

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 609021011

**Consequenties van ijzercyanidecomplexen
in strooizout**

F.J.J. Brinkmann, F. Fortezza en W.H. Willemsen
januari 1997

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van de Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne in het kader van project 609021 Raamproject Ondersteuning Handhaving Inspectie.

Rijksinstituut voor de Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven
tel: 030-2749111, fax: 030-2742971

VERZENDLIJST

- 1-20 ir. P.J. Verkerk, Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne
21 dr.ir. B.C.J. Zoeteman, plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
22-24 mr. J. Tesink, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Noord
25-27 dr.ir. J.F. van Kessel, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Overijssel en Gelderland
28-30 ir. A.H. Bussemaker, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Noord-Holland en Flevoland en Utrecht
31-33 ir. W. Klein, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Zuid-Holland en Zeeland
34-36 dr. J.H. Dewaide, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Noord-Brabant en Limburg
37 dr. C.J.M. van den Bogaard, HIMH
38 ing. J. Hooghordel, HIMH
39 C. Schalke, ICI Holland BV, Botlek rt
40-41 Directeur afvalwaterzuiveringsinstallatie, Nieuwegein, ing. J.W. Pluim
42-43 Directeur afvalwaterzuiveringsinstallatie, Hilversum, ir. W. van der Panne
44-45 Directeur afvalwaterzuiveringsinstallatie, Amersfoort, H. Peek
46 Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie
47 Directie RIVM
48 dr.ir. G. de Mik
49 dr.H.A. van 't Klooster
50 ir. F. Langeweg
51 ir. R. van de Berg
52 drs. L.H.M. Kohsiek
53 ir. H.J. van de Wiel
54 dr. W.H. Könemann
55 ir. A.H.M. Bresser
56 dr. J. Meulenbelt
57 ir. J.J.G. Kliet
58 dr.ir. R.F.M.J. Cleven
59 dr. G.J.A. Speijers
60 ing. P.J.C.M. Janssen
61 ir. J.B.H.J. Linders
62 R. Posthumus
63 ir. K. Visscher

64-66 Auteurs

67 drs. J.A.M. Lijdsman - Schijvenaars, Hoofd afd. Voorlichting & Public Relations

68 H. Kole, Bureau Rapportenregistratie

69 Bibliotheek RIVM

70-90 Bureau Rapportenbeheer

90-95 Reserve exemplaren

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
ABSTRACT	5
SAMENVATTING	6
INLEIDING	7
2. MONSTERNEMING	9
2.1 <i>Strooizout</i>	9
2.2 <i>Zuiveringsslib</i>	9
3. ANALYSEMETHODEN	10
3.1 <i>Strooizout</i>	10
3.2. <i>Zuiveringsslib</i>	10
4. RESULTATEN	11
4.1 <i>Strooizout</i>	11
4.2 <i>Zuiveringsslib</i>	11
5. EVALUATIE, DISCUSSIE	13
Bijlage 1	15
Bijlage 2	16
Bijlage 3	17

ABSTRACT

Salt is commonly used in Holland to prevent cars and cyclists from skidding and pedestrians from slipping in winter weather. Small quantities of iron-cyanide-complexes (15-60 mg CN/kg) are added to the salt to prevent its lumping. It is shown that these concentrations pose no risks to health or ecosystems. After a winterperiod however, sludge from waste-water treatment plants may contain concentrations close to 50 mg CN/kg, the Dutch limit for chemical waste.

SAMENVATTING

Op grond van een vraag over de implicaties van het gebruik van complexe ijzercyaniden als antiklonteringsmiddel in strooizout, zijn zowel de humaan-toxicologische als de ecotoxicologische risico's van dergelijk gebruik nader geëvalueerd. Directe risico's bleken niet aanwezig.

Tevens is onderzoek uitgevoerd naar de cyanidegehalten in monsters zuiveringslib uit plaatsen met een gemengd rioolstelsel. Deze monsters werden genomen kort na afloop van de vorstperiode en de beëindiging van de gladheidsbestrijding begin 1996.

Uit dit onderzoek is gebleken dat de cyanidegehalten in dit slib de grenswaarde benaderen, waarbij het slib moet worden beschouwd als een gevaarlijke afvalstof.

Onder speciale omstandigheden, zoals een extra hoge dosering strooizout, zullen zich dus moeilijkheden kunnen manifesteren bij de afzet en de verwerking van slib afkomstig van zuiveringsinstallaties die gekoppeld zijn aan een gemengd rioolstelsel.

INLEIDING

Op 4 januari 1996 werd een van de opstellers van deze rapportage benaderd door een medewerker van een in het Botlekgebied gevestigde producent van chemicaliën. In het slib van de bedrijfsafvalwaterzuiveringsinstallatie was een hoog cyanidegehalte gemeten, waardoor het slib was verworpen tot gevaarlijke afvalstof. De oorzaak werd gezocht in het gebruik van strooizout op de bedrijfsterreinen als middel tegen gladheid. Aan het strooizout zouden complexe ijzercyaniden zijn toegevoegd in gehalten tot 300 mg/kg. Gevraagd werd om nader onderzoek.

Toevalligerwijs verscheen dezelfde avond, 4 januari 1996, in de wetenschapbijlage van NRC-Handelsblad een artikel van de hand van Hayo Canter Cremers getiteld "Zout voor de weg". In feite werd voorgaande hierdoor bevestigd; als antibak-middel zouden door verschillende fabrikanten bloedloozouten (complexe ijzercyaniden) toegevoegd worden. Volgens het krantenartikel zou Akzo bijvoorbeeld 75 mg kaliumferrocyanide (kaliumijzer (II) cyanide) per kg zout toevoegen. Vermeld werd voorts dat deze verbinding ook toegevoegd wordt aan keukenzout, zij het in lagere concentraties (10 mg/kg) en dat genoemde stof een toelatingsnummer (E-536) heeft.

Het gebruik van bloedloozouten bij voedselproductie was overigens geen verrassing. Enige jaren terug werden we geconfronteerd met partijen Berlijns blauw welke gemengd met gips door ontdoeners in de uiterwaarden gedumpt waren en welke afkomstig bleken van het Duitse bedrijf Benckiser. Om geproduceerd citroenzuur te ontkleuren werd ijzer-(II)-cyanide complex toegevoegd waarmee het, in het ruwe citroenzuur aanwezige en de kleur veroorzakende, ijzer vastgelegd wordt.

Achteraf gezien lijkt, bij de evaluatie wordt hierop teruggekomen, er nog meer verwantschap te zijn tussen het gebruik van complexe cyaniden als ontkleuringsmiddel bij de citroenzuurproductie en het gebruik als antibak-middel in strooizout. Hoewel op humaan-toxicologische gronden weinig tegen beide handelingen in te brengen is blijkt dat vanuit de milieuhygiënische optiek wel rekening gehouden moet worden met onaangename gevolgen. Bij de citroenzuurproductie bestaan deze uit verontreinigd gips afval, bij het gebruik van strooizout uit zuiveringsslib waarvan het cyanidegehalte verhoogd kan zijn.

In haar product-informatie-folder geeft Solvay aan dat het door haar geproduceerde strooizout 50 - 90 mg/kg aan natriumferrocyanide bevat, hetgeen redelijk overeenstemt met de voor Akzo opgegeven toevoeging welke overigens wel het complexe zout kaliumferrocyanide betreft.

Ter bevestiging van dit "cyanide-niveau" zijn een aantal praktijkmonsters strooizout verzameld en onderzocht. De analyseresultaten bevestigen een en ander. De gangbare producten blijken ijzercyanide complexen te bevatten in gehalten welke uitgedrukt in CN⁻ tussen 15 en 60 mg/kg bedragen.

Volgens Canter Cremers zou, bij de nu betere technieken, tussen 5,5 en 12 gram dooimiddel per strooibeurt en per vierkante meter gebruikt worden.

Volgens dezelfde bron zou in februari 1991 in een vorstperiode van twee weken niet minder dan 200.000 ton zout verstrooid zijn. Bij een gehalte van 50 mg CN per kg van dit zout zou dit betekenen dat door de gladheidsbestrijding 10.000 kg "cyanide" (CN⁻) in het milieu gebracht wordt. In het extreme geval dat de adsorptie van het "cyanide" uit het strooizout aan het slib 100% bedraagt, zou dit inhouden dat hierdoor 200.000 ton zuiveringsslib tot gevaarlijke afvalstof zou kunnen worden gedegradeerd.

Het lag dus voor de hand het slib van afvalwaterzuiveringsinstallaties welke mede regenwater verwerken, nader te onderzoeken op het cyanidegehalte. Op 19 februari werd door de onderzoekscoördinator van de Hoofdinspectie van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne hiervoor opdracht gegeven. Vervolgens werden in drie oudere binnensteden met een gemengd rioolstelsel, afvalwaterzuiveringsinstallaties geselecteerd.

Op 22 februari 1996, dus kort na de afloop van de vorstperiode en de beëindiging van de gladheidsbestrijding, is de bemonstering uitgevoerd.

2. MONSTERNEMING

2.1 Strooizout

Vanuit “de praktijk” zijn op 8 januari 1996 een aantal monsters strooizout verzameld. het betrof:

- strooizout uit het depot (1995-1996) van de Gemeente De Bilt.
- strooizout gebruikt op de terreinen van het RIVM in 1995-1996 en oorspronkelijk afkomstig van Gemeentewerken De Bilt.
- strooizout uit het depot (1995-1996) van de Gemeente Hilversum
- strooizoutmonsters afkomstig van de leverancier Warmelo en van der Drift (Solvay) en verkregen van gemeentewerken Hilversum.
- strooizoutmonsters afkomstig van de leverancier Eurosalt en eveneens verkregen van Gemeentewerken Hilversum.
- strooizout, dat enkele jaren geleden door de gemeente Pijnacker aan haar inwoners verstrekt werd.

2.2 Zuiveringslib

De voor monsterneming geselecteerde installaties bevonden zich in Utrecht, Amersfoort en Hilversum, voor referentie naar een gemeente waar weinig industrie gevestigd is werd De Bilt gekozen. Het lag in de bedoeling per installatie twee monsters te nemen, van vers slib en van uitgegist (ontwaterd) slib.

Het ontwaterde slib was geproduceerd door centrifugeren of uitpersen van uitgegist slib (circa 25 dagen oud). Uit twee installaties werd ook uitgegist doch niet-ontwaterd slib meegenomen. Tabel 1 geeft een overzicht van de herkomst van de onderzochte slibmonsters.

Tabel 1: Op 22/02/96 genomen slibmonsters uit plaatselijk afvalwaterzuiveringsinstallaties.

datum	plaatsnaam	soort slib (I)	soort slib (II)	soort slib (III)
		vers	uitgegist, niet-ontwaterd	uitgegist, ontwaterd
220296	Utrecht	ca. 2 dagen oud	--	gecentrifugeerd ca 25 dagen oud
220296	Hilversum	ca. 2 dagen oud	ca. 20 dagen oud	uitgeperst ca 25 dagen oud
220296	Amersfoort	ca. 2 dagen oud	ca. 20 dagen oud	uitgeperst ca 25 dagen oud
220296	De Bilt	ca. 2 dagen oud	--	uitgeperst ca 25 dagen oud

Voor meer details mbt de monsterneming van het slib zie men bijlage 1.

3. ANALYSEMETHODEN

3.1 Strooizout

De bepaling van de gehalten aan cyanide is uitgevoerd in oplossingen van 0,5 g monster in 1 l. gedemineraliseerd water. Indicatie van de gehalten aan gebonden (complex) cyanide wordt verkregen door de bepaling van de verschillen tussen gehalten aan totaal cyanide en vrij cyanide op basis van ontwerp-NEN-6655.

De aantoonbaarheidsgrens voor cyanide in water bedraagt 3 µg/l, uitgedrukt als cyanide-ion.

3.2. Zuiveringslib

De monsters welke bij aanlevering een vloeistoflaag bevatten, te weten de monsters vers slib en de monsters niet ontwaterd uitgeperst slib, zijn door centrifugeren gesplitst in een "vast" en een "vloeibaar" deelmonster. De "vaste" deelmonsters zijn gecodeerd A, de afgescheiden vloeibare monsters hebben code B toegevoegd gekregen.

Het centrifugeren is uitgevoerd met een Sorval RC-5B bij 10000 toeren per minuut gedurende 15 minuten.

De droge stofbepaling is uitgevoerd op basis van LACSOP M080, NEN 6620 en NEN 5747.

De cyanide bepaling is verricht volgens concept NEN 6655, waarbij in plaats van een UV-B'-lamp' een 'UV-A'-lamp werd gebruikt. De aantoonbaarheidsgrens voor totaal-cyanide bedraagt bij deze bepalingmethode 2 mg/kg.

Als controle is een monster, waarin in 1994 met twee verschillende methoden de gehalten 61 mg/kg respectievelijk 75 mg/kg gemeten werden, opnieuw op cyanidegehalte onderzocht. Dit bleek nu gemiddeld (n=2) 80 mg/kg te zijn.

De analyses aan het zuiveringslib zijn uitgevoerd in de periode 6 maart 1996 tot 22 maart 1996.

4. RESULTATEN

4.1 Strooizout

De gemiddelde analyseresultaten van het in duplo uitgevoerde onderzoek aan het strooizout zijn in tabel 2 ingekaderd onder complex-CN en uitgedrukt in mg CN/kg weergegeven. Ter vergelijking zijn de complexe CN-gehalten ook omgerekend naar het Fe(II) cyanidecomplex en de natrium- en kaliumzouten hiervan, welke meestal als toevoeging gebruikt worden.

Tabel 2 Analyseresultaten m.b.t. cyanide in strooizout-monsters

Nr	lokatie herkomst	"cyanide" gehalte uitgedrukt in mg/kg als					
		totaal-CN	vrij-CN	complex-CN	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Na ₄ Fe(CN) ₆	K ₄ Fe(CN) ₆
41930	Pijnacker	39.8	1.4	38.4	52.2	74.9	90.6
41930	Pijnacker	37.9	1.4	36.5	49.6	71.2	86.1
41931	RIVM	19.2	1.1	18.1	24.6	35.3	42.7
41931	RIVM	20.3	0.8	19.5	26.5	38.0	46.0
41932	Gem. De Bilt	20.4	1.0	19.4	26.4	37.8	45.8
41932	Gem. De Bilt	21.1	0.9	20.2	27.5	39.4	47.7
41933	Gem. H'sum	61.6	1.2	60.4	82.1	117.8	142.5
41933	Gem. H'sum	57.4	1.1	56.3	76.6	109.8	132.9
41934	EuroSalt	42.7	1.0	41.7	56.7	81.3	98.4
41934	EuroSalt	45.2	1.1	44.1	60.0	86.0	104.1
41935	Warmelo	17.6	0.8	16.8	22.8	32.8	39.6
41935	Warmelo	16.4	0.6	15.8	21.5	30.8	37.3

Het gehalte aan complex cyanide ligt voor de onderzochte monsters tussen 15 en 60 mg/kg uitgedrukt in CN. Omgerekend naar het natriumzout van het ijzer (II)cyanidecomplex respectievelijk het kaliumzout geel bloedloozout liggen de gehalten tussen 30 en 120 mg/kg respectievelijk 35 en 145 mg/kg.

4.2 Zuiveringslib

Ook in duplo (1 en 2) en alleen uitgedrukt in CN-gehalte zijn de resultaten van het onderzoek aan zuiveringslib in tabel 3 weergegeven.

Tabel 3 *Analyseresultaten m.b.t. cyanide in monsters zuiveringslib.*

monsternr.	locatie/ herkomst		gewichts fractie (%)	droge stof gehalte (%)	CN gehalte in µg/l		CN mg/kg droge stof	
					1	2	1	2
42690	Utrecht	IA	9.5	24.8			12.0	10.7
42701	Utrecht	IB	90.5	-	4.3	3.9		
42691	Utrecht	IIIA	-	22.7			19.9	12.3
42692	Hilversum	IA	19.3	24.9			24.3	22.4
42702	Hilversum	IB	80.7	-	5.8	3.3		
42693	Hilversum	IIA	26.2	15.3			37.8	36.0
42703	Hilversum	IIB	73.8	-	15.8	11.1		
42694	Hilversum	IIIA	-	29.0			22.5	23.6
42695	Amersfoort	IA	13.2	23.3			14.0	13.8
42704	Amersfoort	IB	86.8	-	20.5	14.5		
42696	Amersfoort	IIA	12.1	17.9			21.1	18.4
42705	Amersfoort	IIB	87.9	-	11.4	9.9		
42697	Amersfoort	IIIA	-	22.1			17.4	16.3
42698	De Bilt	IA	20.8	24.0			15.4	15.5
42706	De Bilt	IB	79.2	-	4.6	5.7		
42699	De Bilt	IIIA	-	17.2			21.1	17.5

De hoogstgemeten concentratie voor uitgegist slib werd gemeten in het slib uit Hilversum en bedroeg circa 37 mg CN per kg droge stof (duplo's 36,0 en 37,8 mg/kg), de laagste waarde voor uitgegist werd gemeten in het slib uit Utrecht en uit Amersfoort op een niveau van 16,0 à 17,0 mg CN per kg droge stof.

5. EVALUATIE, DISCUSSIE

- Humaan toxicologisch gezien houdt het gebruik van strooizout waaraan ijzer(II)cyanide zouten als antiklonteringsmiddel in gehalten tot 60 mg CN per kg zout (142 mg/kg uitgedrukt in $K_4Fe(CN)_6$) toegevoegd zijn geen risico's in. Het kan voor de algemene bevolking gezien de geringe kans op expositie (geen vluchtigheid, weinig stofvorming bij verspreiding) als uiterst onwaarschijnlijk aangemerkt worden dat de ADI van 0,013 mg per kg lichaamsgewicht per dag overschreden wordt (zie verder bijlage 2).
- Ook ecotoxicologisch gezien lijkt het strooien van zout dat 142 mg/kg aan $K_4Fe(CN)_6$ bevat geen directe risico's in te houden. Voor de vaststelling van de belasting van de "bovenste 5 cm bodemlaag" is een berekeningsmethode beschikbaar welke normaal gehanteerd wordt voor bestrijdingsmiddelen. Toepassing van deze methode op het onderhavige "cyanide geval" laat zien dat gedurende 14 dagen dagelijks per m^2 uitstrooien van 12 g zout, dat 142 mg/kg aan $K_4Fe(CN)_6$ bevat zal resulteren in een bodemconcentratie van 0,36 mg CN/kg, welk gehalte ver beneden de vastgestelde normen blijft¹.
- De gehalten in de effluenten van de zuiveringsinstallaties zullen lager liggen dan de gehalten aan complex cyanide in het uit het slib geperste water, te weten 20 μg CN/l. Op grond van de toxicologische gegevens (zie bijlage 3) valt het niet te verwachten dat zelfs het uitgeperste water een risico zal vormen voor waterorganismen, laat staan de effluenten.
- Evenmin zullen de effluenten, voor wat betreft hun cyanide gehalten, humaan toxicologische risico's inhouden. De gehalten in het uit de niet-ontwaterde-slibben door het RIVM geperste water blijven ruimschoots onder de norm van 50 μg CN/l voor drinkwater.
- Hilversum heeft strooizout gebruikt met een ongeveer drie keer zo hoog cyanidegehalte als De Bilt. Met de nodige voorzichtigheid, het betreft slechts één vergelijking, kan gewezen worden op de parallel voor het gehalte in het zuiveringsslib dat voor Hilversum ongeveer twee keer zo hoog is als voor De Bilt. Het cyanide gehalte in het slib van Hilversum benadert met 37 mg CN/kg het gehalte van 50 mg CN/kg waarmee het slib een gevaarlijke afvalstof zou worden.

¹ De normen mbt complexe cyaniden in de bodem zijn: 50 mg CN/kg bij $pH \geq 5$ en 650 mg CN/kg bij $pH < 5$. Desondanks is het werkelijk ecologisch risico moeilijk voorspelbaar omdat gegevens over de toxiciteit voor bodemorganismen, voor microbiële processen en voor de enzymactiviteit, voor wat betreft complexe cyaniden niet voorhanden zijn.

- Ten aanzien van het gebruik van dergelijk slib op land moet opgemerkt worden dat, indien het om een bodem met $\text{pH} \geq 5$ gaat, het complex cyanide gehalte in het slib de voor de betreffende bodem vastgelegde norm benadert.

Uit beide laatste feiten blijkt dat het opgeworpen strooizout-probleem geen fictie is en onder speciale omstandigheden, zoals een extra hoge dosering, zich zal kunnen manifesteren. De problemen zullen in het bijzonder het zuiveringsslib betreffen waarvan de afzet en verwerking dan moeilijkheden zullen ondervinden.

Bijlage 1**Bemonstering RZI 22 februari 1996.**

Monsternemers: W.H. Willemsen, G.G. v. Dijk.
Projectnr: 609021

In opdracht en in overleg met dr. F.J.J. Brinkmann zijn achtereenvolgend de volgende rioolzuiveringsinstallaties bemonsterd: Utrecht, Hilversum, Amersfoort en De Bilt.

Gevuld werden potten van een liter, geleverd door de IEM.

Alvorens de bemonstering werd uitgevoerd is er contact opgenomen met de hr Ebbenhorst van de Provincie Utrecht voor de zuiveringen: Utrecht, De Bilt en Amersfoort. Voor bemonstering van Hilversum is contact opgenomen met Zuiveringschap Amstel- en Gooiland hr Panne.

Na deze contacten zijn de zuiveringen rechtstreeks benaderd.

Utrecht:

Twee monsters. Het eerste monster vers slib, genomen uit indikker via kraan. Het slib is volgens zeggen ± 2 dagen oud. Het tweede monster is uitgegist slib en d.m.v. een centrifuge "ontwaterd".

Hilversum:

Hier zijn drie monsters genomen. Monster 1 genomen uit de voorindikker met het schepje dat gebruikt wordt voor bemonsteren van slib. Het tweede monster is genomen na de gistingtanks m.b.v. dezelfde apparatuur.

Het derde monster is uitgegist en ontwaterd slib dat via een lopende band werd afgevoerd. De ontwatering geschiedt door een pers.

Het monster uit de voorindikker bestond volgens de aanwezige bemonsteraar voor $\pm 80\%$ uit slib van Hilversum en $\pm 20\%$ slib uit Blaricum.

Amersfoort:

Hier zijn drie monsters genomen. Een monster vers ingedikt slib, dus na voor bezinking. (D.m.v. een kraan).

Tevens is er een monster genomen van uitgegist slib vlak voordat het door een pers ontwaterd wordt.

Het laatste monster werd genomen nadat het ontwaterd was door een pers en via een lopende band wordt afgevoerd. Hierna zorgt de firma "Rutte" voor verdere behandeling.

De Bilt:

Ingedikt slib werd bemonsterd via een kraan. Het tweede en laatste monster werd genomen na ontwatering van uitgegist slib.

Aan: F. Brinkmann (RIVM-IEM)
Van: P. Janssen & H. Könemann (RIVM-ACT)
Datum: 5 februari 1996

Bijlage 2**Betreft: mogelijke humaan toxicologische risico's van toevoeging van ferrocyanide als antiklontermiddel aan strooizout**

De in strooizout gemeten gehalten, uitgedrukt als complex cyanide, variëren van 18 tot 60 mg/kg zout (43 tot 142 mg/kg uitgedrukt als $K_4Fe(CN)_6$). Als gebruiksdosering van strooizout wordt 5 tot 12 gram zout per m² per strooibeurt opgegeven.

Cruciaal bij het schatten of er mogelijk een risico voor de gezondheid van de mens bestaat bij toepassing van het met ferrocyanide behandelde zout, is (uiteraard) de vraag hoe waarschijnlijk blootstelling is van de mens bij normaal gebruik. De kans op expositie van de algemene bevolking moet o.i. laag worden ingeschat. Alleen voor de personen die betrokken zijn bij het verspreiden van het strooizout (arbeidsomstandigheden) is enige blootstelling denkbaar. Gegeven de fysische eigenschappen van het strooizout (niet vluchtig, weinig stofvorming) lijkt ook in deze situaties de blootstellingskans echter niet groot. Op het arbeidstoxicologische aspect wordt in het volgende niet verder ingegaan.

Ten aanzien van de toxicologie van ferrocyaniden kan het volgende opgemerkt worden. T.b.v. het gebruik van natrium- en kaliumferrocyanide als antiklontermiddel in levensmiddelen is door de Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA) van de WHO in 1975 een toxicologische evaluatie uitgevoerd. Slechts een beperkte hoeveelheid onderzoek was beschikbaar voor de stof. Op basis van een NOAEL van 500 mg natriumferrocyanide/kg voer uit een semi-chronisch experiment in ratten werd door de JECFA een ADI voorgesteld van 0,025 mg/kg lichaamsgewicht/dag (uitgedrukt als cyanide is dit 0,013 mg/kg lichaamsgewicht/dag).

Zoals ook vermeld in de door jou gestuurde stukken is in Nederland gebruik van natrium/kaliumferrocyanide in keukenzout toegelaten tot 10 ppm (als CN: 5 mg/kg zout). Grof geschat levert dit gebruik een ferrocyanidebelasting van de mens van 0,0004 mg/kg lichaamsgewicht/dag. Dit is ruim beneden de bovengrens van de ADI (0,013 mg/kg lichaamsgewicht/dag). Op basis hiervan kan, gezien de bovenopgemerkte geringe kans op humane expositie bij gebruik van met ferrocyanide behandeld strooizout, het als uiterst onwaarschijnlijk aange merkt worden dat dit laatste gebruik zou kunnen leiden tot (zelfs maar eenmalige) overschrijding van de ADI bij de algemene bevolking. De gegevens wijzen er dus op dat er geen toxicologisch risico voor de algemene bevolking is a.g.v. gebruik van strooizout waaraan ferrocyaniden zijn toegevoegd.

Gebruikte literatuur:

JECFA (1975) Toxicological evaluation of some food colours, enzymes, flavour enhancers, thickening agents, and certain other food additives. WHO Food Additives Series. no. 6.

Vermeire, T. et al. (1991) Voorstel voor de humaan toxicologische onderbouwing van C-(toetsings)waarden. RIVM-rapport nr. 725201005, d.d. februari 1991.

Aan: F. Brinkmann (RIVM-IEM)
Van: R. Posthumus en J. Linders (RIVM-ACT)
Datum: 5 juni 1996

Bijlage 3

Betreft: mogelijke ecotoxicologische risico's van toevoeging van ferrocyanide als antiklontermiddel aan strooizout.

Er wordt van uitgegaan dat 20 µg CN⁻/l (als vrij en complex cyanide) wordt geloosd op het oppervlaktewater. Het zuiveringsslib kan tot 40 mg CN⁻/kg (als vrij en complex cyanide) bevatten.

Ten aanzien van waterorganismen zijn de volgende gegevens gevonden in de literatuur van na 1984:

Zeven species, behorende tot vijf verschillende taxonomische groepen, zijn tegelijkertijd blootgesteld aan kaliumferrocyanide gedurende 96 uur (statische test, temperatuur 20° C, pH 6.5-8.5). Voor zes van de zeven species (*Asellus intermedicus*, *Dugesia tigrina*, *Gammarus fasciatus*, *Helisoma trivolvis*, *Lumbriculus variegatus*, and *Pimephales promelas*) zijn LC50-waarden gevonden > 100 mg/l, omgerekend naar CN⁻ is dit > 42.4 mg/l. Slechts voor één species, de crustacea *Daphnia magna*, is een lagere waarde gevonden in deze test, n.l. 32 mg/l (13.6 mg/l voor CN⁻). In hetzelfde artikel wordt ook een LC50 van 0.18 mg/l voor *Daphnia magna* genoemd, omgerekend naar cyanide zou de LC50 dan 80 µg/l zijn. (Ewell et al., 1986). Laatstgenoemde waarde is afkomstig uit een boek voor de foto-industrie, dat op korte termijn niet te achterhalen valt. Omdat ook niet duidelijk is of de teststof wel kaliumferrocyanide is geweest en ook niet of de gegeven LC50-waarde gebaseerd is op het cyanide-ion of het hele teststof molecuul, is er voor gekozen deze LC50 verder buiten beschouwing te laten. Aangezien LC50-waarden aanwezig zijn voor zowel algen, kreeftachtigen als vissen kan een veiligheidsfactor van 100 op de laagste LC50-waarde worden toegepast. Dit resulteert in een veilige waarde van 0.14 mg CN⁻/l.

Op grond van bovenstaande gegevens is het niet te verwachten dat lozing van 20 µg CN⁻/l naar het oppervlaktewater een risico zal vormen voor waterorganismen.

Het ligt in de verwachting dat een deel van het uitgestrooide zout direct of via afspoeling van het wegdek door regen in de bodem terecht zal komen. Gedurende 14 dagen dagelijks uitstrooien van 12 g zout/m² dat 145 mg K₄Fe(CN)₆/kg bevat, resulteert in een bodemconcentratie van 0.36 mg/kg cyaniden complex. Voor de berekening hiervan is gebruik gemaakt van een formule die voor bestrijdingsmiddelen gehanteerd wordt voor stoffen in de bovenste 5 cm bodemlaag. De berekende concentratie ligt ver beneden de vastgestelde normen; het risico voor de bodem lijkt voor deze wijze van blootstelling verwaarloosbaar. Daar echter gegevens over de toxiciteit van cyaniden(complex) voor bodemorganismen, microbiële processen en enzymactiviteit niet voorhanden zijn, is het werkelijke risico moeilijk voorspelbaar.

Als zuiveringsslib dat 40 mg cyanide/kg bevat op land wordt toegepast zal de vastgestelde norm voor de bodem met een factor 2 worden overschreden indien het het vrije cyanide-ion betreft. Indien het gaat om alleen cyaniden complex, is dit niet het geval in zure bodems, maar in bodems met een pH ≥ 5 zal de concentratie de vastgestelde norm dicht naderen en, indien al enige verontreiniging aanwezig was, zelfs kunnen overschrijden.

Meeussen et al (1992) komen tot de volgende conclusies: De afbraak kinetiek van ijzercyaniden complex in de bodem ligt laag. De distributie van ijzercyaniden complex over het poriewater en de vaste fase van de bodem bepaalt de concentratie van ijzercyanide in het bodemvocht en de transportsnelheid door de bodem. Deze distributie wordt waarschijnlijk beheerst door een evenwichtssituatie met een ijzercyanide bevattend mineraal. Verscheidene ijzercyanide mineralen zijn bekend, die de metalen ijzer, zink, koper, lood, mangaan als kationen bevatten, maar soms ook met kalium kunnen voorkomen. Een mineraal dat Fe^{3+} als cation bevat is Pruisisch blauw, waarmee ijzercyanide in de bodemoplossing in evenwicht is. De oplosbaarheid van dit mineraal en dus ook de beweeglijkheid van cyanide in de bodem, is echter sterk afhankelijk van de pH en redox potentiaal. Precipitatie van Pruisisch blauw komt voor in zure gronden, maar het is niet uitgesloten dat in sterk vervuilde gronden bij een $pH > 4$ in het grondwater ijzercyanide concentraties kunnen voorkomen die het maximum toelaatbare risico niveau overschrijden.

Normen

grondwater: 1500 $\mu g/l$, interventiewaarde voor totaal gehalte cyanide

oppervlaktewater: 50 $\mu g CN/l$

bodem: 20 mg/kg voor vrije cyanides

650 mg/kg voor cyaniden complex ($pH < 5$)

50 mg/kg voor cyaniden complex ($pH \geq 5$)

Gebruikte literatuur:

Ewell, W.S., J.W. Gorsuch, R.O. Kringle, K.A. Robillard, and R.C. Spiegel (1986)
Simultaneous evaluation of the acute effects of chemicals on seven aquatic species.
Environ. Toxicol. Chem., 5, 831-840.

Meeussen, J.C.L., M.G. Keizer, W.H. van Riemsdijk, and F.A.M. de Haan (1992)
Dissolution behaviour of iron cyanide (Prussian Blue) in contaminated soils.
Environ. Sci. Technol., 26, 1832-1838.

Stoffen en normen. Overzicht van belangrijke stoffen en normen in het milieubeleid, 1993-1994. Directoraat-Generaal Milieubeheer, Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke ordening en Milieubeheer.