALS IN SURFACE WATER, SOIL, AND WASTE." EPA/600/R-05/074
- Barr, J.F. (1986). Population dynamics of the common loon (*Gavia immer*) associated with mercury-contaminated waters in northwestern Ontario. *Canadian Wildlife Service Occasional Paper* 56: 23.
- Bodaly, R. A., V. L. StLouis, et al. (1997). Bioaccumulation of mercury in the aquatic food chain in newly flooded areas. *Metal Ions in Biological Systems, Vol 34*. New York, Marcel Dekker. 34: 259-287.
- Boening DW (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40: 1335-1351.
- Bouton, S.N., P.C. Frederick, M.G. Spalding, H. McGill (1999). Effects of chronic, low concentrations of dietary methylmercury on the behaviour of juvenile great egrets. *Environmental Toxicology & Chemistry* 18(9): 1934-1939.
- Browne, R. C. (1975). "EVALUATION OF MERCURY, LEAD, CADMIUM AND FOOD-ADDITIVES AMARANTH, DIETHYLPYROCARBONATE, AND OCTYL GALLATE - WORLD-HEALTH-ORGANIZATION." *International Journal of Environmental Studies* 7(2): 144-144.
- Bulgariu, D., D. Juravle, et al. (2008). "Distribution and migration of chrome in urban soils - Case study: Iasi city (industrial zone)." *Environmental Engineering and Management Journal* 7(3): 277-288.
- Chasar, L.S., B.C. Scudder, A.R. Stewart, A.H. Bell, G.R. Aiken (2009). Mercury cycling in stream ecosystems. 3. Trophic dynamics and methylmercury bioaccumulation. *Environmental Science & Technology* 43: 2733-2739.
- Chen, C.Y., M. Dionne, B.M. Mayes, S. Sturup, B.P. Jackson (2009). Mercury bioavailability and bioaccumulation in estuarine food webs in the gulf of maine. *Environmental Science & Technology* 43: 1804-1810.
- Comber, S. D. W., A. M. Gunn, et al. (1995). "Comparison of the partitioning of trace metals in the Humber and Mersey estuaries." *Marine Pollution Bulletin* 30(12): 851-860.
- Crump, KL, Trudeau, VL (2009). Mercury induced reproductive impairment in fish. *Environ Toxicol Chem* 28: 895-907.
- Environmental Quality Standards (EQS) (2005). Priority Substance No. 21, Mercury and its compounds, CAS-No. 7439-97-6. Final version. Brussels, 15 January 2005.
- Gabriel, M. C. and D. G. Williamson (2004). "Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment." *Environmental Geochemistry and Health* 26(4): 421-434.
- Gagnon, C., E. Pelletier, et al. (1997). "Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments." *Marine Chemistry* 59(1-2): 159-176.
- Hall, BD, Bodaly, RA, Fudge, RJP, Rudd, JWM, Rosenberg, DM (1997). Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water, Air and Soil Pollution* 100: 13-24.
- Heinz, G.H. (1979). Methylmercury: Reproductive and behavioral effects on three generations of mallard ducks. *Journal of Wildlife Management* 43: 394-401.
- Henny, C.J., E.F.Hill, D.J.Hoffman, M.G.Spalding, R.A. Grove (2002). Nineteenth century mercury: Hazard to wading birds and cormorants of the Carson River, Nevada. *Ecotoxicology* 11: 213-231.
- Honda S, L Hylander, M Sakamoto (2006). Recent advances in evaluation of health effects on mercury with special reference to methylmercury – a minireview. *Environmental Health and Preventive Medicine* 11: 171-176.
- Hursthouse, A. S., J. M. Matthews, et al. (2003). "Chromium in intertidal sediments of the Clyde, UK: Potential for remobilisation and bioaccumulation." *Environmental Geochemistry and Health* 25(2): 171-203.
- Ikemoto, T., T. Kunito, H. Tanaka, N. Baba, N. Miyazaki, S. Tanabe (2004). Detoxification mechanism of heavy metals in marine mammals and seabirds: interaction of selenium with mercury, silver, copper, zinc, and cadmium in liver. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 47: 402-413.
- Kenow, K.P., K.A. Grasman, R.K. Hines, M.W. Meyer, A. Gendron-Fitzpatrick, M.G. Spalding, B.R. Gay (2007). Effects of methylmercury exposure on the immune function of juvenile common loons (*Gavia immer*). *Environmental Toxicology & Chemistry* 26(7): 1460-1469.
- Kimbrough, D. E., Y. Cohen, et al. (1999). "A critical assessment of chromium in the environment." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29(1): 1-46.
- Knights, C. D. (2008). "Development and test application of a screening-level mercury fate model and tool for evaluating wildlife exposure risk for surface waters with mercury-contaminated sediments (SERAFM)." *Environmental Modelling & Software* 23(4): 495-510.
- Langston WJ (1982). The distribution of mercury in British estuarine sediments and its availability to deposit-feeding bivalves. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 62: 667-684.

- Lyon, B. F., R. Ambrose, et al. (1997). "Calculation of soil-water and benthic sediment partition coefficients for mercury." *Chemosphere* 35(4): 791-808.
- Mailman, M., L. Stepnuk, et al. (2006). "Strategies to lower methyl mercury concentrations in hydroelectric reservoirs and lakes: A review." *Science of the Total Environment* 368(1): 224-235.
- Marvin-DiPasquale, M, Lutz, MA, Brigham, ME, Krabbenhoft, DP, Aiken, GR, Orem, WH, Hall, BD (2009). Mercury cycling in stream ecosystems. 2. Benthic methylmercury production and bed sediment – pore water partitioning. *Environ Sci Technol* 43: 2726-2732.
- Mattuck, R. and N. P. Nikolaidis (1996). "Chromium mobility in freshwater wetlands." *Journal of Contaminant Hydrology* 23(3): 213-232.
- Miles, CJ, Moye, HA, Philips, EJ, Sargent, B (2001). Partitioning of monomethylmercury between freshwater algae and water. *Environmental Science & Technology* 35: 4277-4282.
- Morel, F. M. M., A. M. L. Kraepiel, et al. (1998). "The chemical cycle and bioaccumulation of mercury." *Annual Review of Ecology and Systematics* 29: 543-566.
- Munn, S. J., R. Allanou, K. Aschberger, F. Berthault, O. Cosgrove, M. Luotamo, and A. P.-P. S. Pakalin, G. Pellegrini, B. Schwarz-Schulz, S. Vegro. (2005). "European Union Risk Assessment Report CHROMIUM TRIOXIDE, SODIUM CHROMATE, SODIUM DICHROMATE, AMMONIUM DICHROMATE AND POTASSIUM DICHROMATE." *Official Publications of the European Communities* 53: 416.
- Oomen, A. G., P.J.C.M. Janssen, J.C.H. van Eijkeren, M.I. Bakker, A.J. Baars (2007). "Toxicologische profielen zware metalen. Bijlage IV" *RIVM-rapport 320007.001/2007*.
- Pasquale, M. M. D., M. A. Lutz, et al. (2009). "Mercury Cycling in Stream Ecosystems. 2. Benthic Methylmercury Production and Bed Sediment-Pore Water Partitioning." *Environmental Science & Technology* 43(8): 2726-2732.
- Pieters, H., V. Geuke (1994). Methyl mercury in the Dutch Rhine Delta. *Water Science Technology* 30(10): 213-219.
- Ravichandran, M. (2004). "Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review." *Chemosphere* 55(3): 319-331.
- Slooff, W., P. van Beelen, J.A. Annema, J.A. Janus (1994). Basisdocument kwik. RIVM-rapport 710401023, Bilthoven.
- Smit CE, AP van Wezel, T Jager, TP Traas (2000). Secondary poisoning of cadmium, copper and mercury: implications for the Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations in water, sediment and soil. RIVM-rapport 601501009.
- Spalding, M.G., P.C. Frederick, H.C. McGill, S.N. Bouton, L.J. Richey, I.M. Schumacher, C.G.M. Blackmore, J. Harrison (2000). Histologic, neurologic, and immunologic effects of methylmercury in captive great egrets. *Journal of Wildlife Diseases* 36: 423-435.
- Stewart, AR, Saiki, MK, Kuwabara, JS, Alpers, CN, Marvin-DiPasquale, M, Krabbenhoft, DP (2008). Influence of plankton mercury dynamics and trophic pathways on mercury concentrations of top predator fish of a mining-impacted reservoir. *Can J Fish Aquat Sci* 65: 2351-2366.
- Ullrich, S. M., T. W. Tanton, et al. (2001). "Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31(3): 241-293.
- Velma, V., S. S. Vutukuru, et al. (2009). "Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review." *Rev Environ Health* 24(2): 129-45.
- Vignati, D. A. L., J. Dominik, et al. "Chromium(VI) is more toxic than chromium(III) to freshwater algae: A paradigm to revise?" *Ecotoxicology and Environmental Safety* In Press, Corrected Proof.
- Wang, W. X., S. B. Griscom, et al. (1997). "Bioavailability of Cr(III) and Cr(VI) to marine mussels from solute and particulate pathways." *Environmental Science & Technology* 31(2): 603-611.
- Wageman R, E Boila, WL Lockhart (1998). Methylmercury and total mercury in tissues of arctic marine mammals. *Science of the Total Environment* 218: 19-31.
- Wolfe M.E., S. Schwarzbach, R.A. Sulaiman (1998). Effects of mercury on wildlife: A comprehensive review. *Environmental Toxicology & Chemistry* 17: 146-160.