

# Kwik

door prof. dr. A. Ruiter  
Scientifix, Willem de Zwijgerlaan 5, 3722 JR Bilthoven

Dit artikel is een herziening van Chemische Feitelikheden nr. 008  
(februari 1983).

1.	Inleiding	156- 3
2.	Enkele eigenschappen	156- 4
3.	Voorkomen, winning en bereiding	156- 5
4.	Toepassingen	156- 6
5.	Toxische eigenschappen	156- 7
6.	Opname van kwik	156- 8
7.	Kwik in het milieu	156- 9
8.	Wetgeving	156-11
9.	Analyse	156-11
10.	Literatuur	156-12

## 1. Inleiding

Kwik is het enige metaal dat bij kamertemperatuur vloeibaar is (smeltpunt  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ter vergelijking: cesium  $28,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , gallium  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rubidium  $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Het was reeds in de oudheid bekend en werd door Chinezen en Hindoes gebruikt. In een Egyptisch graf, dat van 1500 v. Chr. dateerde, is metallisch kwik gevonden.

In de Middeleeuwen genoot kwik in sterke mate de belangstelling van de alchemisten vanwege de rol die het zou spelen bij de bereiding van goud door transmutatie; het werd door hen als wezenlijk bestanddeel van alle metalen beschouwd. Minder bekend is het feit dat de Chinezen al in de tweede eeuw voor onze jaartelling hetzelfde probeerden.

Mede door de grote beweeglijkheid is kwik vroeger in verband gebracht met de vlugge Mercurius, de god van de handel. De Engelse benaming (mercury) vindt hier haar oorsprong. Door de glans werd het vaak aangeduid als „vloeibaar zilver”. In de oude Engelse benaming (quick silver) komt zowel de beweeglijkheid als de gelijkenis met zilver tot uitdrukking. In het hedendaagse Nederlands is van het „kwikzilver” alleen „kwik” overgebleven. Het Duits hanteert daarentegen nog steeds de naam „Quecksilber”.

Het chemische symbool is Hg, de afkorting van hydrargyrum (huid = water, argyros = zilver). In oude tijden werd kwik vooral gebruikt voor de winning van goud en zilver (die erin oplossen) uit erts en ook voor de terugwinning van goud uit goudbrokaat. Sinds de Middeleeuwen worden kwikverbindingen als geneesmiddel gebruikt: toepassingen als genees- en desinfectiemiddelen zijn vooral door *Paracelsus* (begin 16e eeuw) gepropageerd. Thans worden deze preparaten nog slechts sporadisch toegepast.

Kwik is berucht om zijn giftigheid. Dit geldt niet zozeer het vloeibare metaal, maar wel kwikdampen en oplosbare kwikverbindingen. Kwikverbindingen kunnen ook door de huid worden geabsorbeerd.

## 2. Enkele eigenschappen

Kwik (atoomnummer 80) behoort, samen met zink en cadmium, tot de tweede nevgroep van het Periodiek Systeem. De dichtheid bij 20 °C bedraagt 13.456 kg/m<sup>3</sup>. Het kookpunt bedraagt 356,9 °C. Bij kamertemperatuur bedraagt de concentratie in met kwik verzadigde lucht 14 mg/m<sup>3</sup>.

Het in de natuur voorkomende kwik, dat een atoommassa van 200,59 bezit, bestaat uit zeven isotopen:

<sup>196</sup>Hg 0,15%   <sup>198</sup>Hg 10,02%   <sup>199</sup>Hg 16,84%   <sup>200</sup>Hg 23,13%

<sup>201</sup>Hg 13,22%   <sup>202</sup>Hg 29,80%   <sup>204</sup>Hg 6,85%

Voorts zijn vele instabiele isotopen bekend, met atoommassa's tussen 185 en 206.

Kwik kan zich met een groot aantal metalen verbinden tot *amalgamen*, die wel de chemische eigenschappen van de componenten bezitten maar niet de fysische; zo is de kwikdampspanning van amalgamen veel lager dan die van kwik. Reeds bij lage gehalten aan andere metalen zijn deze amalgamen niet meer vloeibaar. Kwik vormt geen amalgaam met ijzer en kan daarom in ijzeren vaten worden bewaard.

Kwik is een edel metaal. De reactiviteit is gering en vergelijkbaar met die van zilver. In verbindingen is kwik meestal tweewaardig, maar ook stabiele eenwaardige kwikverbindingen bestaan. Hierin komt het tweewaardige ion Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> voor. Een bekend voorbeeld is kalomel, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Kwik verbindt zich pas bij temperaturen tussen 300 en 350 °C met zuurstof. Boven 400 °C vindt weer ontleding van het oxide plaats. Men kent rood en geel kwikoxide. Dit is geen kwestie van allotropie maar van verschil in deeltjesgrootte. In geel HgO zijn de deeltjes het kleinst. Wel een geval van allotropie is het voorkomen van rood en zwart kwiksulfide, HgS. De zwarte vorm is de stabiele.

Verbindingen van kwik(II) met halogenen zoals sublimaat, HgCl<sub>2</sub>, zijn in waterige oplossing slechts voor een klein deel in ionen gesplitst.

Ook kwikverbindingen bezitten een grote dichtheid; meestal meer dan 6000, sommige zelfs meer dan 8000 kg/m<sup>3</sup>.

Organische kwikverbindingen worden vrij gemakkelijk gevormd. De covalente kwik-koolstofbinding is sterk en wordt niet zo gemakkelijk verbroken. Van de organische kwikverbindingen zijn het methylkwikion (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) en dimethylkwik (CH<sub>3</sub>HgCH<sub>3</sub>) de belangrijkste.

Kwik(II)-ionen worden gemakkelijk door levende organismen, vooral mariene bacteriën, gemethyleerd. De methylering wordt gekatalyseerd door cobalamine (vitamine B<sub>12</sub>). De omzetting vindt vooral plaats in de bovenste laag van de zeebodem en in andere waterbodems.

Zowel het kwik(II)-ion als het methylkwikion hebben een grote affiniteit tot SH-groepen. Dit is de belangrijkste reden waarom kwik zeer vast aan de organische stof in bodemmateriaal (humus) is gebonden.

Aan kwik is het CAS-nummer 7439-97-6 gegeven.

### 3. Voorkomen, winning en bereiding

Naar de mate van voorkomen in de aardkorst is kwik het 67e element, met een gemiddeld gehalte van 0,08 mg per kg. Dit gehalte overtreft dat van goud (0,005 mg/kg), ligt iets hoger dan zilver (0,05 mg/kg) en iets onder het gemiddeld seleengehalte (0,1 mg/kg). Het komt in gedegen vorm voor als kleine druppeltjes, maar soms ook als grotere vloeibare hoeveelheden. Ook amalgamen komen van nature voor, bijvoorbeeld met goud, zilver en palladium.

Het belangrijkste kwikerts is echter *cinnaber*, HgS, waaruit door roosten (verhitten aan de lucht) kwik kan worden gewonnen. Hierbij ontstaat geen HgO maar kwikdamp, die vervolgens wordt gecondenseerd. Het erts wordt ook wel verhit in aanwezigheid van kalk, zodat de zwavel wordt gebonden.

Kwik kan voorts door uitloggen met een oplossing van NaOH en Na<sub>2</sub>S worden verkregen, waarna het door elektrolyse kan worden neergeslagen. Deze methode is in het algemeen duurder dan roosten. Tegenwoordig wordt een deel van het benodigde kwik verkregen

door terugwinning uit gebruikte batterijen en uit amalgamen die in de tandheelkunde worden gebruikt.

De wereldproductie van kwik bedraagt thans circa 6000 ton per jaar en is vrij constant. Enkele decennia geleden was deze hoeveelheid hoger (maximum in 1960: 8300 ton). Rusland, Spanje, China en Algerije zijn thans de belangrijkste kwikproducenten.

Kwik is duur; de prijs van één gram chemisch zuiver kwik bedraagt thans meer dan honderd gulden.

#### 4. Toepassingen

Het gebruik van kwik is voor een aantal doeleinden in Nederland sinds het begin van de zeventiger jaren gestadig afgenomen. Vooreen vond het toepassing in de chlooralkali-industrie, in elektrische apparaten en in verven; daarnaast ook in bestrijdings- en grondontsmettingsmiddelen en in de conserverende tandheelkunde. Het kwikverbruik hier te lande bedroeg in 1970 circa 100 ton en in 1990 13 ton.

In de chlooralkali-industrie werd per jaar ooit 30 ton kwik als elektrodemateriaal gebruikt. Sinds 1984 kon het verbruik door terugwinning veel kleiner worden. Ook de toepassing in batterijen en gasontladingslampen is sterk verminderd; het verbruik bedroeg omstreeks 1990 respectievelijk 2,4 en iets meer dan 1 ton per jaar. In thermometers en andere instrumenten wordt elk jaar nog circa 2 ton kwik gebruikt (gemiddelde hoeveelheid per thermometer circa 1½ gram). De tandheelkunde is jaarlijks nog steeds goed voor ongeveer 5 ton, een hoeveelheid die in dezelfde orde van grootte ligt als in 1970 (het voor vullingen gebruikte amalgaam bestaat voor de helft uit kwik).

Voor wat betreft de toepassingen van kwik moeten nog worden genoemd: het gebruik van kwikchloride als katalysator bij het bereiden van acetaldehyde en vinylchloride uit acetyleen; toepassing in bepaalde verfsoorten (onderwaterverf) en het gebruik van kwikfulminaat („knalkwik”,  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ ) als initiator bij de explosieventechniek.

## 5. Toxische eigenschappen

Door de grote affiniteit tot SH-groepen blokkeert of verstoort kwik de functies van vele eiwitten en peptiden. Het hecht zich aan allerlei plaatsen waar tweewaardige kationen in het lichaam een functie hebben. De giftigheid komt vooral tot uiting door aantasting van het centrale zenuwstelsel (met als gevolgen o.a. mentale achteruitgang en blindheid). Daarnaast treden nierbeschadigingen op. Ook het uitvallen van gebitselementen moet worden genoemd als symptoom van (chronische) kwikvergiftiging. De biologische halfwaardetijd, d.w.z. de tijd die verloopt tot de helft van de in het lichaam aanwezige hoeveelheid is uitgescheiden, is voor kwik vrij lang (vaak wordt een tijd van 70 dagen genoemd). Een essentiële functie in het menselijk lichaam of in andere organismen is nooit gevonden.

Metallisch kwik is bij opname via de mond nauwelijks giftig doordat het vrijwel niet wordt geoxideerd en opgenomen. Wel zeer giftig zijn kwikdampen (inhalatie). Om die reden moet gemorst kwik altijd snel worden verwijderd of onschadelijk gemaakt door het te bestrooien met een mengsel van soda en bloem van zwavel; er zijn ook zgn. „spill kits” voor dit doel in de handel.

Kwik bindt zich sterker dan welk metaal ook aan (metallo)thioneïne (zie Chemische Feitelikheden 144), maar alleen als tweewaardig ion (dus niet als methykwikion). Hiermee is het naar verhouding hoge gehalte in de nieren verklaard, maar thioneïne speelt toch nauwelijks een rol bij het onschadelijk maken van kwikionen.

Dit is wel het geval met het element *seleen*. Uit onderzoek is gebleken dat seleen de giftige werking van kwik op zijn minst tegengaat. Ook heeft men gevonden dat personen die gedurende lange tijd aan hoge kwikbelastingen waren blootgesteld (arbeiders in kwikmijnen) in sterke mate seleen gaan cumuleren. Dit bleek ook te gelden voor zeezoogdieren die zich in met kwik verontreinigde wateren bevonden.

Het kwik/seleen-antagonisme is nooit helemaal opgehelderd. Wel weet men dat beide elementen in een zeer stabiel eiwitcomplex worden opgenomen, waarin ze in de atomaire 1 : 1-verhouding voorkomen en waarbij ook SH-groepen van belang zijn. Dit complex komt zowel met tweewaardige kwikionen als met methykwikionen tot stand.

Door de consumptie van zeevis geniet de consument een natuurlijke bescherming tegen kwik door de hoge seleengehalten die hierin voorkomen. Bijna altijd is meer seleen dan kwik aanwezig (atomaire verhouding). In sterk verontreinigde vis is dit niet meer het geval. Tot slot moet nog worden vermeld dat het kwikgehalte in het haar hoog is. Dit is het gevolg van het hoge cysteïnegehalte van de haareiwitten. Haarmonsters worden gebruikt om de kwikbelasting van individuele personen (of dieren) te meten.

## 6. Opname van kwik

Kwikgehalten in voedingsmiddelen liggen doorgaans in de orde van 1 µg per kg; soms iets hoger. Een uitzondering is vis, waar de natuurlijke kwikgehalten enkele tientallen µg per kg bedragen. In roofvissen aan het einde van de voedselketen zijn deze gehalten vaak nog aanzienlijk hoger. Deze hogere gehalten in vis vinden hun oorzaak in het feit dat kwik in het water waarin de vis zwemt voor een deel is gemethyleerd, waardoor het veel gemakkelijker wordt opgenomen dan anorganisch kwik. Door sommige bronnen wordt een opname van vrijwel 100 procent vermeld terwijl het kwikion, evenals ionen van andere zware metalen, slechts voor 5 tot 10 % wordt opgenomen. In het spierweefsel is bijna alle kwik als methyلكwik aanwezig. Onder natuurlijke omstandigheden biedt seleen een zekere bescherming voor de vis en ook voor de consument.

In vis uit verontreinigde wateren is het kwikgehalte veel hoger, soms meer dan 1 mg per kg, en als regel gerelateerd aan de leeftijd van de vis.

Sommige paddestoelen (ook eetbare) cumuleren kwik, waarbij gehalten tot enkele mg per kg zijn waargenomen. Ook hier is het kwik, zij het gedeeltelijk, als methyلكwik aanwezig, en ook hier is gelijktijdig cumulatie van seleen waargenomen.

De blootstelling aan kwik door een „gemiddeld” voedselpakket in Nederland bedroeg in 1988 minder dan 3,6 µg per dag. Deze hoeveelheid ligt ver beneden de norm van de Wereldgezondheidsorganisatie, WHO, van 300 µg totaal kwik of 200 µg methyلكwik per week. Het gemiddeld voedselpakket betekent dus geen enkel risico met betrekking tot de blootstelling aan kwik.

Voor viseters is deze hoeveelheid echter veel groter. Consumptie van 200 g vis met een kwikgehalte van 50 µg per kg leidt al tot een inname van 10 µg. Ook hier bestaat echter weinig reden tot ongerustheid, omdat met de vis een naar verhouding aanzienlijke hoeveelheid seleen wordt ingenomen.

Andere bronnen van blootstelling zijn de buitenlucht, het drinkwater en de aanwezigheid van amalgaamvullingen in de mondholte. De eerste twee bronnen zijn van geen betekenis. De bijdrage van amalgaamvullingen zou tussen 2,5 en 17,5 µg per dag kunnen liggen. Deze grote spreiding is zeker het gevolg van individuele variatie, maar ook de resultaten van gepubliceerd onderzoek variëren sterk. De blootstelling van tandheelkundig personeel is mogelijk veel groter. Niet onmogelijk is dat een voedingspatroon met veel seleen (dus veel zeevis) een beschermend effect heeft.

## 7. Kwik in het milieu

Potentiële bronnen van milieuverontreiniging met kwik zijn processen waarbij kwik wordt gebruikt en producten waarin kwik is verwerkt (*intentioneel gebruik*). Daarnaast wordt kwik ook in het milieu gebracht door gebruik van fossiele brandstoffen en door de ertsverwerkende industrie. In deze gevallen is het kwik van nature in kleine hoeveelheden aanwezig (*niet-intentioneel gebruik*). De totale mondiale belasting van het milieu wordt op 4500 ton per jaar geschat.

In Nederland komt door niet-intentioneel gebruik meer dan 20 ton kwik per jaar in afvalstromen terecht. Met name de zinkproductie is hiervoor verantwoordelijk (circa 20 ton, waarvan ca. 2½ ton op de markt kan worden gebracht). Door de aardgaswinning komt jaarlijks ook circa 8 ton kwik naar boven; hiervan kan 2 à 3 ton worden gewonnen en gebruikt.

Voorts treedt een natuurlijke belasting op door ontgassing van geologische afzettingen, emissies door vulkanische activiteiten en mogelijk ook door verdamping van kwik uit de oceanen. De schattingen van de hoeveelheid kwik die jaarlijks in het milieu komt, lopen sterk uiteen. In een WHO-rapport is sprake van hoeveelheden tussen 25.000 en 125.000 ton per jaar. Andere schattingen echter variëren

van 2.500 tot 30.000 ton per jaar. Zweedse onderzoekers die zich diepgaand met deze problematiek hebben beziggehouden, zijn van mening dat de lage waarden de meest betrouwbare zijn en wijzen op een Noors onderzoek uit 1988, waarin men tot een schatting komt van ongeveer 3.000 ton per jaar. Voor deze lage getallen pleiten ook de uitkomsten van eertijds uitgevoerd onderzoek naar de hoeveelheid kwik in deposities op de ijskappen van Groenland en de Antarctica, en de variatie hiervan met de tijd. Uit dit onderzoek blijkt dat de kwikconcentratie in het ijs omstreeks 1960 viermaal zo hoog was als in ijs van het begin van deze eeuw. In de atmosfeer bevinden zich thans enkele nanogrammen kwik per kubieke meter (Noordelijk halfrond 3 ng; Zuidelijk halfrond 1,3 ng).

Ervan uitgaand dat de schatting van 3.000 ton per jaar aan natuurlijke kwikemissies redelijk betrouwbaar is, betekent dit dus een aandeel in de antropogene (door de mens veroorzaakte) kwikemissie van 60 %. Dit is voldoende reden om deze antropogene belasting waar mogelijk terug te dringen.

In ons land en ook elders is hiermee de laatste vijftientig jaar goede voortgang gemaakt. Genoemd is de sterk verminderde emissie van de chlooralkali-industrie. Sinds de emissie-eisen met betrekking tot kwik op 31 december 1996 van kracht werden, is de emissie naar de atmosfeer afgenomen tot minder dan een ton per jaar. Lozing van kwikhoudend afval door tandartsen is eveneens sterk gedaald en zal op de duur niet meer dan 150 kg per jaar bedragen. Voor wat betreft galvanische batterijen wordt verwacht dat de zogenaamde kwikoxide-knoopcellen geheel verdwijnen en het jaarlijks verbruik niet meer zal bedragen dan enkele tientallen kilogrammen. Ook het gebruik van kwik voor thermometers neemt af. Door de groeiende toepassing van spaarlampen zal het kwikverbruik iets toenemen.

Voor wat betreft het niet-intentionele gebruik is het vooral van belang, de kwikemissie bij de zinkwinning te reduceren. Men spant zich daarom in, het percentage aan winbaar kwik uit zinkerts (als  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) te vergroten.

Op lokaal niveau kan een kwikbesmetting ernstige gevolgen hebben. De indertijd in Japan (Minamata) optredende kwikvergiftigingen (met o.a. tientallen doden) zijn bekend, evenals het incident dat ooit in Irak plaatsvond (consumptie – bij vergissing – van zaaigraan dat

met een kwikpreparaat was behandeld: 6.530 personen vergiftigd, 459 doden). Het gebruik van kwik waar ook ter wereld, zo al niet te vermijden, zal daarom altijd met de grootste zorg moeten worden bewaakt.

## 8. Wetgeving

Ook in ons land zijn vele eisen en normen van kracht met betrekking tot kwik in het milieu en in voedingsmiddelen. Zo bestaan eisen voor slib, sedimenten, voor grondwater enzovoort. Deze kunnen hier niet alle worden vermeld. Van direct belang is de MAC-waarde die de Arbeidsinspectie voor kwikdamp hanteert voor blootstelling gedurende 8 uur per dag:  $0,05 \text{ mg/m}^3$  per  $\text{m}^3$  lucht. Dezelfde waarde geldt ook voor kwik dat als  $\text{HgCl}_2$  aanwezig is. Voor vrouwen in de vruchtbare leeftijd is de MAC-waarde  $0,025 \text{ mg/m}^3$ . Een waarde van  $0,5 \text{ mg/m}^3$  is toegestaan bij kortdurende blootstelling (niet langer dan 15 minuten).

Voor drinkwater geldt een norm van  $1,0 \text{ mg/m}^3$  (Waterleidingwet, 1984). Voor voedingsmiddelen variëren de eisen tussen 0,01 en 0,10 mg per kg, met uitzondering van vis, waarvoor een eis van 0,50 mg/kg geldt en voor roofvis, aal en schaaldieren  $1,0 \text{ mg/kg}$  (Warenwet, 1992).

## 9. Analyse

Dank zij de vluchtigheid van elementair kwik is een snelle en gevoelige kwikbepaling mogelijk op basis van atoomabsorptie. De in de meetoplossing aanwezige kwikionen worden met een oplossing van tin(II)chloride tot de elementaire vorm gereduceerd en met behulp van een gasstroom uit de oplossing geblazen. Na eventueel te zijn verzameld op bijvoorbeeld goudwol wordt de damp door een cuvet geleid dat in de lichtweg van een kwiklamp staat opgesteld. De karakteristieke emissie bij 254 nm wordt door de kwikdamp in het cuvet geabsorbeerd.

Methylkwik kan met een organisch oplosmiddel worden geëxtraheerd en vervolgens gaschromatografisch worden bepaald.

## 10. Literatuur

- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, vierde druk, band 19, pp. 643-671. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1980.
- A. Ruiter, Inleiding tot de Levensmiddelenchemie. Scientifix, Bilt-hoven 1997, 213 pp. ISBN 90-9011313-4.
- Mercury – Environmental aspects. International Programme on Chemical Safety: Environmental health criteria 86. World Health Organisation, Genève 1989. 131 pp.
- H. Pieters, P. Hagel en A. Ruiter, Kwik in milieu en voeding in Ne-derland. Coördinatie-Commissie voor Metingen in het Milieu (CCRX) 1993, 211 pp.
- W. Slooff, P. van Beelen, J. A. Annema en J. A. Jansen (eds.), Ba-sisdocument kwik. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Mi-lieuhygiëne (RIVM), juni 1994. Rapportnummer 710401023. 222 pp., met bijlagen.
- Chemiekaarten – Gegevens voor veilig werken met chemicaliën. Elfde editie, 1996. NIA/VNI/Samsom H. D. Tjeenk Willink. Alphen aan den Rijn 1995.