

**RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE.
BILTHOVEN.**

Rapport no: 710401026.

**ALTERNATIEVEN ONDER SCHOT
Een vergelijking tussen bismut, ijzer, zink en lood
bij jacht en sportvisserij.**

**H. Booij, M.A.G.T. van den Hoop, J.A. Janus en
B. Loos**

september 1993

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van de Directie Stoffen, Veiligheid en Straling van het Ministerie van VROM.

VERZENDLIJST.

- 1 - 5 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid en Straling.
- 6 Directeur-Generaal Milieubeheer. mr. M.E.E. Enthoven.
- 7 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer. dr.ir. B.C.J. Zoeteman.
- 8 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer. mr. G.J.R. Wolters.
- 9 Ir. A.H.R. Boersma (DGM/SVS).
- 10-26 Drs. F.O. Dorgelo (DGM/SVS).
- 27 Dr. A.G.J. Sedee (DGM/SVS).
- 28-29 Drs. F. Fennema (Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij).
- 30-31 Drs. P.J.A. Soons (Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij).
- 32-33 Ir. B. Steinmetz (Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij).
- 34 Depot Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie.
- 35 Directie RIVM.
- 36 Prof. dr. ir. C. van den Akker.
- 37 Drs. J.A. Annema.
- 38 Ir. A.H.M. Bresser.
- 39 Mrs. drs. A.G.A.C. Knaap.
- 40 Prof. dr. H.A.M. de Kruijf.
- 41 Drs. J.P.M. Ros.
- 42 Dr. W. Slooff.
- 43 K. de Vries (Natuurmonumenten).
- 44 Dhr. de Boer (KNJV).
- 45 Dhr. Swinkels.
- 46 G.P. van Dijk.
- 47 Hoofd Bureau Voorlichting en Public relations.
- 48-51 Auteurs.
- 52 Bibliotheek RIVM.
- 53 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie.
- 54-70 Reserve.

INHOUDSOPGAVE.

VERZENDLIJST.	- ii -
INHOUDSOPGAVE.	- iii -
SUMMARY	- iv -
SAMENVATTING.	- 1 -
1. INLEIDING.	- 2 -
2. TOEPASSINGEN, BRONNEN EN EMISSIES.	- 3 -
2.1. Toepassingen en bronnen.	- 3 -
2.1.1. Jacht en schietsporten.	- 3 -
2.1.2. Eigenschappen.	- 3 -
2.1.3. Sportvisserij.	- 4 -
2.2. Emissies.	- 4 -
2.2.1. Emissies van lood ten gevolge van de jacht en de verschillen- de schietsporten.	- 4 -
2.2.2. Emissies ten gevolge van jacht met hagelpatronen.	- 5 -
2.2.3. Emissies van lood ten gevolge van het gebruik bij de vissport.	- 7 -
3. VOORRADEN.	- 8 -
4. GEDRAG IN HET MILIEU.	- 10 -
4.1. Fysisch chemisch gedrag.	- 10 -
4.2. Bodembelasting t.g.v. de jacht.	- 11 -
4.3. Bodembelasting t.g.v. sportvisserij.	- 13 -
4.3.1. Binnenvisserij.	- 13 -
4.3.2. Zee- en kustvisserij.	- 13 -
5. TOXICOLOGIE / MAXIMAAL TOELAATBARE RISICONIVEAUS.	- 14 -
5.1. Humane toxiciteit.	- 14 -
5.1.1. Aanbevolen dagelijkse inname.	- 15 -
5.1.2. Feitelijke plus mogelijke additionele dagelijkse inname.	- 15 -
5.1.3. Toxicologisch toelaatbare dagelijkse inname.	- 18 -
5.1.4. Conclusie.	- 19 -
5.2. Ecotoxiciteit.	- 20 -
5.2.1. Toxiciteitsgegevens.	- 20 -
5.2.2. Milieukwaliteitsdoelstellingen.	- 23 -
5.2.3. Conclusie.	- 25 -
6. EVALUATIE.	- 27 -
6.1. Eigenschappen van de verschillende alternatieven.	- 27 -
6.2. Conclusie.	- 30 -
7. LITERATUUR.	- 31 -

SUMMARY

This report evaluates lead and alternatives for this metal in hunting, shooting-sports and sport fishing. In the Netherlands the use of lead shot has been banned by the government since February 1 1993. Alternatives are bismuth, iron (steel), zinc and wolfram shot, now for sale in the Netherlands.

The report includes data on physicochemical and shooting properties of the shot, world supplies, behaviour in the environment and future emissions. The effect on levels in soil (estimates of the increase in background levels), human toxicity (including tolerable daily intakes) and ecotoxicity (including maximum tolerable concentrations). Although wolfram shot is available, its future use of shot will be very limited because of the high price (compared to bismuth, iron and zinc shot) and the poor shooting properties. Therefore no further research has been done on this metal.

On basis of the environmental treated aspects (risk to human beings and the environment), management of natural resources and the calculated yearly increase of the soil load in comparison with the background concentration the use of iron in shot was found highly preferable as well for shot as for hunting, shooting-sports as for sport fishing. Of the other two alternatives, the use of zinc in shot is preferable to bismuth.

SAMENVATTING.

In dit rapport wordt ingegaan op het gebruik van lood en alternatieven voor dit metaal (bismut, ijzer en zink) in de jacht, schietsport en sportvisserij. Hierbij komen de volgende aspecten aan bod: eigenschappen van de metalen en de desbetreffende munitie (hagelkorrels), emissies en bodembelasting (bij verschillende scenario's), voorraadbeheer, gedrag in het milieu, en toxicologische eigenschappen en maximaal toelaatbare risiconiveaus voor mens en milieu.

Op basis van de hier behandelde milieuhygiënische aspecten (risico's voor mens en milieu), voorraadbeheer en van de berekende jaarlijkse toename van de bodembelasting ten opzichte van de achtergrondconcentratie, verdient het gebruik van ijzer, zowel bij jacht, schietsporten als sportvisserij, verreweg de voorkeur. Van de overige twee alternatieven verdient het gebruik van zink de voorkeur boven dat van bismut.

Wat betreft het risico voor de mens ligt dit voor ijzer en zink in dezelfde grootte orde en verdient het gebruik van deze metalen in hoge mate de voorkeur boven dat van bismut en lood. Van de laatstgenoemde metalen verdient bismut de voorkeur boven lood.

Met betrekking tot het milieu is het risico van het gebruik van een bepaald metaal ten opzichte van dat van de andere metalen afhankelijk van de beschouwde groep organismen. Zo is de toxiciteit van zink voor waterorganismen lager dan die van lood (op basis van de opgeloste fractie in water), terwijl de toxiciteit van zink voor bodemorganismen vergelijkbaar is met die van lood. Vanuit dit oogpunt verdient het gebruik van zink de voorkeur boven dat van lood als "vislood", maar niet als hagel. Vanuit het oogpunt van mogelijke effecten bij vogels en de kans op doorvergiftiging verdient het gebruik van bismut de voorkeur boven dat van lood, maar vanwege het ontbreken van toxiciteitsgegevens voor water- en bodemorganismen is bismut wellicht geen geschikt alternatief.

1. INLEIDING.

Bij de jacht op klein wild wordt vooral gebruik gemaakt van hagelpatronen. Een hagelpatroon bevat ca. 300 kleine korrels die na het verlaten van de geweerloop verspreid worden. In het verleden werden de hagelkorrels gemaakt van lood.

Er worden in Nederland jaarlijks zo'n 7 miljoen hagelpatronen verschoten. Per stuk bevatten ze rond de 32 gram lood, dit betekent dat er tot nu toe jaarlijks 220 ton lood als gevolg van de jacht in het milieu gebracht werd.

Bij de sportvisserij wordt per jaar tussen de 197 en 471 ton lood in het milieu gebracht.

In de loop der jaren zijn, vooral vanwege het toegenomen inzicht in de gezondheidsbedreigende eigenschappen van lood, een aantal maatregelen getroffen die het gebruik van lood aan banden hebben gelegd (Janus *et al.*, 1991). Deze beperkende maatregelen, met name die betrekking hebben op lood in benzine, hebben tot gevolg gehad dat de diffuse belasting van bodem en water als gevolg van jacht en sportvisserij één van de grootste bronnen is geworden (bijna 40%).

Sinds 1 februari 1993 is het gebruik van loodhagel bij de jacht door het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij verboden. Om deze reden is vanuit de Directie Stoffen, Veiligheid en Straling (Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer) in het kader van het aandachtstoffenwerk gevraagd een overzicht van diverse aspecten, met name de milieuhygiënische, ten aanzien van het gebruik van de alternatieven voor loodhagel te geven. Aanleiding van het onderzoek waren vragen van LNV over de effecten op het milieu en over effecten op de gezondheid van mens en dier bij het inslikken van hagelkorrels, indien bij de jacht in plaats van loodhagel gebruik wordt gemaakt van bismut- en zinkhagel. Dit mede in verband met de vraag of er aanleiding is ook deze hagelsoorten in het kader van de Jachtwetgeving te verbieden. In dit rapport is tevens een evaluatie van ijzerhagel gemaakt, omdat deze hagelsoort ook een alternatief voor loodhagel is.

De tot nu toe bekende alternatieven zijn bismut-, wolfram-, zink- en ijzerhagel. Van deze vier mogelijke alternatieven zal wolframhagel om een aantal redenen echter niet of nauwelijks worden gebruikt (vooral vanwege de hoge prijs); dit metaal is dan ook buiten beschouwing gelaten in de overige hoofdstukken.

Het doel van dit rapport is de effecten die kunnen optreden door het gebruik van de verschillende alternatieven voor loodhagel onderling en met die van loodhagel te vergelijken. De toename van achtergrondgehalten wordt bekeken vanwege beleidsoverwegingen. In deze overwegingen wordt gesteld dat voor metalen de streefwaarden op het niveau gelegd worden van de achtergrondgehalten van relatief onbelaste gebieden (Tweede Kamer, 1991).

Behalve bij de jacht wordt ook bij schietsporten (kleiduvenschiet sport en folkloristisch schieten) lood in het milieu gebracht. Ook de emissies die bij kleiduvenschiet sport, folkloristisch schieten en bij de sportvisserij ontstaan zijn in dit rapport vermeld.

In het verlengde van de jacht is er ook, voor de in de jacht onderzochte alternatieven, naar de sportvisserij gekeken. De materialen die gebruikt worden voor de vervanging van hagel zijn integraal overgenomen voor de sportvisserij. Deze alternatieven zijn 'nog' niet op de Nederlandse markt verkrijgbaar. Het niet onwaarschijnlijk dat er ook nog andere alternatieven zijn.

De bevindingen van de rapporteurs zijn gebaseerd op literatuuronderzoek en gesprekken met verschillende deskundigen/betrokkenen.

2. TOEPASSINGEN, BRONNEN EN EMISSIES.

2.1. Toepassingen en bronnen.

2.1.1. Jacht en schietsporten.

In de schietsport wordt van oudsher gebruik gemaakt van loden kogels. Deze sport is onder te verdelen in een aantal groepen en wel:

- de kogelschietsport;
- het folkloristisch schieten;
- de kleiduivenschietsport.

Bij de kogelschietsport wordt op een "baan" geschoten. De kogels die hier worden verschoten worden opgevangen. Bij het folkloristisch schieten wordt op een voorwerp op een paal geschoten met, afhankelijk van de streek en het schuttersgilde, verschillende soorten en maten kogels. Bij de kleiduivenschietsport wordt met een hagelpatroon geschoten op een weggeslingerde schijf. Dit wordt bijna altijd uitgevoerd op speciaal voor deze sport ingerichte "banen". Bij de jacht wordt over het algemeen gebruik gemaakt van hagelpatronen. Hierbij wordt jacht gemaakt op klein wild, zoals: hazen, konijnen, fazanten, eenden en ganzen. In principe is er een bejaagd areaal van 2,8 - 3,0 miljoen hectare (van Bon, 1988). Hieronder vallen zowel bos-, heide-, landbouw- en watergebieden. Dit verspreide gebruik suggereert een zeer diffuse verspreiding. In de praktijk zal de jacht zich concentreren, in die gebieden waar meer wild zit. Er mag alleen in het jachtseizoen gejaagd worden. Dit seizoen is afhankelijk van de wildsoort waar op gejaagd wordt, maar ligt voor de meeste soorten tussen september en februari. Uitzonderingen hierop zijn: houtduiven, zwarte kraaien, kauwen, eksters, konijnen, vossen en verwilderde katten. Hierop mag het gehele jaar gejaagd worden.

2.1.2. Eigenschappen.

Iedere hagelsoort heeft zo zijn eigen voor- en nadelen.

Het spreekt voor zich dat voor jagers die weinig schieten, de prijs van een patroon niet zo belangrijk is als voor degenen die veel schieten. Een lagere prijs zal dan ook vooral voor degenen die veel schieten van meer belang zijn dan voor jagers die weinig schieten. De hagelsoorten nemen als volgt af in prijs: Wolframhagel > Bismuthagel > Zinkhagel > Ijzerhagel.

Naarmate de soortelijke massa van de hagelkorrels toeneemt, worden de ballistische eigenschappen beter. Deze eigenschap is van groot belang, omdat het wild gedood wordt door het shock-effect dat door de inslag van vele hagelkorrels teweeg wordt gebracht. Als de soortelijke massa van de hagelkorrels groter is, wordt het shock-effect groter. Hierdoor wordt het schot "effectiever". De metalen gebruikt voor het maken van hagel nemen als volgt af in soortelijke massa; lood > bismut > ijzer > zink.

Als hagelkorrels na iets geraakt te hebben niet "doodvallen", maar een andere richting op gaan of zelfs terugkaatsen, wordt er van ricochet gesproken. Dit is gevaarlijk voor de schutter en mensen in zijn of haar omgeving, omdat zij door de terugkaatsende hagelkorrels getroffen kunnen worden. Bij hagelkorrels die gemaakt zijn van zachte metalen zal dit minder snel optreden dan bij hagelkorrels van harde metaalsoorten. De hardheid van de gebruikte metalen neemt als volgt af; ijzer > zink > bismut > lood.

Voor het schieten met sommige hagelsoorten is, om toch goede schieteigenschappen te creëren, een hogere druk vereist dan bij het schieten met loodhagel. Dit, gecombineerd met het feit dat sommige hagelsoorten niet gemakkelijk samendrukbaar zijn, maakt dat de kans op een beschadiging van sommige geweerotypen groter wordt.

Een punt dat niets met schieteigenschappen te maken heeft is het feit dat bij houtzagerijen zich voor de zaagmachine een detector bevindt die hout, waarin ijzer zit, er automatisch " " uitgooit ". Dit hout moet dan alsnog met de hand geselecteerd worden. Dit kost geld, waardoor het hout minder opbrengt. Om deze reden kunnen boseigenaren in de huurcontracten met jagers opnemen dat er op hun terrein niet met ijzerhagel geschoten mag worden.

2.1.3. Sportvisserij.

Sportvissers gebruiken lood voor het verzwaren of verankeren van vistuig, om zo te zorgen dat het aas op de gewenste plaats komt.

2.2. Emissies.

In dit hoofdstuk worden de emissies weergegeven die ontstaan als gevolg van jacht , schietsport en sportvisserij. Tevens worden schattingen gegeven van mogelijke emissies ten gevolge van de jacht met alternatieve hagelsoorten.

2.2.1. Emissies van lood ten gevolge van de jacht en de verschillende schietsporten.

Het gebruik van lood is weliswaar bij de jacht verboden, maar bij genoemde schietsporten nog steeds toegestaan. De emissies die hierbij optreden zijn in tabel 2.1. vermeld. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat in de kogelschietsport 200 ton lood verbruikt wordt, maar hier is geen sprake van emissies, omdat het opgevangen wordt. Bij de kleiduivenschietsport en bij het folkloristisch schieten is sprake van emissies op gelocaliseerde plaatsen.

Tabel 2.1. Verbruik van lood bij kleiduiven- en folkloristische schietsport in 1988 (van Bon, 1988).

Activiteit	Hoeveelheid (ton).
Kleiduivenschietsport (hagel)	192
Folkloristisch schieten (kogels)	20

2.2.2. Emissies ten gevolge van jacht met hagelpatronen.

Het is niet duidelijk voor welke hagelsoort uiteindelijk gekozen zal worden (zie ook hoofdstuk 1). Om toch iets te kunnen zeggen over de verspreiding van de verschillende hagelsoorten is er voor verschillende scenario's gekozen. In de eerste drie scenario's is geschetst hoe de situatie in het komende jachtseizoen zou kunnen worden. De scenario's vier en vijf geven weer wat de situaties bij eventueel gericht beleid kunnen worden. Er is besloten geen scenario te kiezen waarin wolfram gebruikt wordt, omdat het onwaarschijnlijk is dat deze patronen gebruikt gaan worden. Er worden om de in paragraaf 2.1 genoemde nadelen bijna geen wolframpatronen meer in Nederland verkocht. De hoeveelheden zijn berekend op basis van het aantal verschoten patronen in 1986 (7 miljoen) (van Bon, 1988). Aangenomen is dat dit ongeveer gelijk zal blijven. De laatste jaren is de hoeveelheid geïmporteerde patronen nauwelijks veranderd. Voor de massa van de hagel is uitgegaan van een gemiddelde gewichtseenheid per patroonsoort van 32 gram. Bij de emissieberekeningen van bismuthagel is ervan uitgegaan dat deze hagelsoort naast bismut nog 2 gewichtsprocent tin bevat (Stevenson, 1993). Als zinkhagel gebruikt wordt, is ervan uitgegaan dat het 3 gewichtsprocent tin bevat, maar dat het verder voor 99,99% zuiver is (DIN-Sicherheidsdatenblatt, 1992). Het tin is niet als verontreiniging aanwezig, maar wordt speciaal toegevoegd om de eigenschappen van de hagel te verbeteren.

Scenario 1 (70% bismut/30% ijzer).

In dit scenario wordt ervan uitgegaan dat er alleen op waterwild met ijzerhagel wordt geschoten en dat op de andere diersoorten met bismuthagel wordt gejaagd.

De motivatie hiervoor vloeit voort uit het feit dat in gebieden waar op waterwild geschoten wordt, nauwelijks gevaar voor ricochet bestaat en geen problemen oplevert inzake waardevermindering produktiehout. Ook speelt de prijs van ijzerhagel mee. Uit schattingen, gemaakt op basis van de Jachtveldenenquête (LNV, 1993) en kentallen (van Bon, 1988) is berekend dat met ongeveer 30% van de hagelpatronen op waterwild wordt geschoten. De keus voor bismut in alle andere gevallen is gemaakt omdat de schiet eigenschappen van bismut als zeer goed beoordeeld worden door de jagers zelf. De kans dat bismut veel gebruikt zal worden, is daarom groot. Om voor de bosgebieden een schatting van de maximale belasting met bismut te krijgen, is ervan uitgegaan dat in bossen alleen met bismut geschoten gaat worden.

Scenario 2 (100% bismut).

In dit scenario wordt ervan uitgegaan dat er alleen bismut gebruikt gaat worden.

De motivatie om voor dit scenario te kiezen is gebaseerd op het feit dat de schiet eigenschappen goed zijn.

Scenario 3 (60% bismut, 5% ijzer en 35% zink).

In dit scenario wordt verondersteld dat er 60% bismut-, 5% ijzer- en 35% zinkhagel gebruikt gaat worden.

De keus in dit scenario is gebaseerd op schattingen van de toekomstige verkoop van de verschillende hagelsoorten. Deze schatting is gemaakt aan de hand van informatie die ingewonnen is bij importeurs van jachthagel.

Scenario 4 (10% zink en 90% ijzer).

Hier is ervan uitgegaan dat er in het bos met zink en voor de rest met ijzer geschoten gaat worden. De verwachting is dat het gebruik van ijzerhagel milieuhygiënisch weinig problemen zal opleveren, dus bestaat er een voorkeur voor toepassing van dit materiaal. Vanwege eerder genoemde problemen, die spelen bij het gebruik van ijzerhagel in bossen (zie 2.1.2), kan het zijn dat in bos met een andere hagelsoort geschoten gaat worden.

Scenario 5 (10% bismut en 90% ijzer).

In dit scenario is ervan uitgegaan dat er in het bos met bismut en voor de rest overal met ijzer geschoten gaat worden. De motivatie voor dit scenario is gelijk aan de motivatie voor scenario vier.

Voor de scenario's 4 en 5 is er vanuit gegaan dat het gehele areaal bos (0,3 miljoen hectare = 10% van het jachtareaal) in Nederland bejaagd gebied is. Daar er in bossen weinig geschoten wordt, zal er maximaal 10% van de patronen in deze gebieden verschoten worden. Bij de emissieberekeningen is uitgegaan van de "worst case" situatie van 700.000 patronen op 0,3 miljoen hectare bos.

Er is geen scenario waarin alleen maar met zinkhagel geschoten wordt. De kans hierop wordt zeer klein geacht aangezien van deze hagelsoort in Nederland (nog geen) patroonsoorten geschikt om wild op grotere afstanden (25 meter en meer) te schieten verkrijgbaar zijn. Hierdoor vallen al een aantal toepassingen af. In het buitenland zijn al wel soorten verkrijgbaar waarmee het wel mogelijk is om over grotere afstanden te schieten.

Ook is er geen scenario waar er vanuit is gegaan dat er alleen ijzerhagel wordt gebruikt. Deze keus is gemaakt omdat het gebruik van ijzerhagel soms door boseigenaren niet wordt toegestaan.

Tabel 2.2. Emissies die ontstaan bij de jacht volgens de verschillende scenario's (ton.j⁻¹).

	Scenario				
	1	2	3	4	5
Bismut	154	220	132	-	22
Tin	3	5	5	1	1
IJzer	67	-	11	202	202
Zink	-	-	76	22	-

scenario 1: 70% bismut- en 30% ijzerhagelpatronen

scenario 2: 100% bismuthagelpatronen

scenario 3: 60% bismut-, 35% zink- en 5% ijzerhagelpatronen

scenario 4: 90% ijzer- en 10% zinkhagelpatronen

scenario 5: 90% ijzer- en 10% bismuthagelpatronen

2.2.3. Emissies van lood ten gevolge van het gebruik bij de vissport.

Bij de sportvisserij wordt onderscheid gemaakt naar zee-, kust- en binnenvisserij. Zeevisserij wordt gedefinieerd als het vissen in zee, met inbegrip van het vissen in de visserijzone en in daaraan grenzende, bij algemene maatregel van bestuur als zeegebied aangewezen wateren. Onder kustvisserij wordt het vissen in de bij algemene maatregel van bestuur als kustwater aangewezen wateren. De binnenvisserij wordt gedefinieerd als het vissen in alle overige wateren van Nederland, die niet behoren tot het zeevisserij- en/of kustvisserij-gebied.

Tijdens het vissen kunnen op verschillende wijzen loodverliezen optreden. Bij de zee- en kustvisserij wordt bijna altijd gevisst met een zogenaamde werphengel. Hierbij treden loodverliezen vaak op ten gevolge van afbrekende lijnen of door ondeskundig werpen. Verder kunnen er loodverliezen ontstaan omdat het vistuig ergens achter blijft hangen, waardoor de lijn breekt. Bij de binnenvisserij wordt tevens lood op het land verloren, omdat bij het uitloden van het vistuig nogal eens wat met (de zeer kleine) loodjes geknoeid wordt. Op basis van een enquête verspreid onder winkeliers en abonnees van een visblad (van Bon, 1988) is het loodverbruik geschat. Vanwege de grote spreiding van de resultaten uit de enquête is er een range aangegeven. Informatie van de Nederlandse producenten en importeurs van vislood suggereert dat de schattingen dicht bij de onderdan bij de bovengrens van het schattingsinterval zullen liggen.

Tabel 2.3. Emissies van lood als gevolg van de sportvisserij (ton.j⁻¹) (van Bon, 1988).

	Naar water	Op de wal
Binnenvisserij	38 - 82	3 - 5
Zee- en kustvisserij	156 - 383	0 - 1
Totaal	194 - 465	3 - 6

In tegenstelling tot de jacht zijn (in Nederland) bij de vissport nauwelijks alternatieven voor lood voorhanden. Er is hier ook nog geen sprake van een verbod op het gebruik van lood. Om te kunnen voorspellen wat het effect van een alternatief op het milieu is, is aangenomen dat er voor 100% overgeschakeld wordt op bismut, zink of ijzer. De emissies van de betreffende stof zijn dan gelijk aan de hoeveelheden genoemd in tabel 2.3.

3. VOORRADEN.

Bismut wordt hoofdzakelijk gewonnen als bijproduct uit de primaire lood- en koperertsverwerking. Alleen in Bolivia vindt op kleine schaal primaire winning plaats: de output in 1989 was ongeveer 20 ton bismut (Jasinski, 1991).

De wereldproductie van geraffineerd bismut is ongeveer 3500-4000 ton per jaar (Jasinski, 1991).

De reserve van bismut is niet bekend. Geschat wordt dat de huidige reserve ongeveer 100.000 ton is (afgeleid op basis van de huidige lood- en koperreserve (in 1990 was dit 320 miljoen ton koper en 70 miljoen ton lood (WRI, 1992) en ervan uitgaande dat op elke ton gewonnen lood of koper 0,25 kilo bismut kan worden gewonnen).

Wanneer de huidige reserve wordt gedeeld door de jaarlijkse produktie, ontstaat een zogenaamde reserve/produktie-ratio (R/P-ratio). Voor bismut ligt deze ratio rond de 25 jaar. Deze schatting is in overeenstemming met de opmerking van Jasinski (1991) dat de reserve op de wereld en de huidige productiecapaciteit (7700 ton voor geraffineerd bismut in 1989) voldoende zijn om aan de huidige vraag naar bismut tot in de volgende eeuw te voldoen. In deze vraag is het eventuele gebruik van bismut als "vislood" en als jachthagel niet meegenomen. Wanneer bismut alleen in Nederland volledig als alternatief voor vislood en jachthagel wordt ingezet, moet de huidige wereldproductie met circa 10-15% worden verhoogd. Op basis van ruwe schattingen blijkt dat op wereldschaal ca. 10^{10} patronen per jaar verschoten worden. Dit betekent dat, indien deze patronen allemaal met bismut geladen zouden worden, er 320.000 ton bismut per jaar nodig zou zijn. Dit is driemaal de reserve op de wereld, terwijl hierbij bismut als alternatief voor vislood nog niet eens is meegenomen.

Aan de R/P-ratio kan niet de conclusie worden verbonden dat bismut bij de huidige vraag over 25 jaar is uitgeput of dat bij wereldwijde inzet als jachthagel en "vislood" de hoeveelheid ontoereikend is. Het begrip reserve heeft betrekking op onder huidige omstandigheden technisch en economisch winbare hoeveelheden. Een veranderende vraag naar bismut kan het voor bedrijven aantrekkelijk maken om de exploratie-inspanningen te verhogen en/of te investeren in technologie-verbetering waardoor reserve-schattingen drastisch worden bijgesteld. Dergelijke bijstellingen vinden bij elementen, olie, gas en kolen voortdurend plaats (Annema, 1993). De R/P-ratio is dus geen absolute maat.

Een andere benadering is de hoeveelheid bismut te schatten die als apart mineraal in de continentale aardkorst voorkomt. Bismut komt in zeer lage concentraties voor in de aardkorst en in het zeewater. Door de grote massa van de aardkorst en het zeewater levert vermenigvuldiging met de lage achtergrondconcentraties een grote hoeveelheid op: namelijk 100.000 miljoen ton. Evenals de R/P-ratio is ook dit getal geen absolute maat. Een groot deel van de hoeveelheid is niet winbaar vanwege de zeer lage concentraties waarop het voorkomt (in zeewater: $2 \times 10^{-9}\%$); in de continentale korst: $3 \times 10^{-7}\%$; in de oceanische korst $7 \times 10^{-11}\%$ (Szargut *et al.*, 1985). Bij het deel in de aardkorst moet ook nog eens rekening worden gehouden dat winning op zeer grote diepte en voor een belangrijk deel op de oceaانبodem zou moeten plaatsvinden. De energie-input om deze totale hoeveelheid te winnen zou enorm zijn.

Een deel van de 100.000 miljoen ton bevindt zich echter in de relatief gemakkelijk toegankelijke continentale korst, op relatief geringe diepte (minder dan 4 km.) en als apart mineraal. Bismut komt niet homogeen verdeeld in de aardkorst voor. Door natuurlijke verrijgingsprocessen, die zich over miljoenen jaren hebben afgespeeld, zijn op sommige plaatsen op aarde aparte bismutmineralen (meestal sulfides) gevormd. Dit heeft geleid tot

lokaties waar bismut is verrijkt, bismut-ertsen, of tot lokaties waar gecombineerde verrijking heeft plaatsgevonden, lood- koper- en bismutertsen.

Over de geochemische verdeling van de elementen in de aardkorst bestaat geen zekerheid. Op basis van Skinner's (Skinner, 1987), zeer speculatieve theorieën, volgt dat er een voorraad van ca. 500.000 ton is. Bij de huidige vraag naar bismut is dit genoeg voor 125 jaar. Wanneer bismut wereldwijd als jachthagel en "vislood" wordt ingezet, lijkt de voorraad echter zeer beperkt. Alleen voor jachthagel zou in één jaar al 60% van de "totale" voorraad nodig zijn.

Voorraadbeheer is meer dan alleen speculeren over hoeveelheden. Een RIVM-analyse naar voorraden van hulpbronnen op aarde (Annema *et al.*, 1993) legt vooral nadruk op de samenhang tussen de verschillende typen van voorraden. Bij elementen is met name de samenhang met de voorraden energiedragers en de milieuvorraden van belang. Doorgaande winning van bismut betekent dat op termijn armere bismut- of lood/koperertsen moeten worden geëxploiteerd of dat voor nieuw ontdekte vindplaatsen (natuur)gebieden moeten worden aangetast. De winning van armere ertsen betekent meer energie-input, meer emissies en grotere afvalbergen. Grotere energie-input, meer emissies, grotere afvalbergen, aantasting van gebieden betekent uiteindelijk een aantasting van de kwaliteit van de milieuvorraden en beperkt de beschikbare ruimte voor natuur. Voor alle met name geochemisch schaarse elementen, dus ook voor bismut, geldt dat voorraadbeheer (en dan wordt het beheer van alle voorraden bedoeld) sterk wordt bemoeilijkt bij doorgaande winning vanuit primaire bronnen.

Goed voorraadbeheer voor geochemisch schaarse elementen betekent dus een beperking van de primaire winning door bijvoorbeeld meer secundaire winning (oftewel het sluiten van de keten) of door de consumptie te verminderen (technologie-verbetering, substitutie, alternatieve functie-ervulling). Secundaire winning van bismut vindt nauwelijks plaats omdat de toepassingen van bismut (zie Jasinski, 1991) op dit moment niet leiden tot opbouw van een maatschappelijke reserve (een 'voorraad' bismut in produkten/schroot waaruit bismut eenvoudig herwonnen kan worden). Ook bij het toepassen van bismut in de jacht of "vislood" zal geen opbouw van een maatschappelijke reserve plaatsvinden. Het zijn open toepassingen: bismut wordt bij lage concentraties gewonnen, verrijkt, geraffineerd en vervolgens wordt dit, inmiddels energie-rijke, materiaal onmiddellijk weer in het milieu verspreid. Betere voorbeelden van slecht voorraadbeheer zijn waarschijnlijk nauwelijks te vinden.

Voor de andere alternatieven, zink en ijzer, speelt het voorraadprobleem minder, omdat de wereldjaarproductie van deze metalen vele malen groter is dan die van bismut. De wereldjaarproductie van ijzer bedraagt 864 miljoen ton en die van zink 7,3 miljoen ton (Annema *et al.*, 1993). De R/P-ratio van zink is weliswaar klein (ca. 20 jaar), maar bij wereldwijde omschakeling op zinkhagel zou er slechts 10% van het jaarlijkse wereldgebruik nodig zijn. Echter, het niet opbouwen van een herwinbare maatschappelijke reserve bij het toepassen van zink als jachthagel, is ook voor zink aan te merken als slecht voorraadbeheer. Bij wereldwijd gebruik van ijzerhagel zou slechts 0,03% van de wereldjaarproductie nodig zijn. IJzer komt zeer overvloedig in winbare vorm op aarde voor.

Vanuit het oogpunt van voorraadbeheer zou dan ook ijzer (geen geochemisch schaars element) of een andere manier van wildbeheer te preferen zijn.

4. GEDRAG IN HET MILIEU.

4.1. Fysisch chemisch gedrag.

In de literatuur wordt slechts zeer summier gerapporteerd over het gedrag van bismut in het milieu. Komura (1985) vermeldt dat het in de handel verkrijgbare zeer zuivere bismut 1.9mBq ²⁰⁷Bi per gram bismut kan bevatten, hetgeen overigens als verwaarloosbaar mag worden beschouwd. Daarnaast worden in de literatuur uitspraken gedaan dat bismut zeer slecht oplosbaar is in natuurlijke wateren (Greenber *et al.*, 1992), echter zonder literatuurverwijzing.

Het enige tot nu toe gevonden artikel dat ingaat op het fysisch-chemisch gedrag van bismut in waterige systemen is van de hand van O'Shea en Mancy (1978). Zij onderzochten de interactie van een vijftal zware metalen, te weten cadmium, koper, lood, bismut en thallium, met hydroxide, carbonaat en humuszuren. Het fysisch-chemisch gedrag van bismut in de onderzochte systemen kwam nauw overeen met dat van lood. Bij toenemende pH werd een afname gevonden van de concentratie vrije bismutionen t.g.v. de vorming van bismuthydroxide en -carbonaat complexen. De binding van bismut met humuszuren was sterker dan met hydroxide of carbonaat. Calcium had geen invloed op de mate van binding van de onderzochte bismutcomplexen. De binding van de bestudeerde metalen met de verschillende complexen neemt af in de volgorde Cu<Pb≈Bi<Cd<Tl (zie tabel 4.1 voor een globaal overzicht).

Li en Zhang (1987) hebben het sorptiegedrag van lood en bismut onderzocht aan bodem-materiaal met behulp van radioactieve tracers. Zij vonden dat lood en bismut desorbeerden bij pH's lager dan respectievelijk, 5 en 2.6. Voor de door hen gehanteerde experimentele condities was de verhouding tussen gebonden bismut en bismut vrij in oplossing, uitgedrukt als distributiecoëfficiënten, iets hoger dan die voor lood, respectievelijk $(0.3-3.0) \cdot 10^4$ versus $(0.5-6.0) \cdot 10^3$.

In tabel 4.1 zijn enkele fysisch-chemische parameters van bismut, zink, lood en ijzer vermeld. De achtergrondgehalten in Waddenzee sediment, aardkorst en oceaan water geven een idee over het natuurlijk voorkomen van de betreffende elementen in verschillende natuurlijke systemen. De oplosbaarheid van de vier elementen in natuurlijke wateren (pH=8) is slecht. Bij afnemende pH neemt de oplosbaarheid toe, hetgeen in bijvoorbeeld verzuurde zandgronden kan leiden tot een verhoging van de concentratie vrije metaal-ionen in het poriewater. In anaërobe sedimenten speelt de binding van de verschillende metalen met sulfide een belangrijke rol in fysisch-chemisch gedrag van deze metalen. Aangezien de oplosbaarheidsprodukten van deze elementen met sulfide (zie tabel 4.1) extreem laag zijn, zullen deze metalen in aanwezigheid van sulfide alleen in neergeslagen toestand voorkomen. De huidige schatting aan beschikbare sulfidegehalten is ongeveer 10 µmol zwavel per gram droog sediment. Dit is voldoende om 2 mg bismut en/of andere metalen per gram droog sediment te binden.

Door een gebrek aan gewenste gegevens blijft een voorspelling van het gedrag van bismut en een vergelijk met het gedrag van ijzer, zink en lood zeer speculatief. De beschikbare gegevens wijzen erop dat het gedrag van bismut overeen lijkt te komen met dat van lood. Aangezien bismut makkelijker verbrokkelt dan ijzer, zink of lood neemt het voor chemische processen beschikbare metaaloppervlak toe. Of de mobiliteit van bismut in het natuurlijke systeem hierdoor toeneemt, is nog maar de vraag.

Tabel 4.1. Enkele fysisch-chemische parameters van bismut, ijzer, zink en lood (Laane, 1992; Lide, 1992; O'Shea and Mancy, 1978).

	bismut	ijzer	zink	lood
Achtergrondgehalten (indicatief)				
- waddenzee sediment ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	?	?	103	37
- aardkorst ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,2	7000 - 42000	127	16
- oceaanwater ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,001 - 0,2	0,01 - 0,14	0,13	0,033
Oplosbaarheid in waterige systemen pH=8	slecht	slecht	slecht	slecht
Oplosbaarheidsproduct met sulfide	Bi_2S_3 $1,83\cdot 10^{-99}$	FeS amorf $1,59\cdot 10^{-19}$ FeS ₂ pyriet $3,02\cdot 10^{-43}$	ZnS $2,93\cdot 10^{-25}$	PbS $9,04\cdot 10^{-29}$
Binding organische stof (t.o.v. Pb)	vergelijkbaar	niet van toepassing	minder	niet van toepassing

? = niet bekend.

4.2. Bodembelasting t.g.v. de jacht.

Met behulp van de in paragraaf 2.2.2 vermelde scenario's is voor het totale jachtareaal (2.8 miljoen hectare) en het geschatte maximale jachthutten areaal (20800 hectare; van Bon, 1988) een schatting gemaakt van de bodembelasting met bismut, zink en ijzer. De bodembelasting met tin is buiten beschouwing gelaten, vanwege de geringe hoeveelheid van dit metaal in de betreffende hagelsoorten. De emissie van hagelkorrels vanuit jachthutten is gesteld op 15 ton per jaar (van Bon, 1988). De bodembelasting is uitgerekend in mg metaal per kg droge standaardbodem op jaarbasis. Hierbij is aangenomen dat het metaal door de jaren heen verdeeld wordt over de eerste 5 cm voor een zeer harde bodem. De verticale migratie van hagelkorrels bij een stevige onbewerkte bodem is gesteld op 20 cm. Bij zachtere bodems en/of landbouwgronden kan menging van hagelkorrels met bodemmateriaal tot op een diepte van 50 cm plaatsvinden. De standaardbodem bevat 10% organische stof en 25% lutum en heeft een dichtheid van $1.1 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$. Tot slot dient opgemerkt te worden dat de berekeningen zijn uitgevoerd voor een homogene verdeling van de geëmitteerde hagelkorrels.

In tabel 4.2.1 is de met bovenstaande gegevens geschatte bodembelasting van bismut en zink weergegeven voor de in paragraaf 2.2.2 vermelde emissiescenario's voor het totale jachtareaal en het jachthutareaal. Voor scenario 1, 4 en 5 is aangenomen dat bij de emissie vanuit de jachthutten alleen ijzerhagel gebruikt wordt. Dit is verdisconteerd in de emissie over het totale areaal. Bij scenario 3 is ervan uitgegaan dat er ook in hutten 60% bismut-, 35% zink-, en 5% ijzerhagel gebruikt wordt. De accumulatie van bismut over het totale areaal ligt uitgaande van een verticale migratie van 5 cm in de range van 0.7 tot 6.7 mg bismut per kg bodem bij een "jachtgebruik" van 50 jaar. Dit komt overeen met een verhoging van het achtergrondgehalte (zie tabel 4.1) met een factor 4 tot 30.

Bij een verticale menging over de eerste 20 cm liggen de geschatte waarden een factor vier lager. De emissie van zinkhagel bij scenario 3 gedurende een periode van 50 jaar resulteert in een verhoging van het achtergrondgehalte met ongeveer 1%. Bij de jacht uit hutten is de verhouding emissie/areaal vele malen groter dan bij de jacht over het gehele areaal. Dit resulteert in veel hogere bodembelasting. Het bismutachtergrondgehalte kan jaarlijks met een factor 1 tot 7 toenemen afhankelijk van het scenario en de verticale migratie in de bodem. Belasting gedurende een periode van 50 jaar resulteert in verhogingen van 50 tot 350 maal het achtergrondgehalte. In het geval van zink is de belasting weliswaar minder extreem maar neemt het achtergrondgehalte met 4 tot 17% toe bij een gebruikperiode van 50 jaar.

Scenario's 4 en 5 resulteren in een even grote bodembelasting met ijzer van het totaal- en het jachthut areaal.

Voor de belasting van de bodem in bossen is uitgegaan van een evenredige verdeling van de hagelkorrels over het gehele bosareaal (0,3 miljoen hectare). De jaarlijkse bodembelasting zal in bossen, bij een homogene verdeling over de bovenste 5 cm, voor zowel bismut als zink, 0,13 mg.kg⁻¹ standaardbodem bedragen. Dit betekent dat voor bismut een jaarlijkse toename van 65% en voor zink een jaarlijkse toename van 0,1% ten opzichte van de achtergrondconcentratie verwacht mag worden. Belasting gedurende een periode van 50 jaar betekent voor bismut een toename van 30 maal- en voor zink een toename van 5% ten opzichte van het achtergrondgehalte.

Tabel 4.2.1. Geschatte bodembelasting (mg.kg⁻¹ standaardbodem).

		totaal areaal				jachthut areaal			
		jaarlijks		50 jaar		jaarlijks		50 jaar.	
		5 cm.	20 cm.	5 cm.	20 cm.	5 cm.	20 cm.	5 cm.	20 cm.
Bismut	scen. 1	0,10	0,02	5,0	1,3	-	-	-	-
	scen. 2	0,13	0,03	6,7	1,7	1,3	0,3	66	17
	scen. 3	0,08	0,02	4,0	1,0	0,8	0,2	39	9,8
	scen. 5	0,01	0,00	0,7	0,2	-	-	-	-
Ijzer	scen. 1	0,02	0,01	1,2	0,3	1,3	0,3	66	17
	scen. 3	0,01	0,00	0,3	0,1	0,1	0,0	3,3	0,8
	scen. 4	0,12	0,03	6,1	1,5	1,3	0,3	66	16
	scen. 5	0,12	0,03	6,1	1,5	1,3	0,3	66	16
Zink	scen. 3	0,03	0,01	1,7	0,4	0,3	0,1	17	4,3
	scen. 4	0,01	0,00	0,7	0,2	-	-	-	-

Tot slot is de worst-case situatie berekend. Het gaat hierbij om intensief gebruikte jachthutten met een bijbehorend areaal variërend van 5 tot 20 hectare (van Bon, 1988). In tabel 4.2.2. zijn bodembelastinggegevens weergegeven voor een jachthutareaal van 5 en van 20 hectare. Bij intensief gebruikte jachthutten worden jaarlijks ongeveer 5000 patronen à 32 gram verschoten, resulterende in een emissie van 160 kg hagel per jaar per hut. Dit is onafhankelijk van de gebruikte hagelsoort.

Als deze cijfers vergeleken worden met de achtergrondgehalten in tabel 4.1 blijkt dat deze voor bismut jaarlijks kunnen stijgen met een factor van 20 tot 300 afhankelijk van de grootte van het areaal en de verticale menging. Voor zink geldt dat het achtergrondgehalte 3 tot 46% toe kan nemen en voor ijzer kan de toename 0,005 tot 0,08% bedragen.

Tabel 4.2.2. Bodembelasting met bismut, ijzer of zink bij een "worst-case" situatie (mg.kg^{-1} standaardbodem).

	areaal van 5 hectare				areaal van 20 hectare			
	jaarlijks		50 jaar		jaarlijks		50 jaar	
	5 cm.	20 cm.	5 cm.	20 cm.	5 cm.	20 cm.	5 cm.	20 cm.
gehalte	58	15	2909	727	15	3,6	727	182

4.3. Bodembelasting t.g.v. sportvisserij.

4.3.1. Binnenvisserij.

Indien al het materiaal dat tijdens de binnenvisserij verloren gaat homogeen verdeeld zou worden over het Nederlandse binnenwater (ongeveer 334.000 hectare), dan zou dit leiden tot een gemiddelde jaarlijkse concentratieverhoging in de waterbodem van 12 - 13 mg.kg^{-1} bismut, zink, ijzer of lood. Bij een migratie van 20 cm en bij een waterbodemdichtheid van 60 kg.m^{-3} (slib) tot 1100 kg.m^{-3} (standaardbodem) zou dit leiden tot een gemiddelde depositie op de waterbodem van 0,05 - 1,0 mg.kg^{-1} per jaar (van Bon, 1988). Door de ongelijke bevissing van het Nederlandse binnenwater zullen er lokaal aanzienlijk hogere deposities voorkomen.

Door de mogelijke jaarlijkse toename te vergelijken met de achtergrondconcentraties in de aardkorst kan de relatieve toename van de verschillende metalen vergeleken worden.

Voor bismut betekent dit een jaarlijkse toename ten opzichte van de achtergrondconcentratie van 25 - 500%, voor zink 0,04 - 0,8%, voor ijzer maximaal 0,01% en voor lood 0,3 - 6%.

Er wordt geschat dat ca. 5% van het verloren gegane lood op de bodem nabij het viswater terecht komt (van Bon, 1988). Daar het niet bekend is over wat voor oppervlak dat verspreid wordt, is niet uitgerekend wat de eventuele achtergrondconcentraties zijn. Het is wel aannemelijk dat plaatselijk de achtergrondconcentraties aanzienlijk kunnen toenemen.

4.3.2. Zee- en kustvisserij.

Voor de zee- en kustvisserij zijn wel schattingen hoeveel van de betreffende metalen naar de Waddenzee, Noordzee of de Zeeuwse kustwateren geëmitteerd wordt. Bij gebrek aan gegevens over het beviste oppervlak kunnen geen concentratieberekeningen worden uitgevoerd.

5. TOXICOLOGIE / MAXIMAAL TOELAATBARE RISICONIVEAUS.

Het gebruik van bismut, ijzer, zink, of lood in de jacht of sportvisserij kan leiden tot verhoogde blootstellingsniveaus, hetgeen bij overschrijding van maximaal toelaatbare niveaus kan leiden tot een verhoogd risico voor mens en milieu. In de meeste gevallen zal er sprake zijn van een additionele "indirecte" blootstelling door verhoogde gehalten in milieucompartimenten en voeding, maar "directe" blootstelling door het inslikken van hagelkorrels of "vislood" is ook mogelijk. Het inslikken van hagelkorrels en "vislood" komt vooral voor bij vogels. Het inslikken van hagelkorrels komt ook voor bij de mens, bij de consumptie van geschoten wild.

In dit hoofdstuk wordt vooral ingegaan op maximaal toelaatbare risiconiveaus (MTR's). Een MTR is een op basis van humaan- of ecotoxicologische gegevens gebaseerde toxicologische advieswaarde, afgeleid ter bescherming van de individuele mens respectievelijk ecosystemen, bij langdurende blootstelling. Voor de mens is het MTR gelijk gesteld aan de TDI, de toxicologisch toelaatbare dagelijkse inname. Hoewel TDI's (mens) en MTR's (milieu) zijn gebaseerd op toxicologische gegevens, kunnen de overeenkomstige advieswaarden (bijvoorbeeld de TDI's) niet zonder meer worden gebruikt voor een vergelijking van de toxiciteit van de verschillende stoffen, omdat de manier waarop een bepaalde advieswaarde wordt afgeleid afhankelijk is van de kwaliteit en kwantiteit van de toxicologische gegevens. Zo wordt bijvoorbeeld bij beschikbaarheid van een beperkt aantal gegevens een grotere veiligheidsfactor gebruikt dan bij beschikbaarheid van een groot aantal gegevens. In dit rapport wordt niet uitgebreid ingegaan op de toxicologische gegevens die aan de advieswaarden ten grondslag liggen. Voor deze gegevens wordt verwezen naar de gebruikte referenties. Wel is in dit hoofdstuk een beperkt aantal ecotoxicologische gegevens opgenomen, toegespitst op bismut en ijzer omdat voor deze twee metalen geen geschikte literatuuroverzichten beschikbaar waren en niet eerder een MTR werd afgeleid. Van bismut zijn alle beschikbare ecotoxicologische studies opgenomen, vanwege het zeer geringe aantal. De overige opgenomen ecotoxicologische gegevens zijn geselecteerd op het feit dat er in deze studies naast bismut of ijzer minimaal een van de overige metalen werd onderzocht; deze studies geven dus een directe vergelijking van de toxiciteit van deze metalen (voor een bepaald organisme) onder identieke omstandigheden. Met name de in het kader van dit rapport belangrijke studie waarin watervogels oraal werden blootgesteld aan bismut-, ijzer- en loodhagel is uitgebreid besproken.

Ijzer en zink zijn essentiële spoorelementen voor mens, dier en plant. Alle organismen hebben dus een zekere hoeveelheid van deze metalen nodig gedurende alle levensstadia. Lood en bismut hebben, voor zover bekend, geen biologische functie in organismen en worden daarom beschouwd als niet-essentiële spoorelementen.

5.1. Humane toxiciteit.

Het gebruik van bismut-, ijzer-, zink- en loodhagel in de jacht kan leiden tot een verhoogde inname van deze metalen. De gegevens in deze paragraaf beperken zich om deze reden tot orale blootstelling. Als er sprake is van een verhoogde inname, dan zal er in de meeste gevallen sprake zijn van een additionele "indirecte" blootstelling via het dieet (overdracht van bodem naar gewas en van gewas naar dier, leidend tot verhoogde gehalten in voedingsmiddelen van plantaardige en dierlijke oorsprong). Er kan echter ook sprake zijn van "directe" blootstelling, door de consumptie van geschoten wild dat hagelkorrels of fragmenten daarvan bevat.

In het onderstaande wordt met betrekking tot bovengenoemde vier metalen ingegaan op de aanbevolen dagelijkse inname (5.1.1), de feitelijke plus mogelijke additionele dagelijkse inname (5.1.2) en op de toxicologisch toelaatbare dagelijkse inname (5.1.3). Deze gegevens zijn samengevat in tabel 5.1, met uitzondering van de schattingen met betrekking tot de mogelijke additionele blootstelling, vanwege de grote onzekerheden hierbij. De in tabel 5.1 opgenomen gegevens zijn alle uitdrukt in mg metaal per volwassen persoon per dag, uitgaande van een gemiddeld lichaamsgewicht van 60 kg, teneinde een vergelijking tussen de verschillende gegevens te vereenvoudigen. Tenzij anders aangegeven (zie tekst) moeten de in de tabel vermelde getallen worden opgevat als gemiddelde waarden of traject van gemiddelde waarden.

Tabel 5.1. Aanbevolen, feitelijke en toxicologisch toelaatbare dagelijkse inname (in mg metaal per persoon per dag)

	Bismut	Ijzer	Zink	Lood
Aanbevolen dagelijkse inname	n.v.t.	5-20	10-25	n.v.t.
Feitelijke dagelijkse inname	0,005-0,02	10	10-15	0,03
Toelaatbare dagelijkse inname (TDI)	1-5 *	50	20-60	0,4

* Indicatieve waarde

5.1.1. Aanbevolen dagelijkse inname.

De aanbevolen dagelijkse inname is de hoeveelheid van een essentiële stof die gedurende het hele leven dagelijks door de mens moet worden ingenomen teneinde een goede voedingstoestand met betrekking tot deze stof te garanderen.

De aanbevolen dagelijkse inname, alleen van toepassing voor de essentiële elementen ijzer en zink, is niet voor alle volwassenen gelijk. Zo hebben jonge vrouwen (gedurende de vruchtbare leeftijd) de grootste ijzerbehoefte door extra ijzerverlies tijdens de menstruatie en hebben vrouwen die borstvoeding geven de grootste zinkbehoefte door extra zinkverlies in de melk. Om deze reden is in tabel 5.1 voor zowel ijzer als zink een traject vermeld. Zowel het minimum als het maximum van het desbetreffende traject is gebaseerd op de aanname dat 20% van de ingenomen hoeveelheid metaal wordt geabsorbeerd in het maag-darmkanaal en dus feitelijk in het lichaam wordt opgenomen. Dit percentage, geldend voor zowel ijzer als zink, is een gemiddelde waarde bij een evenwichtig samengesteld dieet (WHO, 1970; Cleven *et al.*, 1992). Hierbij wordt opgemerkt dat lood en bismut in mindere mate worden geabsorbeerd in het maag-darmkanaal dan ijzer en zink: van de ingenomen hoeveelheid lood wordt circa 10% geabsorbeerd en van de ingenomen hoeveelheid bismut 0,5-1% (Janus *et al.*, 1991; Janus, 1993).

5.1.2. Feitelijke plus mogelijke additionele dagelijkse inname.

Feitelijke dagelijkse inname

De in tabel 5.1 voor ijzer, zink en lood vermelde gegevens over de feitelijke dagelijkse inname zijn gebaseerd op de resultaten van de meest recent in Nederland uitgevoerde onderzoeken. Deze resultaten zijn afkomstig uit resp. Vaessen en Van Ooik, 1988; Cleven *et al.*, 1992 en Janus *et al.*, 1991) en gelden voor de inname vanuit het totale dieet, inclusief drinkwater. Voor lood is een gemiddelde inname vermeld van 0,03 mg per dag.

Bij een deel van de Nederlandse bevolking (circa 2-3%) is de dagelijkse loodinname echter aanzienlijk hoger (0,1-0,2 mg per dag), door de consumptie van drinkwater uit onbeschermd loden leidingen. Het voor bismut vermelde traject is gebaseerd op buitenlandse gegevens (Reilly, 1991; Slikkerveer, 1992); Nederlandse gegevens zijn niet beschikbaar voor bismut.

Mogelijke additionele dagelijkse inname

In het onderstaande zijn schattingen gemaakt van de mogelijke additionele inname ten gevolge van het gebruik van bismut, ijzer, zink en lood in de jacht. Bij het gebruik van deze metalen in de sportvisserij zal de grootste hoeveelheid terecht komen in het sediment en niet of nauwelijks invloed hebben op de blootstelling van de mens. De mogelijke additionele inname ten gevolge van het gebruik in de sportvisserij wordt derhalve buiten beschouwing gelaten.

Indirecte blootstelling

Het maken van een betrouwbare schatting van de additionele "indirecte" blootstelling is zeer gecompliceerd vanwege het grote aantal factoren dat hierbij een rol speelt, waaronder de feitelijke belasting van de bodem met hagelkorrels (sommige landbouwgebieden of delen hiervan kunnen veel sterker worden belast dan andere), erosiesnelheid van de hagelkorrels, bodemeigenschappen en overdrachtsfactoren (van grond naar gewas en van gewas naar landbouwhuisdier). Om deze reden en vanwege het ontbreken van een aantal van de benodigde gegevens, met name voor bismut en ijzer, wordt hier volstaan met een sterk vereenvoudigde benadering op basis van de geschatte toename van het gehalte in de bodem.

In deze benadering wordt uitgegaan van scenario 2 in hoofdstuk 4, dat wil zeggen: het gebruik van slechts één metaal in de jacht, resulterend in een emissie van 220 ton per jaar, een homogene verdeling over het totale jachtareaal (2,8 miljoen hectare; dit areaal wordt hier gelijk gesteld aan het totale landbouwareaal¹) en een homogene menging in de bovenste 20 cm van de grond. Dit resulteert na 50 jaar gebruik in een bodembelasting van 1,7 mg.kg⁻¹. Voor bismut betekent dit een vertienvoudiging van het achtergrondgehalte in de aardkorst (0,2 mg.kg⁻¹, zie 4.1); bismutgehalten in Nederlandse bodems zijn niet beschikbaar. Voor lood komt een bodembelasting van 1,7 mg.kg⁻¹ overeen met een toename van 10% ten opzichte van het achtergrondgehalte in de aardkorst (16 mg.kg⁻¹) en met een toename van 1-50% ten opzichte van het achtergrondgehalte in Nederlandse bodems (3-200 mg.kg⁻¹; Edelman, 1983). Voor zink komt dit overeen met een toename van 1% ten opzichte van het achtergrondgehalte in de aardkorst (127 mg.kg⁻¹) resp. met 1-25% ten opzichte van het achtergrondgehalte in Nederlandse bodems (6-189 mg.kg⁻¹). Tenslotte, voor ijzer komt dit overeen met een toename van 0,004-0,02% ten opzichte van het achtergrondgehalte in de aardkorst (7.000-42.000 mg.kg⁻¹) resp. met 0,004-0,4% ten opzichte van het achtergrondgehalte in Nederlandse bodems.

¹ Het landbouwareaal is circa 30% kleiner dan het jachtareaal, maar 30-40% van de hagelpatronen wordt verschoten op niet-landbouwgronden.

Uitgaande van de veronderstelling dat een bepaalde toename van het gehalte in de bodem leidt tot een evenredige toename van de gehalten in voedingsmiddelen van plantaardige en dierlijke oorsprong en, dientengevolge, tot een evenredige toename van de dagelijkse inname, kan het gebruik van bismut na 50 jaar dus leiden tot een vertienvoudiging van de dagelijkse inname, resulterend in een inname van 0,05-0,2 mg Bi per persoon per dag. Bij gebruik van lood of zink zal er maximaal sprake zijn van een toename van 50% resp. 25% ten opzichte van de huidige dagelijkse inname en bij gebruik van ijzer zal de toename verwaarloosbaar zijn, namelijk minder dan 0,5%.

Bij bovenstaande schattingen wordt nogmaals gewezen op het feit dat het hier om een sterk vereenvoudigde benadering gaat, waarin een groot aantal factoren buiten beschouwing is gelaten. Zo is er bijvoorbeeld geen rekening gehouden met eventuele verschillen in biologische beschikbaarheid van het van nature in de bodem voorkomende metaal en dat van het toegevoegde metaalhagel. Voor loodhagel in de bodem is een omzettingssnelheid naar Pb^{2+} species vermeld van 1% per jaar (Janus *et al.*, 1991). Na 50 jaar gebruik is dus circa 75% van de totale hoeveelheid in de bodem gebracht lood nog als metallisch lood aanwezig (niet beschikbaar voor opname door gewassen) en 25% als Pb^{2+} species (in min of meerdere mate beschikbaar voor opname door gewassen, sterk afhankelijk van de chemische speciatie). De beschikbaarheid van het toegevoegde lood is dus lager dan dat van het van nature aanwezige lood, maar hierbij wordt opgemerkt dat ook een (groot) deel van het van nature voorkomende lood onder normale omstandigheden niet beschikbaar is voor opname door planten; het zelfde geldt voor (de) andere metalen. Voor hagelkorrels van de andere metalen zijn er geen gegevens over de omzettingssnelheid in de bodem. Gezien de overeenkomstige eigenschappen van bismut en lood wordt de omzettingssnelheid van bismut gelijk verondersteld aan die van lood. De omzettingssnelheid van zink en, met name, ijzer wordt hoger geschat dan die van lood en bismut.

Directe blootstelling

De "directe" blootstelling door het consumeren van geschoten wild wordt geschat op 1 hagelkorrel per persoon per week, gedurende het jachtseizoen ("worst case" benadering; LNV, 1993). Dit komt overeen met een (metaal) inname van circa 100 mg per persoon per week en 15 mg per persoon per dag, gedurende een half jaar, ofwel 50 mg per persoon per week en 7,5 mg per persoon per dag gemiddeld over het jaar. In de meeste gevallen zullen de ingeslikte korrels binnen 24-48 uur uit het lichaam verwijderd worden door uitscheiding in de uitwerpselen. Gedurende de verblijftijd in het maagdarmkanaal zal een gedeeltelijke erosie plaatsvinden. Alleen van de geërodeerde fractie zal een deel daadwerkelijk in het lichaam worden opgenomen, waarbij de eerder genoemde absorptiepercentages (20% voor ijzer en zink, 10% voor lood en 0,5-1% voor bismut) worden verondersteld. Kwantitatieve gegevens over de erosiesnelheid in het menselijk maagdarmkanaal zijn niet beschikbaar. In een studie met eenden werd de volgende dagelijkse erosiesnelheid in de spiermaag gevonden: 1,6-3,3% voor bismuthagel, 1,3-2,5% voor ijzerhagel en 1,0-4,8% voor loodhagel. In de dieren die gelijktijdig werden blootgesteld aan bismut en lood werd voor bismuthagel een driemaal lagere erosiesnelheid gevonden dan voor loodhagel: 0,8% versus 2,5% (Sanderson, 1991; Sanderson *et al.*, 1992; zie 5.2.1). Op basis hiervan en op basis van de relatief korte verblijftijd in het maagdarmkanaal van de mens wordt ruwweg geschat dat maximaal 5-10% van de gewichtshoeveelheid zal eroderen. Het absorptiepercentage van de totale hoeveelheid ingeslikt metaal zal dus minimaal een factor 10 tot 20 maal lager zal zijn dan het bovengenoemde absorptiepercentage voor het desbetreffende metaal. Hierbij wordt opgemerkt dat in bovengenoemde studie met eenden een sterke mate

van vervorming en fragmentatie van bismuthagel werd gevonden (na een verblijftijd van 1 maand in de spiermaag) terwijl de ijzer- en loodhagelkorrels hun ronde vorm behielden. Fragmentatie leidt tot oppervlaktevergroting waardoor er meer bismut in het maagdarmkanaal kan oplossen. Bovendien kunnen de fragmenten mogelijk gemakkelijker in het maagdarmkanaal blijven steken waardoor de verblijftijd groter wordt. Het effect van oppervlaktevergroting op de absorptie is aangetoond in een studie waarin ratten via het dieet werden blootgesteld aan deeltjes metallisch lood en loodhoudende verven. In deze studie werd een toename van de absorptie gevonden bij een afnemende deeltjesgrootte. De gemiddelde deeltjesgrootte voor metallisch lood varieerde van 6 tot 197 μm ; die voor loodverven varieerde van <50 tot 500-1.000 μm (Barltrop en Meek, 1979).

Bij het passeren van het darmkanaal kunnen hagelkorrels ook achterblijven in het wormvormig aanhangsel van de blinde darm (appendix vermiformis), resulterend in een langdurige blootstelling. Het komt volgens Rutten (1992) "vaak" voor dat loodhagelkorrels in het wormvormig aanhangsel worden aangetroffen in de mens, meestal zonder waarneembare vergiftigingsverschijnselen. Er zijn echter incidentele gevallen beschreven waarbij ophoping van hagelkorrels in het wormvormig aanhangsel heeft geleid tot het ontstaan van blinde darmontsteking (acute appendicitis) of tot het ontstaan van een chronische loodvergiftiging resulterend in verlamingsverschijnselen. Het mogelijke effect van in het lichaam achtergebleven loodhagel is mede afhankelijk van de samenstelling die de oplosbaarheid bepaald. "Zachte" loodhagel (zonder toevoeging van antimoon en arseen) is beter oplosbaar in menselijk serum en bloed dan "harde" loodhagel (3% antimoon en 1,4% arseen), maar ook harde loodhagel lost gedeeltelijk op. Gedeformeerde korrels lossen beter op dan korrels die hun oorspronkelijke vorm (nog) hebben. In experimenten waarin harde loodhagelkorrels bij ratten werden geïmplant in het onderhuidse weefsel en in de bilspieren konden geen acute of chronische vergiftigingsverschijnselen worden aangetoond (Rutten, 1992).

5.1.3. Toxicologisch toelaatbare dagelijkse inname.

De toxicologisch toelaatbare dagelijkse inname (TDI) is de hoeveelheid van een stof die gedurende het hele leven dagelijks door de mens kan worden ingenomen zonder dat schadelijke effecten op de gezondheid te verwachten zijn.

De voor ijzer en zink respectievelijk lood vermelde TDI's zijn berekend op basis van de oorspronkelijk door de Wereldgezondheids Organisatie vastgestelde "provisional maximum tolerable daily intake" van 0,8 mg ijzer per kg lichaamsgewicht per dag (WHO, 1983) en 0,3-1,0 mg zink per kg lichaamsgewicht per dag (WHO, 1982; geciteerd in Cleven *et al.*, 1992) respectievelijk "provisional tolerable weekly intake" van 3 mg lood per volwassen persoon per week (WHO, 1972; geciteerd in Janus *et al.*, 1991). De in het Basisdocument Zink (Cleven *et al.*, 1992) en Evaluatiedocument Lood (Janus *et al.*, 1991) opgenomen gegevens hebben niet geleid tot een voorstel tot herziening van de TDI voor de desbetreffende stoffen. Bovengenoemde TDI's gelden in principe alleen voor anorganische verbindingen. In de praktijk worden deze TDI's gebruikt voor de beoordeling van het gehalte van deze metalen in de voeding. De TDI's gelden echter niet voor specifieke organische verbindingen zoals alkyllood.

Voor zover bekend is er voor bismut in nationaal of internationaal verband geen TDI vastgesteld. Om deze reden is in het kader van dit rapport een toxicologische evaluatie van bismut gemaakt (Janus, 1993), resulterend in een "indicatieve TDI" van 1-5 mg bismut per persoon per dag.

Benadrukt wordt dat het hier om een indicatieve waarde gaat, vanwege de beperktheid van de toxiciteitsgegevens. De humane gegevens die aan deze waarde ten grondslag liggen (voorgeschreven dosering bij oraal gebruik als geneesmiddel; studies met proefpersonen) hebben betrekking op zowel anorganisch als organisch bismut.

5.1.4. Conclusie.

De toxicologisch toelaatbare dagelijkse inname van ijzer (50 mg per persoon per dag) en zink (20-60 mg per persoon per dag) is aanzienlijk hoger dan die van bismut (1-5 mg per persoon per dag; indicatieve waarde) en, vooral, die van lood (0,4 mg per persoon per dag). Het verschil tussen de TDI en de feitelijke dagelijkse inname is voor ijzer en zink in de grootte-orde van enkele tientallen mg per persoon per dag; voor bismut en lood is dit verschil aanzienlijk kleiner, namelijk 1-5 respectievelijk <0,4 mg per persoon per dag. Bij een verhoogd blootstellingsniveau is de kans op overschrijding van de TDI van ijzer en zink dus lager dan de kans op overschrijding van de TDI van bismut en lood. Een belangrijk verschil tussen de laatstgenoemde twee metalen is het feit dat bismut in veel mindere mate dan lood wordt opgehoopt in botweefsel, hetgeen resulteert in een veel kortere halfwaardetijd in het lichaam (grootte-orde: dagen voor bismut *versus* jaren voor lood). Na beëindiging van een verhoogde blootstelling aan bismut zal dus snel weer een normaal niveau in het lichaam worden bereikt.

Het gebruik van hagelkorrels van deze metalen in de jacht kan leiden tot een verhoogde "indirecte" blootstelling via het dieet (overdracht van bodem naar gewas en van gewas naar landbouwhuisdier, resulterend in verhoogde gehalten in voedingsmiddelen) en tot een "directe" blootstelling door het inslikken van hagelkorrels door het consumeren van geschoten wild. Van zowel de indirecte als directe additionele blootstelling is voor de verschillende metalen een ruwe schatting gemaakt; hierbij is onder andere uitgegaan van de veronderstelling dat er maar één metaal wordt gebruikt in de jacht, bijvoorbeeld bismut.

Indirecte blootstelling

Bij de schatting van de additionele indirecte blootstelling is uitgegaan van de veronderstelling dat een bepaalde toename van het gehalte in de bodem zal leiden tot een evenredige toename van het gehalte in plantaardige en dierlijke voedingsmiddelen en, dientengevolge, tot een evenredige toename van de dagelijkse inname (bijvoorbeeld: een verdubbeling van het gehalte in de bodem leidt tot een verdubbeling van de dagelijkse inname). Bij gebruik van bismut is geschat dat de dagelijkse inname in een periode van 50 jaar zal vertienvoudigen ten opzichte van de huidige situatie, resulterend in een inname van 0,05-0,2 mg Bi per persoon per dag. Ondanks deze sterke toename blijft de dagelijkse inname beneden de TDI. Bij gebruik van lood of zink zal er na 50 jaar maximaal sprake zijn van een toename van 50% resp. 25% ten opzichte van de huidige situatie; ook voor deze twee metalen blijft de dagelijkse inname beneden de TDI. Gemiddeld genomen zal de toename van de dagelijkse inname van lood en zink aanzienlijk lager zijn, circa 10% resp. 1%. Bij gebruik van ijzer zal de toename van de dagelijkse inname verwaarloosbaar zijn, namelijk minder dan 0,5% na 50 jaar. Op basis van deze gegevens en het absolute verschil tussen de TDI en de feitelijke inname wordt geschat dat het bij continu gebruik van bismut minimaal 250 jaar duurt voordat de TDI wordt overschreden door de toename van de indirecte blootstelling. Voor de overige drie metalen is deze periode (een) orde(n) van grootte langer, vooral voor zink en ijzer.

Directe blootstelling

De directe blootstelling is geschat op 1 hagelkorrel per persoon per week, gedurende het jachtseizoen ("worst case" benadering). Dit komt overeen met een (metaal) inname van 15 mg per persoon per dag gedurende een half jaar dan wel 7,5 mg per persoon per dag gemiddeld over het jaar. Absoluut gezien, zonder rekening te houden met de "biologische beschikbaarheid" van hagel, betekent dit voor bismut en lood een zeer grote toename van de dagelijkse inname, resulterend in overschrijding van de TDI. Voor ijzer en zink leidt deze additionele inname ruwweg tot een verdubbeling van de dagelijkse inname maar de totale dagelijkse inname blijft beneden de TDI. In de meeste gevallen zullen de ingeslikte korrels binnen 24-48 worden uitgescheiden. Gedurende de verblijftijd in het maagdarmlkanaal zal echter een gedeeltelijke erosie van de hagelkorrels optreden, ruwweg geschat op maximaal 5-10%. Van de geërodeerde fractie zal een deel daadwerkelijk in het lichaam worden opgenomen. Relatief gezien, rekeninghoudend met de "biologische beschikbaarheid" van hagel, betekent dit dat de additionele dagelijkse inname die met de TDI moet worden vergeleken minimaal een factor 10 tot 20 lager is dan de dagelijkse inname als hagel per se, resulterend in een additionele dagelijkse inname (gelijk aan de geërodeerde fractie) van 0,37 tot 1,5 mg per persoon per dag. Dit betekent voor bismut dat er waarschijnlijk geen toxicologisch relevante overschrijding van de TDI plaatsvindt, terwijl dit voor lood mogelijk wel het geval is. Bij het passeren van het maagdarmlkanaal kunnen hagelkorrels ook achterblijven in het wormvormig aanhangsel van de dikke darm, resulterend in een langdurige blootstelling. Het gebruik van loodhagel in het verleden lijkt echter zelden tot gezondheidsproblemen te hebben geleid, ondanks het feit dat "vaak" hagelkorrels in het wormvorming aanhangsel in de mens werden aangetroffen.

5.2. Ecotoxiciteit.

Ten behoeve van dit rapport is "on-line" naar ecotoxicologische literatuur over bismut gezocht. Voor ijzer is dit niet gedaan, omdat uit het literatuuroverzicht van Murphy (1979) en uit enkele aanvullende gegevens met betrekking tot de toxiciteit voor waterorganismen blijkt dat de toxiciteit van ijzer meestal aanzienlijk lager is dan die van zink en lood. Referenties en gegevens over zink en lood zijn afkomstig uit de ecotoxicologische bijlage van het Basisdocument Zink (Janus, 1992) respectievelijk uit het Evaluatiedocument Lood (Janus *et al.*, 1991).

5.2.1. Toxiciteitsgegevens.

Aquatische organismen

(Vergelijkende) toxiciteitsstudies met waterorganismen waarin naast bismut of ijzer minimaal een van de overige metalen werd onderzocht, zijn samengevat in tabel 5.2. In alle testen werden de metalen toegevoegd als wateroplosbaar zout. In deze tabel is slechts één acute EC50 voor bismut opgenomen; dit is tevens de enige beschikbare waarde.

Uit de in tabel 5.2 opgenomen studie van Biesinger en Christensen (1972) met de watervlo *Daphnia magna*, een van de meest gebruikte organismen in toxiciteitsstudies met zoetwaterorganismen, blijkt dat de toxiciteit van zink en lood goed vergelijkbaar is, en aanzienlijk hoger dan die van ijzer. Dit beeld wordt over het algemeen bevestigd door de gegevens voor deze 3 metalen zoals opgenomen in de eerder genoemde literatuuroverzichten (Murphy, 1979; Janus *et al.*, 1991; Janus, 1992). De vergelijkbare toxiciteit van zink en lood geldt zowel voor algen, invertebraten als vissen, vooral met betrekking tot de meest

gevoelige organismen per groep (vergelijkbare effect-concentraties per groep). Afwijkingen van dit beeld worden waarschijnlijk in belangrijke mate bepaald door soortspecifieke verschillen en door verschillen in abiotische factoren (omgevingsfactoren) van de gebruikte testmedia die de chemische speciatie van de elementen bepalen, en daarmee onder andere de wateroplosbaarheid. Ten aanzien van dit laatstgenoemde punt wordt opgemerkt dat de toxiciteit van metalen grotendeels wordt bepaald door de opgeloste fractie in het water, terwijl de toxiciteitsgegevens vaak worden gerapporteerd op basis van de totaal fractie (toegevoegde concentratie). Dit bemoeilijkt een goede vergelijking van de werkelijke toxiciteit van de verschillende metalen. De soortspecifieke gevoeligheid wordt duidelijk geïllustreerd door de resultaten van in tabel 5.2 opgenomen studie van Warnick en Bell (1969), waarin bij een van de drie insectesoorten (*Ephemerella subvaria*) een grote gevoeligheid voor ijzer werd gevonden en niet voor zink en lood, terwijl de overige twee insectesoorten (*Acroneturia lycorias* en *Hydromerella bettini*) even ongevoelig waren voor alle drie de metalen. De in de tabel opgenomen studie van Khangarot (1991) met de worm *Tubifex tubifex* wijst op zeer grote verschillen tussen de toxiciteit van bismut en lood enerzijds en die van ijzer en zink anderzijds, maar in het gebruikte testmedium vond neerslag van laatstgenoemde twee metalen plaats, zodat het werkelijke verschil in toxiciteit geringer is. Omdat voor bismut slechts één toxiciteitswaarde beschikbaar is, kan geen goede vergelijking worden gemaakt met de overige drie metalen.

Tabel 5.2. (Vergelijkende) toxiciteitsstudies met waterorganismen.

Organisme en criterium	Resultaat (in $\mu\text{g.l}^{-1}$, nominaal)				Parameter	Referentie
	Bismut	Ijzer	Zink	Lood		
Watervlo <i>D. magna</i> - acute (48-hr) LC50	?	9.600 ¹	280	450	sterfte	[1]
Watervlo <i>D. magna</i> - chronische (21-d) LC50	?	5.900 ¹	160	300	sterfte	[1]
Watervlo <i>D. magna</i> - chronische (21-d) LOEC	?	4.380 ¹	70	30	reproductie	[1]
Watervlo <i>D. magna</i> - acute (64-hr) LOEC	?	6.200 ¹	70	930	beweeglijkheid	[2]
		16.800 ²			beweeglijkheid	[2]
Insect <i>E. subvaria</i> - acute (96-hr) LC50	?	320 ²	>64.000	>64.000	sterfte	[3]
Insect <i>A. Lycorias</i> - acute (96-hr) LC50	?	>64.000 ²	>64.000	>64.000	sterfte	[3]
Insect <i>H. bettini</i> - acute (96-hr) LC50	?	>64.000 ²	>64.000	>64.000	sterfte	[3]
Worm <i>T. tubifex</i> - acute (96-hr) EC50	660	101.840 ^{1,3}	17.780 ³	40	sterfte en bew.	[4]

LC50 / EC50: lethale respectievelijk effect-concentratie voor 50% van de blootgestelde organismen.

LOEC: laagste effect-concentratie.

? niet getest.

1. Fe³⁺; 2. Fe²⁺; 3. In de test media met Zn en Fe vond kort na toevoeging van de teststof neerslagvorming plaats.

[1] Biesinger en Christensen (1972)

[2] Anderson (1948), geciteerd in Murphy (1979)

[3] Warnick & Bell (1969)

[4] Khangarot (1991)

In een experimentele studie met watervogels werd een vergelijking gemaakt tussen de

effecten van het inslikken van verschillende soorten hagelkorrels. In deze studie werden wilde eenden (10 dieren per groep) blootgesteld aan drie verschillende soorten hagel, namelijk bismut-, ijzer- en loodhagel. Van elke hagelsoort werden via een maagsonde 3 "doseringen", bestaande uit respectievelijk 2, 4 en 8 korrels in de kliermaag (proventriculus) gebracht. Eenden uit de 10^e groep werden blootgesteld aan een combinatie van bismut en lood (4 bismut- en 4 loodkorrels). Eenden uit de 11^e groep werden blootgesteld aan 4 bismutkorrels; deze groep beschikte tevens over een hoeveelheid grond, omdat in een eerdere studie was gevonden dat het effect van het inslikken van loodhagel minder was wanneer de dieren ook grond konden inslikken. Een 12^e groep fungeerde als controle. Na toediening van de hagelkorrels (grootte: "nr. 2"; diameter \pm 4 mm) werden de dieren gedurende 1 maand geobserveerd. Blootstelling aan loodhagel (alle doseringen) en aan de combinatie van bismut- en loodhagel resulteerde in bijna 100% sterfte, voorafgegaan door gewichtsverlies en een afname van het aantal rode bloedlichaampjes. De gemiddelde overlevingstijd was 15 dagen. Blootstelling aan bismut- of ijzerhagel resulteerde niet in sterfte, noch in de overige bovengenoemde effecten. De bismutdosering varieerde van 330 tot 1.850 mg.kg⁻¹ lichaamsgewicht. Aan het eind van de observatieperiode was minimaal tweederde deel van het aantal hagelkorrels, per blootstellingsgroep, nog in de spiermaag aanwezig (gemiddeld: bismuthagel: 73%; ijzerhagel: 96%; loodhagel: 75%), behalve in de "bismut+grond"-groep waarin geen hagelkorrels meer aantoonbaar waren. Aangenomen wordt dat niet meer in de spiermaag aanwezige hagelkorrels zijn uitgebraakt. De nog aanwezige hagel was in sterke mate geërodeerd, waarbij de bismuthagel onderhevig was aan vormverandering en fragmentatie in schilfers die grotendeels kunnen worden uitgescheiden in uitwerpselen en braaksel, terwijl de ijzer- en loodhagelkorrels hun ronde vorm behielden. De dagelijkse erosiesnelheid (uitgedrukt als percentage van het oorspronkelijk hagelgewicht) in dieren met nog minimaal één hagelkorrel in de spiermaag was 1,6-3,3% voor bismuthagel, 1,3-2,5% voor ijzerhagel en 1,0-4,8% voor loodhagel. In de dieren die gelijktijdig werden blootgesteld aan bismut en lood werd voor bismuthagel een driemaal lagere erosiesnelheid gevonden dan voor loodhagel, 0,8% versus 2,5%. In totaal verdween gemiddeld 78% van de gewichtshoeveelheid bismut en 56% van de gewichtshoeveelheid ijzer uit de spiermaag van de dieren gedurende de observatieperiode. Deze percentages zijn gebaseerd op het gewicht van de nog resterende, geërodeerde hagelkorrels; het feitelijke percentage voor bismut is lager omdat een deel van dit metaal nog in de spiermaag aanwezig was als kleine fragmenten. Van lood verdween een lager percentage van de gewichtshoeveelheid uit de spiermaag (27%), samenhangend met de vroegtijdige sterfte.

In deze studie werd ook de accumulatie van deze metalen in bloed, lever, spier en bot bestudeerd. Blootstelling aan bismut en ijzer leidde niet of nauwelijks tot verhoogde gehalten van deze metalen in de weefsels, terwijl blootstelling aan lood resulteerde in sterk verhoogde loodgehaltes in bloed, lever en bot. Ter vergelijking, in de hoogste bismutdoseringsgroep werd een gemiddeld bismutgehalte in lever (versgewicht) en bot (drooggewicht) gemeten van 5 mg.kg⁻¹ (beide weefsels), terwijl in de hoogste looddoseringsgroep loodgehaltes werden gemeten van 60 mg.kg⁻¹ (lever) en 230 mg.kg⁻¹ (bot). De geringe mate van accumulatie van bismut wordt bevestigd door in de uitwerpselen gemeten gehalten (niet nader aangegeven), op basis waarvan werd geschat dat het grootste deel van het geërodeerde bismut werd uitgescheiden via deze route (Sanderson, 1991; Sanderson *et al.*, 1992).

Uit de resultaten van deze studie wordt geconcludeerd dat het inslikken van bismut of

ijzerhagel niet leidt tot acute toxiciteit bij vogels, terwijl dit bij het inslikken van loodhagel wel het geval is. Dit is in overeenstemming met de geringe mate van accumulatie van bismut en ijzer. De geringe mate van accumulatie van bismut wordt mogelijk gedeeltelijk veroorzaakt door de fragmentatie van bismuthagel in schilfers die worden uitgescheiden via uitwerpselen en braaksel; daarnaast wordt op basis van zoogdiergegevens (Janus, 1993; zie ook 5.1) een geringe mate van absorptie verwacht. Gezien de geringe mate van accumulatie van bismut en ijzer wordt de kans op het optreden van chronische effecten bij vogels na het inslikken van bismut- of ijzerhagel ook gering geacht, evenals de kans op doorvergiftiging (het optreden van effecten bij predatoren, door accumulatie in de voedselketen). Vergelijkbare gegevens voor zink zijn niet beschikbaar, maar gezien de aanvullende gegevens over dit metaal (Cleven *et al.*, 1992; Janus, 1992) wordt de kans op het optreden van bovengenoemde effecten ten gevolge van het gebruik van zinkhagel ook gering geacht. De hier vermelde conclusie ten aanzien van het risico van het gebruik van hagelkorrels zal uiteraard ook gelden voor het gebruik van "vislood" dat ook door vogels kan worden ingeslikt, bijvoorbeeld vanuit het sediment.

In Sanderson *et al.* (1992) wordt verwezen naar een eerdere studie waarin vogels (duiven) werden blootgesteld aan metallisch bismut, lood en andere, niet nader gespecificeerde zware metalen. In deze studie van Hanzlik en Presho (1923) werd voor lood een lethale dosis gevonden van 600 - 2.280 mg.kg⁻¹ lichaamsgewicht, terwijl bij blootstelling aan een gemiddelde bismutdoserings van 1.390 mg.kg⁻¹ lichaamsgewicht (4 dieren) geen sterfte optrad. Verdere details over deze studie ontbreken, maar aangenomen wordt dat het ook hier om een orale studie gaat.

In het Evaluatiedocument lood (concept 1993) wordt vrij uitgebreid ingegaan op de effecten van blootstelling van watervogels en andere soorten vogels aan loodhagel. Ook uit die gegevens blijkt dat het inslikken van één of enkele loodhagelkorrels al kan leiden tot allerlei effecten, waaronder groeiremming, verlamingsverschijnselen en sterfte. In het Evaluatiedocument wordt bovendien gewezen op het gevaar van doorvergiftiging. Zo wordt loodvergiftiging veroorzaakt door consumptie van (aan)geschoten prooidieren of van prooidieren die loodhagelkorrels hadden ingeslikt, beschouwd als een belangrijke doodsoorzaak van roofvogels in de Verenigde Staten. Over de omvang van dit probleem in Nederland zijn geen gegevens beschikbaar.

Terrestrische organismen.

Toxiciteitsgegevens met betrekking tot bodemorganismen (invertebraten) en microbiële bodemprocessen zijn niet beschikbaar voor bismut en ijzer. De gegevens voor zink en lood geven aan dat de toxiciteit van beide metalen vergelijkbaar is en, voor beide metalen, sterk afhankelijk van bodemeigenschappen en onderzocht effect. In het algemeen is de toxiciteit van zink en lood lager naarmate het kleigehalte, het organisch stof gehalte en de pH in de bodem hoger is (resultierend in een hogere adsorptiecapaciteit), maar dit beeld is niet altijd even duidelijk. Vooral met betrekking tot effecten op microbiële processen in de bodem kan de gevoeligheid van een bepaalde bodem soms slecht worden voorspeld op basis van bovengenoemde bodemeigenschappen.

5.2.2. Milieukwaliteitsdoelstellingen.

Oppervlaktewater

In tabel 5.3 wordt een overzicht gegeven van milieukwaliteitsdoelstellingen voor oppervlaktewater. Naast de meest recente door het RIVM afgeleide maximaal toelaatbare risiconiveaus (bismut en ijzer: dit rapport; zink: Cleven *et al.*, 1992; lood: Janus *et al.*, 1991) worden ter vergelijking enkele andere ecotoxicologische advieswaarden genoemd die eerder zijn afgeleid door andere instanties (EPA, 1986; RIZA, 1989). Al deze advieswaarden geven een maximaal toelaatbare concentratie aan, geldend voor langdurige blootstelling. De verschillen worden veroorzaakt door de methode waarmee de advieswaarde werd vastgesteld en/of door verschillen in de hierbij gebruikte toxiciteitsgegevens. Tenslotte worden de in Nederland beleidsmatig vastgestelde grens- en streefwaarden aangegeven. Bij al deze waarden is aangegeven of het om de opgeloste fractie "O" (meestal gedefinieerd als ionogeen metaal plus metaalkomplexen/deeltjes < 0,45 µm) of om de totaal fractie "T" (opgeloste fractie plus aan deeltjesgebonden fractie) gaat.

Tabel 5.3. Milieukwaliteitsdoelstellingen voor oppervlaktewater (in µg metaal per liter)

	Bismut	Ijzer	Zink	Lood	Instantie
MTR	0,7 (O)*	96 (O)**	6 (O)	0,5 (O)	RIVM ***
	?	?	25 (T)	10 (T)	RIVM ***
Ecotoxicologische waarde	?	?	6,5 (O)	1,3 (O)	RIZA'89
	?	?	28 (T)	25 (T)	RIZA'89
Kwaliteitscriterium	?	1.000 (T)	50 (T)	1,3-7,7 (O)	EPA'86
Grenswaarde	?	?	7 (O)	1,3 (O)	VROM'92
	?	?	30 (T)	25 (T)	VROM'92
Streefwaarde	?	?	2 (O)	0,2 (O)	VROM'92
	?	?	9 (T)	4 (T)	VROM'92

? Niet vastgesteld.

* Indicatieve waarde (acute EC50 van 660 µg.l⁻¹ (Khangarot, 1991) gedeeld door extrapolatiefactor van 1.000)

** Indicatieve waarde (acute LC50 van 9.600 µg.l⁻¹ (Biesinger en Christensen, 1972) gedeeld door extrapolatiefactor van 100.

*** De indicatieve MTR's voor bismut en ijzer zijn afgeleid in dit rapport; De MTR's voor zink en lood zijn afkomstig uit Cleven *et al.* (1992) resp. Janus *et al.* (1991).

Formeel moet, conform Slooff (1992), bij ijzer een extrapolatiefactor van 1.000 worden toegepast op de laagste acute LC50 (320 µg.l⁻¹, zie tabel 5.2). Het hieruit resulterende indicatief MTR van 0,3 µg.l⁻¹ is echter niet te verdedigen in het licht van de totale set van toxiciteitsgegevens voor ijzer, zink en lood. Om deze reden is uitgegaan van de acute LC50 uit de studie van Biesinger & Christensen (de op een na laagste acute waarde; veel meer in overeenstemming met de overige acute LC50- en EC50-waarden dan de extreem lage waarde van 320 µg.l⁻¹) en is gebruik gemaakt van een extrapolatiefactor van 100, omdat er toch diverse acute toxiciteitswaarden aanwezig, ook al hebben deze alle betrekking op invertebraten en ontbreken gegevens voor algen en vissen.

Uit de gegevens in tabel 5.3 blijkt dat de door de verschillende instanties vastgestelde advieswaarden voor de maximaal toelaatbare concentratie van zink, per overeenkomstige fractie, goed overeenkomen. Het zelfde geldt voor lood. De advieswaarden voor zink en lood zijn onderling ook goed vergelijkbaar, althans, indien deze waarden zijn uitgedrukt als de totaal fractie. De advieswaarden voor zink en lood zijn minder goed vergelijkbaar, indien deze waarden zijn uitgedrukt als de opgeloste fractie; in dat geval zijn de advieswaarden voor lood meestal lager dan die voor zink.

Omdat de toxiciteit van metalen in het aquatisch milieu vooral wordt bepaald door de opgeloste fractie, worden de advieswaarden op basis van de opgeloste fractie het meest relevant geacht.

De in de tabel aangegeven verhouding tussen de opgeloste fractie en de totaal fractie (circa 4 voor zink en 20 voor lood) is representatief voor Nederlands oppervlaktewater gekenmerkt door een relatief hoge hardheid (circa 200 mg.l⁻¹), hoge pH (circa 8) en een zwevend stof gehalte van circa 30 mg.l⁻¹ en kan niet zonder meer worden toegepast bij andere watertypen (Stortelder, 1989; Janus *et al.*, 1991; Cleven *et al.*, 1992). Het door de EPA afgeleide kwaliteitscriterium voor lood is afhankelijk gesteld van de hardheid van het water: 1,3, 3,2 en 7,7 µg.l⁻¹, opgeloste fractie, bij een hardheid van respectievelijk 50, 100 en 200 mg.l⁻¹ (EPA, 1986).

De voor bismut en ijzer afgeleide "indicatieve MTR's" worden beschouwd als opgeloste fractie, vanwege de relatief lage EC50 die aan deze waarde ten grondslag ligt (bismut) respectievelijk de uitvoering van de hieraan ten grondslag liggende test in zacht water (ijzer). De fractie van het door de EPA (1986) voor ijzer afgeleide kwaliteitscriterium is niet nader gespecificeerd; gezien de overige gegevens, onder meer over het voorkomen van deze stof in oppervlaktewateren, wordt aangenomen dat het hier om de totaal fractie gaat.

Bodem

Met betrekking tot zowel zink als lood is er door Cleven *et al.* (1992) resp. Janus *et al.* (1991) geconcludeerd dat er voor de bodem niet zonder meer een MTR kan worden afgeleid, vanwege de variatie in natuurlijke gehalten (bodemtype-afhankelijke referentiewaarde). De referentiewaarde, tevens streefwaarde, van zink in een standaardbodem met 25% klei en 10% organisch materiaal is 140 mg.kg⁻¹ droge stof; die voor lood is 85 mg.kg⁻¹ droge stof. Voor deze metalen wordt een toevoeging aan de standaardbodem in de grootte-orde van 30-70 mg.kg⁻¹ (zink) resp. 65-95 mg.kg⁻¹ (lood) maximaal toelaatbaar geacht. Dit betekent voor gevoelige bodems (dit zijn in het algemeen bodems met een lage adsorptiecapaciteit) dat de toelaatbare verhoging van de referentiewaarde van het desbetreffende bodemtype lager is; een nadere kwantificering hiervan is niet mogelijk. Gegevens over de toxiciteit van bismut en ijzer voor bodemorganismen zijn niet beschikbaar, zodat de grootte-orde van toelaatbare verhogingen voor deze metalen niet kan worden aangegeven.

5.2.3. Conclusie.

De toxiciteit van zink en lood voor waterorganismen (hiermee worden in deze conclusie alleen invertebraten en vissen bedoeld) is vergelijkbaar, terwijl de toxiciteit van ijzer voor deze organismen aanzienlijk lager is dan die van zink en lood. Hierbij wordt opgemerkt dat een goede vergelijking van de werkelijke toxiciteit van deze metalen wordt bemoeilijkt doordat veel toxiciteitsgegevens gerapporteerd zijn op basis van de totaal fractie, terwijl de toxiciteit grotendeels wordt bepaald door de opgeloste fractie in het water. De ecotoxicologische advieswaarden die zijn uitgedrukt op basis van de opgeloste fractie wijzen erop dat de toxiciteit van lood hoger is dan die van zink. De enige studie met waterorganismen waarin alle vier de metalen werden onderzocht wijst erop dat de (acute) toxiciteit van bismut aanzienlijk hoger is dan die van ijzer en zink, maar lager dan die van lood. Deze studie is tevens de enige die beschikbaar was met betrekking tot de toxiciteit van bismut voor waterorganismen.

De toxiciteit van zink en lood voor bodemorganismen wijzen op een vergelijkbare toxiciteit. Voor deze metalen wordt een toevoeging aan de standaardbodem in de grootte-orde van 30-70 mg.kg⁻¹ (zink) resp. 65-95 mg.kg⁻¹ (lood) maximaal toelaatbaar geacht. Dit

betekent voor gevoelige bodems dat de toelaatbare verhoging van de referentiewaarde van het desbetreffende bodemtype lager is; een nadere kwantificering hiervan is niet mogelijk. Gegevens over de toxiciteit van bismut en ijzer voor bodemorganismen waren niet beschikbaar. Gezien de overige gegevens wordt verwacht dat de toxiciteit van ijzer voor bodemorganismen lager is dan die van zink en lood. Voor bismut wordt veiligheidshalve verondersteld dat de toxiciteit voor bodemorganismen minimaal gelijk is aan die van zink en lood.

Een studie met wilde eenden geeft aan dat het inslikken van bismut- of ijzerhagel niet leidt tot acute toxiciteit bij vogels, terwijl dit bij het inslikken van loodhagel wel het geval is. Gezien de geringe mate van accumulatie van bismut en ijzer wordt de kans op het optreden van chronische effecten bij vogels na het inslikken van bismut- of ijzerhagel ook gering geacht, evenals de kans op doorvergiftiging. Vergelijkbare gegevens voor zink ontbreken, maar gezien de overige gegevens voor dit metaal wordt de kans op het optreden van effecten bij vogels ook gering geacht, evenals de kans op doorvergiftiging. De hier vermelde conclusie ten aanzien van het risico van het gebruik van hagelkorrels zal uiteraard ook gelden voor het gebruik van "vislood" dat door vogels kan worden ingeslikt.

6. EVALUATIE.

6.1. Eigenschappen van de verschillende alternatieven.

In dit hoofdstuk worden de eigenschappen van bismut, ijzer, zink en lood met elkaar vergeleken, voor wat betreft het gebruik bij de jacht en sportvisserij; voor een overzicht wordt verwezen naar de tabellen 6.1. en 6.2. Per eigenschap is in de meeste gevallen een classificatie gegeven variërend van "++" (beste keus) tot "--" (slechtste keus). Sommige eigenschappen laten zich minder goed op deze manier classificeren; in die gevallen is de desbetreffende eigenschap zelf aangegeven.

Tabel 6.1. Overzicht van de eigenschappen van de alternatieve hagelsoorten.

	bismut	ijzer	zink	lood
voorraadbeheer	-	++	+/-	+/-
toename achtergrondgehaltenes (%) scen. 1, 2 en/of 3	10 - 660	max. 0,003	0,01 - 0,2	0,1 - 8 *
toename achtergrondgehaltenes (%) scen. 4 en/of 5	65	max. 0,02	0,1	
risico voor de mens	-	++	++	--
risico voor waterorganismen	-	++	+/-	--
risico voor bodemorganismen	--	++	-	-
risico voor vogels, plus de kans op doorvergiftiging	+/-	++	++	--

* Lood is ter vergelijking meegenomen. De berekeningen zijn gemaakt door de percentages die in de scenario's voor bismut gebruikt worden op lood toe te passen.

Tabel 6.2. Overzicht van de eigenschappen van mogelijke alternatieven m.b.t. sportvisserij.

	bismut	ijzer	zink	lood
voorraadbeheer	-	++	+/-	+/-
toename achtergrondgehaltenes (%)	25 - 500	max. 0,01	0,04 - 0,8	0,3 - 6
risico voor waterorganismen	-	++	+/-	--
risico voor bodemorganismen	--	++	-	-
risico voor vogels, plus de kans op doorvergiftiging	+/-	++	++	--

Voorraadbeheer:

Dit beheer is afhankelijk van de aanwezige voorraden en van de energie die het kost om het betreffende materiaal te winnen. Geschat is dat bij wereldwijde toepassing van bismut, zink of ijzer bij de jacht respectievelijk 60%, 10% en 0,03% van het totale jaarlijkse wereldgebruik nodig zou zijn.

Toename achtergrondgehaltenes ten gevolge van de jacht:

Door een gebrek aan gegevens blijven voorspellingen over het gedrag van bismut in het milieu zeer speculatief. Een vergelijking met ijzer en zink is daarom niet mogelijk. Gekozen is voor een vergelijking van de jaarlijkse toenames van achtergrondgehaltenes in de bodem.

Deze keuze is gemaakt, vanwege het beleidsstandpunt, dat stelt dat streefwaarden voor zware metalen op het huidige niveau van natuurlijke achtergrondgehaltenes in relatief onbelaste gebieden gelegd worden (Tweede Kamer, 1991).

Hiertoe zijn de bodembelastingen uitgerekend die optreden zoals volgt uit de scenario's die in hoofdstuk 2.2.2. genoemd zijn (zie tabel 4.2.). Uit deze berekeningen volgt een range die schetst hoe de achtergrondconcentraties kunnen worden in het komende jachtseizoen (scenario's 1, 2 en 3). Deze zijn vergeleken met de natuurlijke gehalten in de bodem. Het blijkt dat de achtergrondgehalten van bismut in alle gevallen sterk stijgen, voor zink geldt dit in veel mindere mate en voor ijzer is de toename minimaal.

Om te kunnen voorspellen wat de eventuele stijging van de achtergrondgehalten kan worden bij gericht beleid, is ook uitgerekend wat deze worden bij de scenario's 4 en 5. Hieruit volgt dat bij gebruik van bismut in bossen een stijging van 65% en bij het gebruik van zink een stijging van 0,1% ten opzichte van het natuurlijke achtergrondgehalte te verwachten is.

Toename achtergrondgehalten ten gevolge van sportvisserij:

Om dezelfde reden als bij jacht is ook de toename van de achtergrondgehalten als gevolg van sportvisserij berekend.

Er is uitgerekend wat de jaarlijkse toenames ten opzichte van de natuurlijke achtergrondgehalten zouden zijn als er voor 100% op bismut, zink of ijzer wordt overgegaan. Voor bismut betekent dit een jaarlijkse toename van 25 - 500%, voor zink 0,04 - 0,8% en voor ijzer is de toename maximaal 0,01%. Voor lood geldt dat bij het huidige gebruik een toename van 0,3 - 6% geschat wordt.

Risico voor mens en milieu.

Risico voor de mens.

De toxicologisch toelaatbare dagelijkse inname van ijzer (50 mg per persoon per dag) en zink (20-60 mg per persoon per dag) is aanzienlijk hoger dan die van bismut (1-5 mg per persoon per dag; indicatieve waarde) en, vooral, die van lood (0,4 mg per persoon per dag). Het verschil tussen de TDI en de feitelijke dagelijkse inname is voor ijzer en zink in de grootte-orde van enkele tientallen mg per persoon per dag; voor bismut en lood is dit verschil aanzienlijk kleiner, namelijk 1-5 respectievelijk <0,4 mg per persoon per dag. Bij een verhoogd blootstellingsniveau is de kans op overschrijding van de TDI van ijzer en zink dus lager dan de kans op overschrijding van de TDI van bismut en lood.

Het gebruik van hagelkorrels van deze metalen in de jacht kan leiden tot een verhoogde "indirecte" blootstelling via het dieet (overdracht van bodem naar gewas en van gewas naar dier, resulterend in verhoogde gehalten in voedingsmiddelen) en tot een "directe" blootstelling door het inslikken van hagelkorrels door het consumeren van geschoten wild. Van zowel de indirecte blootstelling (risicogroep: algemene bevolking) als de directe blootstelling (beperkte risicogroep: mensen die regelmatig wild eten) is voor de verschillende metalen een ruwe schatting gemaakt; hierbij is onder andere uitgegaan van de veronderstelling dat er maar één metaal wordt gebruikt in de jacht en dat gedurende 50 jaar.

Met betrekking tot de "indirecte" blootstelling is geschat dat bij gebruik van bismut de dagelijkse inname in een periode van 50 jaar zal vertienvoudigen ten opzichte van de huidige situatie, resulterend in een inname van 0,05-0,2 mg Bi per persoon per dag. Ondanks deze sterke toename blijft de dagelijkse inname beneden de TDI. Bij gebruik van lood of zink zal er na 50 jaar maximaal sprake zijn van een toename van 50% resp. 25% ten opzichte van de huidige situatie; ook voor deze twee metalen blijft de dagelijkse inname beneden de TDI.

Gemiddeld genomen zal de toename van de dagelijkse inname van lood en zink

aanzienlijk lager zijn, circa 10% resp. 1%. Bij gebruik van ijzer zal de toename van de dagelijkse inname verwaarloosbaar zijn, namelijk minder dan 0,5% na 50 jaar. Op basis van deze gegevens en het absolute verschil tussen de TDI en de feitelijke inname wordt geschat dat het bij continu gebruik van bismut minimaal 250 jaar duurt voordat de TDI wordt overschreden door de toename van de indirecte blootstelling. Voor de overige drie metalen is deze periode (een) orde(n) van grootte langer, vooral voor zink en ijzer.

De "directe" blootstelling is geschat op 1 hagelkorrel per persoon per week, gedurende het jachtseizoen ("worst case" benadering). Dit komt overeen met een (metaal) inname van 15 mg per persoon per dag gedurende een half jaar dan wel 7,5 mg per persoon per dag gemiddeld over het jaar. Absoluut gezien, zonder rekening te houden met de "biologische beschikbaarheid" van hagel, betekent dit voor bismut en lood een overschrijding van de TDI. De dagelijkse inname van ijzer en zink blijft beneden de TDI, ook na bijtelling van de indirecte feitelijke inname. In de meeste gevallen zullen de ingeslikte korrels binnen 24-48 uur worden uitgescheiden. Gedurende de verblijftijd in het maagdarmkanaal zal echter een gedeeltelijke erosie van de hagelkorrels optreden, ruwweg geschat op maximaal 5-10%. Van de geërodeerde fractie zal een deel daadwerkelijk in het lichaam worden opgenomen. Relatief gezien, rekeninghoudend met de "biologische beschikbaarheid" van hagel, betekent dit dat de additionele dagelijkse inname die met de TDI moet worden vergeleken minimaal een factor 10 tot 20 lager is dan de dagelijkse inname als hagel per se, resulterend in een additionele dagelijkse inname (gelijk aan de geërodeerde fractie) van 0,37 tot 1,5 mg per persoon per dag. Dit betekent voor bismut dat er waarschijnlijk geen toxicologisch relevante overschrijding van de TDI plaatsvindt, terwijl dit voor lood mogelijk wel het geval is.

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat vanuit het oogpunt van het risico voor de mens het gebruik van ijzer ("++") en zink ("++") de voorkeur heeft boven dat van bismut ("-") en lood ("--"). Bismut wordt minder negatief beoordeeld dan lood vanwege de hogere TDI en vanwege de kortere halfwaardetijd in het lichaam.

Risico voor het milieu.

Met betrekking tot het risico voor het milieu wordt een onderscheid gemaakt tussen het risico voor waterorganismen (algen, invertebraten en vissen), bodemorganismen (invertebraten, microorganismen) en vogels, vanwege de uiteenlopende gegevens voor deze uiteenlopende groepen.

De toxiciteit van zink en lood voor waterorganismen is vergelijkbaar wanneer wordt uitgegaan van de totaal fractie (opgeloste plus deeltjesgebonden fractie) in water. De ecotoxicologische advieswaarden die zijn uitgedrukt op basis van de opgeloste fractie, de fractie die grotendeels bepalend is voor de toxiciteit, wijzen er echter op dat de toxiciteit van lood hoger is dan die van zink.

De toxiciteit van ijzer voor waterorganismen is aanzienlijk lager dan die van zink en lood. Voor bismut is slechts één acute toxiciteitsstudie met waterorganismen beschikbaar. Deze studie wijst erop dat de (acute) toxiciteit van bismut aanzienlijk hoger is dan die van ijzer en zink, maar lager dan die van lood. Conclusie: vanuit het oogpunt van het risico voor waterorganismen heeft het gebruik van ijzer ("++") de voorkeur boven dat van zink ("+/-") en ook boven dat van bismut ("-") en lood ("--").

De toxiciteit van zink en lood voor bodemorganismen is vergelijkbaar; gegevens over de toxiciteit van ijzer en bismut voor bodemorganismen waren niet beschikbaar. Gezien de overige gegevens wordt verwacht dat de toxiciteit van ijzer voor bodemorganismen lager is dan die van zink en lood. Voor bismut wordt veiligheidshalve verondersteld dat de toxiciteit voor bodemorganismen minimaal gelijk is aan die van lood. Conclusie: vanuit het oogpunt van het risico voor bodemorganismen heeft het gebruik van ijzer ("++") de voorkeur boven dat van zink ("-") en lood ("-") en ook boven dat van bismut ("--"). Bismut is negatiever beoordeeld dan zink en lood vanwege het volledig ontbreken van toxiciteitsgegevens voor bodemorganismen.

Het inslikken van bismut- of ijzerhagel leidt niet tot acute toxiciteit bij vogels en waarschijnlijk ook niet tot doorvergiftiging, terwijl dit bij het inslikken van loodhagel wel het geval is. Vergelijkbare gegevens voor zink ontbreken, maar gezien de overige gegevens voor dit metaal wordt de kans op het optreden van effecten bij vogels ook gering geacht, evenals de kans op doorvergiftiging. De hier vermelde conclusie ten aanzien van het risico van het gebruik van hagelkorrels zal uiteraard ook gelden voor het gebruik van "vislood" dat door vogels kan worden ingeslikt. Wel wordt de kans op het inslikken van vislood geringer geacht dan de kans op het inslikken van hagelkorrels. Conclusie: vanuit het oogpunt van het risico voor vogels en de kans op doorvergiftiging heeft het gebruik van ijzer ("++") en zink ("++") de voorkeur boven dat van bismut (+/-) en, vooral, boven dat van lood ("--"). Bismut is hier negatiever beoordeeld dan ijzer en zink vanwege de mogelijk hogere kans op het optreden van doorvergiftiging. Hierbij is rekening gehouden met alle beschikbare gegevens, zoals accumulatie en toxiciteit, vooral met betrekking tot zoogdieren.

6.2. Conclusie.

Op basis van de hier behandelde milieuhygiënische aspecten (risico's voor mens en milieu), voorraadbeheer en van de berekende jaarlijkse toename van de bodembelasting ten opzichte van de achtergrondconcentratie, verdient het gebruik van ijzer, zowel bij jacht, schietsporten als sportvisserij, verreweg de voorkeur. Van de overige twee alternatieven is zink te prefereren boven bismut.

Wat betreft het risico voor de mens ligt dit voor ijzer en zink in dezelfde grootte orde en verdient het gebruik van deze metalen in hoge mate de voorkeur boven dat van bismut en lood. Van de laatstgenoemde metalen valt bismut te verkiezen boven lood.

Met betrekking tot het milieu is het risico van het gebruik van een bepaald metaal ten opzichte van dat van de andere metalen afhankelijk van de beschouwde groep organismen. Zo is de toxiciteit van zink voor waterorganismen lager dan die van lood (op basis van de opgeloste fractie in water), terwijl de toxiciteit van zink voor bodemorganismen vergelijkbaar is met die van lood. Vanuit dit oogpunt verdient het gebruik van zink de voorkeur boven dat van lood als "vislood", maar niet als hagel. Vanuit het oogpunt van mogelijke effecten bij vogels en de kans op doorvergiftiging is het gebruik van bismut te prefereren boven dat van lood, maar vanwege het ontbreken van toxiciteitsgegevens voor water- en bodemorganismen is bismut wellicht geen geschikt alternatief.

7. LITERATUUR.

Annema *et al.*, (1993)

De aarde als onze provisiekast
Annema, J.A., Van den Hoek, P, Ros, J.P.M.
rapportnr. 772416001, Bilthoven: RIVM.

Barltrop en Meek, (1979)

Barltrop, D., F. Meek.
Effect of Particle Size on Lead Absorption from the Gut.
Department of Childs Healt Westminster Childrens Hospital, Vincent Square
London, England, Archives of Environmental Health 34, 280 - 285.

Biesinger, K.E. en G.M. Christensen (1972)

Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of
Daphnia magna
J. Fish. Res. Bd. Canada 29, 1691-1700.

van Bon, (1988)

Metallisch lood bij de jacht, de schietsport en de sportvisserij.
Bon, J.van, J.J. Boersema.
I.V.E.M. 1988. rapportnr 24.

van den Berg (1991)

Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging. Een kwalitatieve en
kwantitatieve analyse, leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-
toetsingswaarden. Bilthoven, 1991. rapportnr 725201006.

Bockting en van den Berg (1992)

Bockting, G. en R. van den Berg
De accumulatie van sporenmetalen in groenten geteeld op verontreinigde bodems.
RIVM, Bilthoven rapportnr 725201009.

Cleven, R.F.M.J. *et al.* (1992)

Basisdocument Zink
RIVM-rapport 710401019.

Edelman (1983)

Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in de
bodem in Nederland.
RIN rapport nr 83/8, Rijksinstituut voor Natuurbeheer, Arnhem. (Ook uitgegeven
in Reeks Bodembescherming (nr 34). Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke
Ordering en Milieubeheer, 1984. Staatsuitgeverij, 's Gravenhage)

EPA (1986)

Quality Criteria for Water
EPA 440/5-86-001, United States Environmental OProtection Agency, Office of
Water Regulations and Standards, Washington, DC 20460.

Fowler, B.A. and V. Vouk, (1986)

Fowler, B.A. and V. Vouk (1986), Bismuth in L. Friberg *et al.* (Eds.) Handbook on the toxicology of Metals (2nd Ed.), Vol II: Specific Metals, 117-129, Elsevier, New York.

Greenber *et al.*, (1992)

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater
18th edition 1992

A.E. Greenber, L.S. Clesceri and A.D. Eaton (Eds.)
American Public Health Association, Washington, USA.

Janus, J.A. et al. (1991)

Evaluatiedocument Lood (Werkdocument)
RIVM-rapport.

Janus, J.A. (1992)

Integrated Criteria Document Zinc: Ecotoxicity
Appendix RIVM-rapport 710401019.

Janus, J.A. (1993)

Toxicologische Evaluatie van Bismut- en Bismutverbindingen (concept)
RIVM - Adviescentrum Toxicologie.

Jasinski, (1991)

Bismuth.
Jasinski, S.M.
In: Bureau of Mines, Minerals Yearbook
Washington: US Government Printing Office.

Khengarot, B.S. (1991)

Toxicity of metals to a freshwater tubicid worm, *Tubifex tubifex* (Muller)
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 46, 906-912.

Komura, (1985)

Bismuth-207 in environmental samples
K. Komura
Radioisotopes 34 (1985) 555.

Laane, (1992)

Laane, R.W.P.M. (Ed). Background concentrations of natural compounds in rivers, sea water, atmosphere and mussels. DGW, Tidal Water Division, Report DGW-92.033, 1992.

Li, (1987)

Adsorption of lead-210 and bismuth-210 on soil particles
S. Li and H. Zhang
Huangjing Kexue Xuebao, 7 (1987) 493.

- Lide, (1992)
Lide, D.R. (Ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics. 73rd edition 1992-1993.
- LNV, (1993)
Nota Jacht en Wildbeheer
Gabor, J.D., 1993.
- Meria, (1991)
Merian, E. (ed.) Metals and their compounds in the environment.
VCH, Weinheim, Germany, 1991.
- O'Shea, (1978)
The effect of pH and hardness metal ions on the competitive interaction between trace metal ions and inorganic and organic complexing agents found in natural waters
T.A. O'Shea and K.H. Mancy
Water Res., 12 (1978) 703.
- Murphy, P.M. (1979)
A Manual for Toxicity Tests with Freshwater Macroinvertebrates and a Review of the Effects of Specific Toxicants
University of Wales, Institute of Science and Technology, Department of Biology.
- Post, (1993)
Post, P. Medewerker Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij afdeling; Openluchtrecreatie. Persoonlijke mededeling, 1993.
- Reilly, C. (1991)
Metal Contamination of Food (Second Edition)
Elsevier Applied Science, London (ISBN 1-85166-540-4).
- Rutten, (1992)
Rutten, A.P.M., Metallisch lood als oorzaak van vergiftiging bij de mens. De Jager, nr 20. pagina 720 - 721, 1992.
- Sanderson, G.C. (1991)
Toxicity of Ingested Bismuth Shot to Game-farm Mallards
Center for Wildlife Ecology, Illinois Natural History Survey, University of Illinois.
- Sanderson, G.C. et al. (1992)
Toxicity of bismuth shot compared with lead and steel shot in game-farm mallards
Trans. 57th N.A. Wildl. & Nat. Res. Conf., 526-540.
- Skinner, (1987)
Supplies of geochemically scarce metals.
In: McLaren, D.J. and B.J. Skinner
Resources and World Development, New York: John Wiley, pp. 305-325.

LNV, (1993)

Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij. Mondelinge mededeling, 1993.

Slooff, W. (1992)

RIVM Guidance Document - Ecotoxicological Effect Assessment: Deriving Maximum Tolerable Concentrations (MTC) from Single-species Toxicity Data
RIVM-rapport 719102018.

Stevenson, (1993)

Mondelinge mededeling van Roy Stevenson, medewerker van Eley, de fabrikant van deze hagelsoort.

Stortelder, P.B.M. et al. (1989)

Kansen voor Waterorganismen - Normstelling (3^e herziene versie, dec. 1989)
DBW/RIZA nota nr. 89.016a, Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalstoffen, Ministerie van Verkeer en Waterstaat.

Szargut, (1985)

Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes
Szargut, J., Morris, D.R., Steward, F.R. (1985)
Berlin: Springer-Verlag.

Tweede Kamer, (1991)

Notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water. Tweede Kamer, vergaderjaar 1990 - 1991, 21 990, nr.1.
SDU uitgeverij 's Gravenhage 1991.

Vaessen, H.A.M.G. en A. Van Ooik (1988)

Arsen, IJzer, Selenium en Tin Opname per Persoon en per Dag, Bepaald via Analyse van Duplicaat 24-uurs Voedingen Bemonsterd in 1984/1985
RIVM-rapport 388474006.

VROM (1992)

Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water; Derde Nota Waterhuishouding
Tweede Kamer, 1991-1992, 21990 en 21250, nr. 3.

Warnick, S.L. en H.L. Bell (1969)

The acute toxicity of some heavy metals to different species of aquatic insects
J. Wat. Pollut. Control Fed. 41, 280-284.

WHO (1970)

Requirements of Ascorbic Acid, Vitamin D, Vitamin B₁₂, Folate and Iron, Report of a Joint FAO/WHO Expert Group
Wld Hlth Org. Techn. Report Ser. 452, pp 48-57 (Chapter 7: Iron)
World Health Organization, Geneva.

WHO (1983)

Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, Twenty-seventh Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
Wld Hlth Org. Techn. Report Ser. 696, pp 29-31 (Iron)
World Health Organization, Geneva.

WRI, (1992)

World Resources 1992-1993
New York: Oxford University Press.