

Havenarbeid in Enschede

Advies over blootstelling chemische stoffen gedurende werkzaamheden

Colofon

ISBN: n.v.t.
Prijs: n.v.t.
Verschenen: juni 2005
Titel: **Havenarbeid in Enschede**
Advies over blootstelling chemische stoffen gedurende werkzaamheden

Opdrachtgever: Dhr. H. Korte
Onderzoeker: T. Eggenhuisen
Begeleider en redactie: Drs. L.M. Verbeek
Uitgevoerd door: Wetenschapswinkel Chemie
In samenwerking met: E. van Hattem, Wetenschapswinkel Universiteit Twente
Contactadres: Wetenschapswinkel Chemie
Faculteit Scheikunde - Universiteit Utrecht
Postbus 80.070
3508 TB Utrecht
Tel: 030-2536985
E-mail: wetenschapswinkel@chem.uu.nl

Inhoud

Inhoud	3
Samenvatting	4
Inleiding.....	5
Aanleiding	5
Arbeidsverleden en klachtenpatroon.....	5
<i>Werkzaamheden</i>	<i>5</i>
<i>Klachten</i>	<i>5</i>
<i>Overzicht werkzaamheden en klachten.....</i>	<i>6</i>
Onderzoeksvraag	6
Overzicht stoffen	7
Gassing en	7
<i>Chemische achtergrond gassing en</i>	<i>7</i>
<i>Gezondheidseffecten gassing en</i>	<i>8</i>
<i>Regulering gassing en</i>	<i>9</i>
Rattengif.....	10
<i>Chemische achtergrond rattengif.....</i>	<i>10</i>
<i>Gezondheidseffecten rattengif.....</i>	<i>11</i>
<i>Regulering rattengif.....</i>	<i>11</i>
Zineb	12
<i>Chemische achtergrond Zineb</i>	<i>12</i>
<i>Gezondheidseffecten Zineb.....</i>	<i>12</i>
<i>Regulering Zineb.....</i>	<i>12</i>
Discussie en conclusie	14

Samenvatting

Dit rapport is geschreven naar aanleiding van de vraag van Dhr Korte, ingediend bij de Wetenschapswinkel Twente. Gedurende zijn arbeidsverleden bij de haven van Enschede is Dhr Korte al op jonge leeftijd regelmatig in contact gekomen met verschillende chemicaliën. De klant ondervond en -vindt allerlei lichamelijke klachten, die mogelijk hiermee in verband staan. De Wetenschapswinkel Chemie is benaderd met de vraag of deze wetenschapswinkel kan onderzoeken of de klachten in verband gebracht kunnen worden met zijn arbeidsverleden.

De klant werd ingezet om gegaste silo's schoon te maken, gegaste goederen direct te lossen, rattengif te verspreiden, zowel in gevulde silo's als over het haventerrein en bij het overladen van het bestrijdingsmiddel Zineb. Hij had gedurende en sindsdien zijn werkzaamheden regelmatig opvallende gezondheidsklachten als neusbloedingen, maagbloedingen, spierpijn en spierslapte. Ook nu nog heeft Dhr Korte last van spierslapte, 'dode' handen en voeten, vermoeidheid en maagproblemen.

Voor het gassen van silo's werden waarschijnlijk de stoffen fosfine of blauwzuurgas gebruikt. Fosfine heeft voornamelijk acute en tijdelijke gezondheidseffecten zoals hoesten, coördinatiestoornissen en gevoelloosheid in de voeten. Blauwzuurgas is al bij zeer lage concentraties schadelijk en kan schade aan het zenuwstelsel veroorzaken. Het is mogelijk dat Dhr Korte ook in aanraking is geweest met het veelgebruikte methylbromide. Dit zal dan niet bij de toepassing in de haven Enschede zijn geweest, maar bij het lossen van aangekomen goederen. De effecten van methylbromide zijn vergelijkbaar met die van fosfine.

Waarschijnlijk is Dhr Korte ook in contact geweest met de anti-coagulente oftewel bloedstollingremmende rattengiften. Hun werking is gebaseerd op het laten doodbloeden van knaagdieren. Bij de mens veroorzaken deze stoffen onder andere neusbloedingen en bloedingen in het verteringstelsel. Dit toont overeenkomsten met het klachtenpatroon wat de klant beschreef.

De stof Zineb wordt tegenwoordig niet meer gebruikt, met name omdat er onzekerheid is over de werking van enkele afbraakproducten van de stof op de mens. De effecten van Zineb zijn niet specifiek benoemd. Er wordt alleen gewaarschuwd voor irritatie en eventueel invloeden op het zenuwstelsel als mogelijk effect van een van de afbraakproducten.

Inleiding

Aanleiding

De Wetenschapswinkel Twente benaderde de Wetenschapswinkel Chemie Utrecht met het verzoek of deze wetenschapswinkel een bijdrage kan leveren aan de beantwoording van een vraag die bij hen was ingediend. De klant van de Wetenschapswinkel Twente, Dhr Korte, heeft jaren in de haven van Enschede gewerkt als lader/losser. Destijds en sindsdien heeft hij allerlei klachten, waarvan hij vermoedt dat het uit zijn werk voortvloeit. Het gaat vooral om allerlei chemicaliën waarmee hij tijdens zijn werk in aanraking is geweest. De vraag is of de Wetenschapswinkel Chemie hulp kan bieden bij het nagaan van de mogelijke stoffen waarmee de klant in aanraking is geweest en uitsluitel kunnen geven of zijn klachten hiervan afkomstig kunnen zijn.

Arbeidsverleden en klachtenpatroon

Bij de Wetenschapswinkel Twente is een uitgebreid gesprek geweest met Dhr Korte om een beeld te krijgen van zijn arbeidsverleden en klachtenpatroon.

Dhr Korte is geboren in 1950. Hij werkte vanaf zijn elfde al naast school mee in de haven van Enschede als manusje van alles. Aangezien hij groot en sterk was, kreeg hij al snelle zware taken. Vanaf 1963 kwam hij in dienst in de haven. Niet lang nadat hij begonnen was, kreeg hij last van zijn spieren (o.m. spierslapte en -pijn). Op een gegeven moment kreeg hij ook last van neusbloedingen, die niet wilden stoppen. Hij viel wel eens flauw op zijn werk. Al op zijn 17^e had hij buikklachten en rond die tijd ook zijn eerste maagbloeding. Daarna volgde er nog een aantal. Ook kreeg hij last van bloedingen/zweren in de slokdarm. Naast de spierpijn had Dhr Korte ook last van verlamingsverschijnselen, zo kwam het voor dat hij flauwviel tijdens wandelingen. Vanaf 1968 werkte Dhr Korte bij het laden/lossen van Zineb waarbij hij onder werktijd bloedingen kreeg in de neus en slokdarm. Tussen 1970 en 1972 heeft hij een tijd niet in de haven gewerkt. Daarna ging hij terug om weer een paar jaar daar te werken. Totdat hij een ongeluk kreeg en daarna niet meer aan de slag kon.

Werkzaamheden

Hij was lader/losser. Doordat hij sterk en groot was kreeg hij veel de zware klussen. Eigenlijk zijn er geen collega's die hetzelfde werk in dezelfde mate hebben gedaan als hij. Van zijn oude collega's leeft er nog maar één, die ook ziekelijk is. Hij beschrijft verschillende activiteiten waarbij hij in aanraking is geweest met chemicaliën.

Hij maakte de silo's schoon. Daar werd hij van bovenaf in getakeld om vastzittende resten los te steken. In de silo's werd meel/veevoeder opgeslagen. Om dit ongediertevrij te houden, werden de silo's vergast. Het is meerdere malen voorgekomen dat Dhr Korte bewusteloos omhoog getakeld werd uit de silo. Hij droeg daar geen beschermende kleding of mondkapjes: hij ging in zijn korte broek en shirt naar beneden.

Ook was hij betrokken bij het afsluiten van kieren in een loods voor rijst. Daar werd dan een blauwe of oranje stof doorgemengd, waarna je er water op moest doen en vervolgens zo snel als je kon moest weggaan. Dit was om ongedierte als ratten en muizen te laten doodbloeden. In de opslagloodsen werden ook 'theezakjes' neergelegd. Daaruit dampte dan een stof, die ook de ratten en muizen moest doden.

Hij loste ook geregeld schepen, die katoen, veevoeder, meel of rijst aanvoerden. Bij het lossen van een schip, was er geen tijd om te beluchten. De lossers gingen direct het schip in.

Zo rond 1968 werd ook de stof Zineb via de haven vervoerd. Ze moesten de zakken met Zineb op een goederenwagon laden. Ze kregen wel een soort mondbescherming, in de vorm van een aluminium frame met een gaasje ertussen. Maar met deze bescherming konden ze niet werken (kregen dan niet voldoende zuurstof). Oftewel, al snel werd de bescherming afgedaan. De lossers spuugden na de werkzaamheden regelmatig bloed.

Klachten

Als sinds jonge leeftijd krijgt Dhr Korte medicijnen voor slapen, de zenuwen (en spierpijn) en tegen de bloedingen. De huidige klachten zijn veel spierpijn, spierslapte, 'dode' handen en voeten (schijnt geen zenuwen meer in vingertoppen en tenen te hebben), door het gebruik

van medicijnen ook stemmingswisselingen (inclusief agressie en depressiviteit), een gevoelige huid, vermoeidheid.

Overzicht werkzaamheden en klachten

Jaar	Werkzaamheden/contact chemicaliën	Klachten
1961	Manusje van alles haven Enschede	-
1963 – 1968	Los/vast in dienst haven Schoonmaken gegaste silo's Theezakjes rattengif verspreiden Rattengif/gassen rijst silo's Lossen gegaste, ongeluchte scheepsruimen	spierpijn, flauwvallen tijdens werkzaamheden, neusbloedingen
1967		buikklachten, eerste maagbloeding, bloedingen in de slokdarm
1968		flauwvallen tijdens wandelen
1968	Overladen Zineb	bloedspugen
1970	Werkzaamheden met kaliumbromide	-
Nu		spierpijn, spierslapte, 'dode' handen en voeten, vermoeidheid, vele maagproblemen gehad

Onderzoeksvraag

Op basis van het verhaal van Dhr Korte zal de Wetenschapswinkel Chemie proberen te achterhalen met welke stoffen de klant destijds in aanraking kan zijn geweest. Om zeker te weten dat de Wetenschapswinkel een correcte basis heeft voor het onderzoek, werd eerst op basis van een uitgebreid interview het arbeidsverleden en klachtenpatroon geschetst. Daarbij werd ook een tijdlijn met activiteiten en acute klachten opgesteld. Deze is ter verificatie aan Dhr Korte voorgelegd. Vervolgens wordt uitgezocht wat destijds de gebruikelijke chemicaliën waren, welke eigenschappen deze stoffen hebben en welke acute en chronische gezondheidseffecten daarvan bekend zijn.

Wellicht wordt tijdens het onderzoek ook instellingen of onderzoekers tegengekomen die meer weten over dit soort specifieke klachten bij havenarbeiders. Dan zal getracht worden Dhr Korte in contact te brengen met experts, of met andere mensen die een vergelijkbare historie en klachtenpatroon hebben.

De onderzoeksresultaten worden gepresenteerd in dit rapport. Hierin krijgt de klant een overzicht van de mogelijke stoffen waaraan hij blootgesteld is en tot wat voor een soort klachten deze zouden kunnen leiden.

In dit rapport zal de volgende onderzoeksvraag beantwoord worden:

- Zijn de klachten die Dhr Korte ondervindt afkomstig van de chemicaliën waarmee hij in aanraking is geweest tijdens zijn werk als lader/losser?

Hiervoor worden de volgende deelvragen eerst beantwoord:

- Met welke chemicaliën is Dhr Korte in zijn arbeidsverleden mogelijk in contact geweest?
- Welke acute en chronische effecten zijn van deze stoffen bekend?
- Welke overeenkomsten zijn tussen het klachtenpatroon van Dhr Korte en de gevonden acute en chronische effecten vast te stellen?

Overzicht stoffen

De klant is in zijn arbeidsverleden om verschillende wijzen in aanraking geweest met chemische stoffen. Voor dit overzicht splitsen we de stoffen uit in drie groepen. De eerste groep is chemicaliën die gebruikt worden om scheepsladingen en opslagruimten (waaronder silo's) te ontdoen van insecten en knaagdieren. Dit wordt vergassen genoemd. De stoffen worden besproken onder de titel gassing.

Ook is de klant in aanraking geweest met rattengiften die in de opslagloodsen van het haventerrein werden geplaatst. Deze giften vallen uiteen in verschillende type stoffen, waaronder één die overlap vertoont met de gassing. De verschillende soorten rattengif worden apart besproken.

Tot slot is de klant ook specifiek betrokken geweest bij de op- en overslag van het bestrijdingsmiddel Zineb. Deze stof wordt ook apart besproken.

Gassing

De vergassingstechniek is een oude techniek om opgeslagen goederen in onder andere zeecontainers te beschermen tegen ongedierte. De containers of silo's worden behandeld met een gasvormig bestrijdingsmiddel dat alle insecten en knaagdieren doodt om schade aan de goederen tegen te gaan. Hiervoor is een scala aan chemicaliën beschikbaar, waarvan vele al niet meer of slechts onder strenge regulaties toegestaan zijn. Enkele veel gebruikte chemicaliën voor het gassen zijn methylbromide, formaldehyde, sulfurylfluoride, chloorpicrine, fosfine en blauwzuur.

Het is lastig te zeggen welke chemicaliën in de tijd van Dhr Korte gebruikt werden. Aan de hand van zijn beschrijving kunnen er wel enkele stoffen worden uitgesloten voor wat betreft de toepassing in de haven in Enschede. Alleen fosfine en blauwzuur worden via een vaste stof bij de goederen gebracht. Met water vormen deze stoffen dan giftige dampen. De overige genoemde stoffen worden en werden weliswaar veel gebruikt maar zijn gasvormig of een vloeistof. De methodes om fosfine en blauwzuur toe te passen voldoen beide aan de beschrijving van Dhr Korte. Het enige verschil is de kleur van het poeder dat Dhr Korte gebruikte, oranje of blauw, en de verschijningskleuren van de basisstoffen voor fosfine en blauwzuur. Het kan natuurlijk altijd zijn dat er aan de pure stoffen nog een kleurstof werd toegevoegd als bijvoorbeeld extra waarschuwing of om te zorgen dat de stof beter zichtbaar was.

Misschien dat de overige stoffen wél gebruikt werden voor de binnenkomende goederen, maar aan de hand van de beschrijving van Dhr Korte werden deze waarschijnlijk niet in de haven van Enschede zelf gebruikt. Voor de gegaste goederen die Dhr Korte moest lossen is het dus niet mogelijk de exacte stof aan te wijzen, omdat daarvoor geen gegevens van de gassingmethode bekend zijn. Het is mogelijk dat voor die goederen tevens fosfine of blauwzuur werd gebruikt. Omdat ook methylbromide een veel gebruikt middel is, kan het gebruik en dus de blootstelling aan deze stof niet uitgesloten worden.

De stoffen fosfine, blauwzuur en methylbromide zullen hieronder nader toegelicht worden.

Chemische achtergrond gassing

Fosfine

Tegenwoordig is een van de veelgebruikte stoffen fosfine, dit is een andere naam voor fosforwaterstof. Als magnesiumfosfide (een vaste stof, uitziend als geel tot groene kristallen) in aanraking komt met water (uit de lucht of toegevoegd) ontstaat het gas fosfine. Ook aluminiumfosfide (donkergeel tot donkergroene kristallen) kan hiervoor gebruikt worden. Het gas dat in beide gevallen ontstaat is in principe geurloos, maar er kan soms een geur van rotte vis of knoflook geroken worden.

Fosfine wordt veel gebruikt als alternatief voor het eerder genoemde methylbromide, met name voor de bescherming van meel, soyameel, vismeel en noten. Tegenwoordig kan men fosfine in de vorm van zakjes (gevuld met een van de fosfides) of pillen gebruiken. Fosfine wordt ingezet tegen zowel insecten als knaagdieren.

Blauwzuur

Ook het zeer giftige blauwzuur werd gebruikt voor gassing. Blauwzuur is een andere naam voor waterstofcyanide, een zeer dodelijk gas. Voor de gassingstoepassing wordt natrium-, kalium- of calciumcyanide (alledrie witte poeders of kristallen) in contact gebracht met water, waarna het gas ontstaat. Voor alledrie de poeders gelden ongeveer dezelfde eigenschappen. Blauwzuurgas heeft een zeer typische en herkenbare amandelgeur.

Blauwzuur werd toegepast als gassingsmiddel en als rattengif (voor de laatste toepassing in vaste vorm).

Methylbromide

Methylbromide is een kleurloos gas met een vaag zoete lucht dat zeer veel toegepast wordt als gassingsmiddel vanwege zijn effectiviteit. Om de aanwezigheid van methylbromide in zeecontainers te kunnen waarnemen wordt er tegenwoordig vaak een marker aan toegevoegd, als waarschuwing. Het wordt voornamelijk gebruikt bij het verschepen van hout, agrarische producten, lege containers, voedingsmiddelen, zaden en planten.

Methylbromide kan ook gebruikt worden als rattengif, maar tegenwoordig wordt het voornamelijk voor gassing gebruikt.

Gezondheidseffecten gassing

Fosfine

Bij het gebruik van magnesium- en aluminiumfosfide zelf wordt er gewaarschuwd voor irritatie aan de huid, ogen en luchtwegen. De overige gezondheidseffecten worden veroorzaakt door het ontstaan van fosfine.

Fosfine wordt een stofwisselingsgas genoemd, het werkt direct waar het geabsorbeerd wordt, op de luchtwegen, maar bij grote concentraties kan het ook effect hebben op het hart, de nieren, de lever en het zenuwstelsel.

Door inademen van het fosfinegas ontstaan de meeste schadelijke effecten. Als acute effecten kan men hoesten, misselijkheid, overgeven, diarree, buikpijn, hoofdpijn, duizeligheid, lusteloosheid, coördinatiestoornissen, rillingen, pijn op de borst, kortademigheid, stuipen en krampen aanwijzen. In een andere bron wordt ook gevoelloosheid van de voeten als een indicator van fosfinevergiftiging aangegeven.

Er zijn tests geweest om de effecten van chronische blootstelling aan fosfine vast te stellen bij arbeiders die aluminiumfosfide tabletten op graanvoorraden moesten plaatsen. Direct na de gassing meldde ongeveer eenderde van de arbeiders een van bovengenoemde symptomen. Echter al deze acute symptomen waren tijdelijk. In een ander bron worden als effecten van herhaalde blootstelling tandpijn, gezwollen kaken en bloedarmoede genoemd.

Blauwzuur

Bij het gebruik van natrium-, kalium- of calciumcyanide voor blauwzuur geldt ongeveer hetzelfde als voor de basisstof voor fosfine. Er wordt gewaarschuwd dat ze irritatie kunnen veroorzaken en dat ze misschien geabsorbeerd kunnen worden (d.w.z. dat de stof met het vocht van de huid blauwzuur kan vormen dat vervolgens door de huid opgenomen kan worden). De overige effecten worden weer veroorzaakt door het ontstaan van blauwzuurgas.

Wanneer men blootgesteld wordt aan zeer lage concentraties blauwzuur (6 tot 49 mg/m³, daarvoor zou je per kubieke meter 0.1 gram kalium- of calciumcyanide moeten laten verdampen) kunnen de volgende acute effecten optreden: zwakte, hoofdpijn, duizeligheid, misselijkheid, kortademigheid, irritatie aan de ogen en huid. Bij hogere concentraties (100 mg/m³, komt vrij wanneer een tweemaal zo grote hoeveelheid, dus 0.2 gram per kubieke meter kalium- of calciumcyanide verdampt.) kan verliezen van het bewustzijn of zelfs overlijden het gevolg zijn.

Op de lange termijn heeft blauwzuur voornamelijk effecten op het centrale zenuwstelsel, gevolgen daarvan kunnen hoofdpijn, duizeligheid, gevoelloosheid, trillen en gezichtsverlies zijn. Daarnaast worden ook lange termijn effecten als schade aan de bloedsomloop of het hart, het ademhalingsstelsel en een vergrote schildklier genoemd. In een onderzoek onder langdurig blootgestelde arbeiders werd minder vaak ook traanogen, buikpijn of geestelijke instabiliteit genoemd.

Methylbromide

Methylbromide is giftig bij inademing en kan al bij lage concentraties verdovende effecten opwekken. Symptomen die na blootstelling kunnen optreden, zijn onder andere: duizeligheid, hoofdpijn, misselijkheid, evenwichtstoornissen, geïrriteerde luchtwegen en gebrek aan eetlust. Ook moeilijkheden met spraak, geïrriteerde ogen of wazig zicht en gevoelloosheid van de voeten worden als directe effecten genoemd. Methylbromide kan ook inwerken op het centraal zenuwstelsel en bij hoge concentraties zelfs leiden tot overlijden als gevolg van een ademstilstand.

Naast inademing kan methylbromide ook opgenomen worden door de huid, de mate waarin is afhankelijk van doorbloeding, vochtigheid en bedekking van de huid. De bijdrage van deze opname ten opzichte van de inademing is daarnaast ook afhankelijk van de verhouding tussen huidoppervlak en lichaamsinhoud. Hierover zijn echter geen details bekend.

Over de lange termijn effecten van methylbromide is verder niet veel bekend. Er wordt vermeld dat methylbromide schade aan het zenuwstelsel, de nieren, het hart, de lever en de longen kan veroorzaken. De effecten van methylbromide zijn vergelijkbaar met die van fosfine.

Regulering gassing

Uit de ontwikkelingen in de middelen die gebruikt worden voor ongediertebestrijding in goederenopslag is op te maken dat men in de eerste jaren vooral op zoek was naar middelen die het ongedierte doodden. Langzamerhand kwamen er steeds effectievere middelen op de markt, zoals blauwzuur, fosfine, maar ook dichloorethaan, formaldehyde en methylbromide waren erg geliefd vanwege hun doeltreffendheid. Al in 1912 werd het gassen van scheepsladingen regelmatig toegepast. Pas in de laatste veertig jaar (eigenlijk vanaf de invoering van de wet voor bestrijdingsmiddelen in de jaren zestig) is de regulatie van het gebruik van bestrijdingsmiddelen op gang gekomen.

Vooral blauwzuur was al sinds het eerste begin erg geliefd in de scheepvaart, maar in de huidige toepassingen wordt het nauwelijks meer gebruikt. Reden hiervoor is de hoge giftigheidgraad van blauwzuur.

Stoffen die ook nu nog veel toegepast worden zijn methylbromide in combinatie met chloorpicrine (dat als waarschuwingmiddel dient, deze stof veroorzaakt traanogen) en fosfine. Methylbromide zal binnen tien jaar uit gebruik genomen worden omdat dit een broeikasgas is. Daarnaast blijft methylbromide aan sommige stoffen hangen, met name aan vetten of poreuze goederen als matrassen, waardoor het bij de consument terecht zou kunnen komen.

De laatste tijd is het gassen van containers in de actualiteit geweest, met name omdat havenarbeiders zonder te weten gegaste containers uit bijv. China moesten lossen. De regels voor het lossen van gegaste containers zijn beschreven in een uitgebreid protocol. Zo wordt niet toegestaan de containers te lossen zonder ze te laten luchten op minstens 10 meter afstand van alle menselijke activiteiten. Ook mag alleen bevoegd personeel de gassing (met volledig beschermende kleding) uitvoeren. De gegaste containers mogen pas 24 na het gassen geladen worden.

Bronnen

<http://entweb.clemson.edu/pesticide/history.htm> (geschiedenis van ontwikkeling van insecticiden)

http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/s_index.htm (material safety data sheets)

<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~00SBu1:1> (toxische informatie)

Rattengif

De stoffen die gebruikt kunnen worden als rattengif worden ook wel rodenticiden (dit betekent letterlijk: dodelijk voor knaagdieren) genoemd. Het is zeer lastig om te kunnen vaststellen welke stof er in de jaren vijftig in de haven van Enschede gebruikt werden, omdat er veel mogelijkheden zijn. Uit de beschrijving van Dhr Korte bleek dat het rattengif voornamelijk werd toegepast in builtjes, die dan verspreid moesten worden over het terrein. De builtjes zouden werken doordat ze reageerden met water uit de lucht. Eventueel zouden de builtjes ook een functie als lokdoos kunnen hebben gehad.

De rattengiften kunnen in drie verschillende soorten naar hun toepassing opgesplitst worden: als gassingsmiddel, korrels of in poedervorm. De meest gebruikte gassingsmiddelen waren fosfine en methylbromide. Aangezien deze stoffen in de vorige paragraaf zijn beschreven zullen deze in dit hoofdstuk verder buiten beschouwing gelaten worden. De korrels lokken de knaagdieren en voor de werking moet het knaagdier de korrels ook opeten. Het poeder wordt vaak verspreid op routes waar de knaagdieren komen. Wanneer dit in de vacht van het dier blijft hangen, zal het dier het inslikken, waarna het gif zijn werk kan doen.

Aan de hand van de beschrijving van Dhr Korte lijkt het dat fosfine werd toegepast als rattengif, dit ontstaat immers wanneer bijv. aluminiumfosfide in contact komt met water uit de lucht. De mogelijke effecten van fosfine staan beschreven in het hoofdstuk over gassing. Hoewel het niet gebruikelijk was, kan het gebruik van blauwzuur hier niet worden uitgesloten.

De beschreven klachten van Dhr Korte komen echter ook zeer sterk overeen met de effecten van enkele andere soorten rattengif, daarom zal er hier nog dieper op deze stoffen ingegaan worden.

Chemische achtergrond rattengif

Op basis van de werking van een rattengif zijn er grofweg twee soorten aan te wijzen: de zenuwgiften en de bloedstollingremmende middelen (anti-coagulente rodenticiden).

In de eerste categorie zit de meeste diversiteit aan giften, enkele voorbeelden en hun meest kenmerkende gezondheidseffecten zijn:

- fosfide (zie informatie over gassing, fosfine),
- methylbromide (zie informatie over gassing),
- thallium (effecten op het hart en vaatstelsel, zenuwstelsel en verteringstelsel, meest typerend: haaruitval (na enkele weken)),
- strychnine en fluoroacetamide (toevallen)
- red squill (misselijkmakend, wordt niet geabsorbeerd door zoogdieren anders dan knaagdieren)

Zowel fosfide (of fosfinegas) als methylbromide zijn gasvormig na toepassing, de overigen baseren hun werking op het inslikken door een knaagdier. Omdat de meest kenmerkende effecten (zoals het haaruitval bij thallium) niet direct voorkomen in de beschrijving van Dhr Korte, worden deze stoffen niet verder beschreven.

De bloedstollingremmende middelen kunnen onderverdeeld worden in twee soorten:

- Coumarines: hieronder valt de veelgebruikte stof warfarine; enkele andere stoffen uit deze categorie (voornamelijk opvolgers van warfarine) zijn: brodifacoum, bromadiolon, coumachlor of difenacoum.
- Indandionen: diphacionon, chloorphacionon, pivalyne. Ook dit zijn voornamelijk gesynthetiseerde stoffen op basis van warfarine, echter deze stoffen vertonen een hogere giftigheid voor knaagdieren dan de coumarines.

De indandionen zijn effectievere giften, waarschijnlijk omdat deze naast de bloedstollingremmende werking ook effecten hebben op het zenuwstelsel, het hart en de longen. Deze effecten zijn echter niet waargenomen bij de mens.

Vanwege de specifieke klachten van Dhr Korte, de neusbloedingen en bloedingen in de slokdarm, zal in deze paragraaf nog verder ingegaan worden op de effecten van de anti-coagulente ofwel bloedstollingremmende stoffen.

Gezondheidseffecten rattengif

De meeste anti-coagulente giften zijn niet vluchtig en een verhoging in de concentratie in de lucht zal in dat geval ook niet snel voorkomen. Ze werken in principe dan ook via absorptie aan het graan, waarna het knaagdier het gif binnenkrijgt door het graan te eten. Hoewel een hoge concentratie van het gif in de lucht niet waarschijnlijk is, wordt het gif bij incidentele blootstelling (bijv. door zwevend poeder in de lucht) wel gemakkelijk geabsorbeerd via het ademhalingsstelsel, de huid en het verteringstelsel.

De anti-coagulente giften werken door de actieve vorm van vitamine K, dat een belangrijke rol in de bloedstolling speelt, te blokkeren. De anti-coagulente rattengiften hebben een indirecte werking. Ze blokkeren eerst de vitamine, waarna vervolgens een aantal processen die uiteindelijk de nodige stoffen voor bloedstolling opleveren niet meer verlopen. Pas wanneer de voorraad van de stollingsstoffen uit het lichaam op is (en ze niet meer bijgemaakt worden door de aanwezigheid van het rattengif) zullen de effecten merkbaar zijn. Deze effecten zijn dan voornamelijk verminderde bloedstolling ofwel bloedingen. Hoe groot deze 'vertraging' is, is afhankelijk van de aanwezige voorraad stollingsstoffen, maar het wordt geschat op enkele dagen. De effecten van anti-coagulente stoffen blijven merkbaar zolang de vitamine K voorraad geblokkeerd wordt, ofwel zolang het rattengif aanwezig is in het lichaam.

Directe effecten van blootstelling aan anti-coagulente stoffen zijn neusbloedingen, bloedingen in het verteringstelsel, bloed in uitscheiding, blauwe plekken en huidbeschadiging. Langdurige blootstelling aan een coumaringif (warfarine) kan verlamingsverschijnselen veroorzaken als gevolg van bloedingen in de hersenen. Bij langdurige blootstelling kunnen de indandionen schade aan het zenuwstelsel, hart, lever en nieren en aan de skeletspieren veroorzaken.

Regulering rattengif

Net als het geval van de gassing is rattengif een veel gebruikte methode om de conservering van goederen te bevorderen, die al sinds het begin van deze eeuw wordt toegepast. In het begin werden vooral giften toegepast gebaseerd op zware metalen, als arseen, thallium of een combinatie van fosfor met een poeder gemalen van de zee-uis (een plant uit het mediterrane gebied) en strychnine (een plantenextract, werkt op het zenuwstelsel). In de jaren veertig werd echter ontdekt dat de stof warfarine als een bloedstollingsremmend middel werkte bij vee dat de stof binnen kreeg. De zeer effectieve rodenticide werd veel gebruikt, met als gevolg dat rond de jaren zestig de knaagdieren resistent werden voor de stof. Warfarine werd gebruikt als basis voor een nieuwe generatie van anti-coagulenten, die op dezelfde wijze werken, maar giftig zijn bij een veel lagere dosis, hier ontstonden de nieuwe coumarin- en indandiongiften.

In de periode dat Dhr Korte werkte in de haven van Enschede was deze ontwikkeling waarschijnlijk net bezig. Het is zeker niet uitgesloten dat hij bij zijn werkzaamheden in aanraking met de stof warfarine of een ander anti-coagulent middel is gekomen.

Hoewel de nieuwe generatie anti-coagulente middelen giftiger zijn dan hun voorganger en in hun gebruik risico's opleveren voor alle dieren (met name voor huisdieren en kinderen wordt er gewaarschuwd) zijn er toch een vijftal van deze stoffen toegestaan voor gebruik. De enige beperking hierbij kan zijn dat de stoffen alleen binnenshuis gebruikt mogen worden, dit om (huis)dieren in de omgeving te beschermen.

Bronnen

www.boozoo.be (rattengif intoxicatie)

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc175.htm> (informatie over anticoagulente rattengiften)

<http://www.beyondpesticides.org/infoservices/pesticidefactsheets/toxic/rodenticide.htm> (overzicht verschillende klassen rattengif en hun effecten)

http://npic.orst.edu/RMPP/rmpp_ch17.pdf (overzicht verschillende rattengiften en hun effecten)

Zineb

Chemische achtergrond Zineb

De naam Zineb is een afkorting voor de stof: zink-ethyleenbis(dithiocarbamaat). Dit houdt in dat Zineb een complex is van het metaal zink met een organisch gedeelte, dat wil zeggen een gedeelte gebaseerd op koolstof en waterstof. Deze organische groep kan worden afgekort met EBDC en behoort tot de klasse stoffen die dithiocarbamaten genoemd wordt. De werking van Zineb komt voort uit dit actieve organische gedeelte EBDC, dat ook in veel andere stoffen voorkomt, zoals maneb, mancozeb, metiram en propineb.

De stoffen met EBDC werden wereldwijd veel gebruikt als bestrijdingsmiddel tegen schimmelziekten op gewassen als aardappels, appels, peren, graan en bladgroenten. Hoewel het niet volledig duidelijk is hoe de EBDC's werken, wordt er gedacht dat ze de bouwstenen voor eiwitten in de schimmels aantasten, zodat de schimmels niet meer kunnen groeien.

Gezondheidseffecten Zineb

Er kan onderscheid gemaakt worden tussen acute en chronische verschijnselen. De EBDC's worden door de World Health Organisation (WHO) ingedeeld in giftigheidsklasse drie, waarvoor geldt dat deze stoffen bij normaal gebruik geen acute bedreiging vormen. Als acute verschijnselen worden bij contact met de huid roodheid, bij inslikken misselijkheid en braken en bij inhaleren irritatie aan de luchtwegen genoemd. Zineb werkt dus irriterend op de ogen, huid en de luchtwegen. Hoewel Zineb zelf geen effecten op het zenuwstelsel heeft, kan het wel hoofdpijn, duizeligheid of gevoel van zwakte veroorzaken. Deze effecten komen waarschijnlijk door een afbraakproduct van Zineb. In het algemeen wordt er niet gewaarschuwd voor specifieke directe gezondheidsklachten bij de omgang met Zineb. De waarschuwingen voor irritatie kunnen als een algemene waarschuwing worden beschouwd.

Over de effecten van langdurige blootstelling is lastig wat met zekerheid te zeggen. Zo wordt op de chemische veiligheidssheet aangegeven dat op de lange termijn Zineb huidontsteking of huidgevoeligheid *kan* veroorzaken, daarnaast *kan* het effecten hebben op het bloed, zenuwstelsel of de lever. Echter ook voor de lange termijn effecten Zineb wordt er niet specifiek gewaarschuwd voor gezondheidseffecten. Van de EBDC's wordt in het algemeen gezegd dat deze geen effecten op het zenuwstelsel geven en voor de mens een lage toxiciteit hebben.

Van de stof EBDC is wel bekend dat deze in het lichaam uiteen kan vallen in enkele andere stoffen, die wel van toxiciteit worden verdacht. Een daarvan zou ethyleenthioureum (ETU) kunnen zijn, deze stof wordt in verschillende bronnen als kankerverwekkend bestempeld, maar ook hierover zijn geen echt concrete gegevens beschikbaar. Een ander (ook bij de acute effecten genoemde) stof is koolstof disulfide, dat wel effecten op het zenuwstelsel geeft. Het is lastig te zeggen of dat deze afbraakproducten ook daadwerkelijk aan gemerkte gezondheidseffecten gerelateerd kunnen worden. Er is niet met zekerheid te zeggen dat ze ontstaan zijn bij de afbraak van evt. geïnhaled Zineb.

Vanwege de lage acute toxiciteit en vage aanwijzingen voor lange termijn toxiciteit zijn er niet veel gegevens over de daadwerkelijke effecten van Zineb bij blootstelling aan grotere hoeveelheden. De stof veroorzaakt geen duidelijk aantoonbare gezondheidsklachten, maar heeft zeker een irriterende werking en kan negatieve effecten hebben op de gezondheid.

Regulering Zineb

Als voornaamste reden om deze bestrijdingsmiddelen niet meer te gebruiken wordt de mogelijke overschrijding van de aanvaardbare dagelijkse inname EBDC's met voedingsmiddelen door een consument genoemd. Het lijkt hier te gaan om een voorzorgsmaatregel, om te voorkomen dat de gelegenheid zich voordoet dat een consument meer dan de aanvaardbare hoeveelheid binnen krijgt en dat de consument zou kunnen worden blootgesteld aan een verhoogd risico op kanker.

Al in 1989 werden alle bovengenoemde EBDC's in de Verenigde Staten verboden om te gebruiken voor voedingsmiddelen, later echter werden enkele varianten weer toegestaan voor gebruik bij een beperkt aantal voedingsmiddelen. Daarnaast werden ook de regels voor omgang met deze stoffen verscherpt. Ook in de afzonderlijke Europese landen (in Nederland sinds 2001, in Zweden al sinds 1990) en in de EU, sinds 2001 wordt het gebruik van Zineb en andere EBDC's teruggedrongen.

Bronnen

http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/isc/dtasht/_icsc03/icsc0350.htm (Chemische veiligheidsheet Zineb)

<http://extoxnet.orst.edu/pips/zineb.htm> (pesticide informatie profiel Zineb)

<http://217.154.68.186/pestnews/actives/ebdcs.htm> (EBDC fact sheet)

Discussie en conclusie

Het lijkt waarschijnlijk dat voor het vergassen fosfine of blauwzuur gebruikt is. Hoewel de klachten van Dhr Korte niet specifiek hieraan gekoppeld kunnen worden, lijkt blootstelling aan deze stoffen wel een oorzaak te kunnen zijn voor de opgelopen schade aan het zenuwstelsel. Ook de genoemde toepassing van fosfine voor (soya)meel, lijkt het gebruik hiervan te bevestigen.

Wat betreft het rattengif lijkt de toepassing van builtjes in combinatie met water uit de lucht niet direct te wijzen op het gebruik van de anti-coagulente giften. Maar de effecten van deze giften komen wel overeen met de klachten die Dhr Korte beschreef. Het is niet uitgesloten dat Dhr Korte misschien niet met deze builtjes, maar wel in andere situaties in contact is gekomen met deze middelen. Daarnaast gaf Dhr Korte aan dat er doodgebloede ratten werden gevonden, wat aanduidt dat misschien de builtjes wél een anti-coagulant middel bevatten. In dat geval zou de werking van de builtjes niet berusten op de combinatie met water uit de lucht, maar waarschijnlijk op de functie als lokdoos. Dhr Korte bevestigt in zijn verhaal ook dat er verschillende kleuren stoffen werden gebruikt om de ratten te doden. Dit wijst ook weer op vergassen met fosfinezouten.

Wat betreft de gezondheidseffecten van Zineb, kan er niet veel duidelijkheid gegeven worden. Het zal (zeker in combinatie met eerdere blootstellingen) wellicht negatieve effecten hebben gehad op de gezondheid. Er zijn geen indicaties dat inademen van Zineb direct neusbloedingen tot gevolg heeft, die Dhr Korte en zijn collega's kregen tijdens het lossen ervan.

De specifieke klacht voor de spierpijn is nergens in de waarschuwingen tegen gekomen. Het zou kunnen dat dit veroorzaakt wordt door bijv. schade aan het zenuwstelsel. Dit effect wordt meerdere malen genoemd bij de beschreven stoffen voor gassing maar ook bij het rattengif.

In het overzicht van de verschillende stoffen komt naar voren dat er veel mogelijkheden zijn als het gaat om beschikbare bestrijdingsmiddelen en rattengif. Het is wel duidelijk dat alle genoemde stoffen zekere effecten hebben op de gezondheid, maar het is zeer lastig om één specifieke stof te koppelen aan één of meerdere gezondheidsklachten. De combinatie van stoffen waaraan Dhr Korte is blootgesteld gedurende zijn werk in de haven lijken zeker effect gehad te hebben op zijn gezondheid, ook al is niet precies duidelijk welke combinatie dit is.

Tijdens het onderzoek is geen instantie tegengekomen die meer specifieke informatie heeft over klachtenpatronen bij vergelijkbare situaties. We kunnen op dit moment ook niet dhr. Korte in contact brengen met experts, of met andere mensen die een vergelijkbare historie en klachtenpatroon hebben.

Epiloog

Naar aanleiding van het rapport, heeft de klant nog enkele aanvullende vragen en opmerkingen gemaakt. Enkele opmerkingen zijn in het rapport verwerkt. Een aantal andere vragen past echter niet in de lijn van het bovenstaande verhaal. Deze worden in deze epiloog beschreven.

Zineb in Vietnam

De klant heeft via een vriend vernomen dat Zineb ook ingezet werd in de Vietnamoorlog. De wetenschapwinkel heeft hier nog specifiek naar gezocht, en geen aanwijzingen daarvoor gevonden. Wellicht is er verwarring opgetreden met het ontbladeringsmiddel 'Agent Orange'. Dit bestrijdingsmiddel werd wel volop ingezet in Vietnam. Vietnamveteranen hebben daar ook ziekteverschijnselen van gekregen. Agent Orange is een herbicide. Het zorgde ervoor dat planten en bomen hun bladeren verloren, waardoor de 'vijand' zich niet langer onder het bladerdek kon verschuilen. Zineb behoort tot een geheel andere stofklasse (pesticiden) met een andere werking, die geen direct nut kan hebben bij het toepassen in een oorlogssituatie.

Effecten voor dochter

Dhr Korte vroeg zich ook af of de klachten van zijn dochter over spierpijn en aan de botten, relatie kunnen hebben met zijn werkzaamheden. Hier is nog lastiger een uitspraak over te doen, dan over de relatie tussen de gezondheidsklachten van dhr. Korte zelf en zijn arbeidsverleden. De klant vroeg zich af of hij door bijvoorbeeld wat van de stof mee naar huis te nemen aan zijn kleding, zijn dochter ook blootgesteld kan zijn geweest. De vraag is of haar klachten daardoor veroorzaakt worden. Dit is niet geheel uit te sluiten, maar wel onwaarschijnlijk. Over het algemeen is de kans op klachten groter als je vaker met meer van de stof in aanraking bent geweest (de blootstelling). Als ze al in aanraking is geweest met de stoffen, is dat veel minder vaak en in kleinere hoeveelheden dan haar vader. Aangezien al moeilijk direct verband is aan te wijzen voor dhr Korte tussen de blootstelling aan stoffen gedurende werkzaamheden in de haven en zijn gezondheidsklachten, is het nog gecompliceerder voor zijn dochter om een verband te vinden.

Aantoonbaarheid in lichaam

Dhr Korte vroeg zich ook af of nu nog de stoffen zijn aan te tonen in zijn lichaam. Dit is niet het geval, zeker niet na zoveel jaar. Alle stoffen waarmee hij mogelijk in aanraking is geweest, vallen allemaal vrij snel uiteen in andere stoffen. Deze stoffen zullen of in het lichaam zijn afgebroken of via de normale wegen als afval zijn afgevoerd. Dit heeft al binnen korte termijn na de blootstelling plaatsgevonden. Na zo veel jaar, zal er zeker geen sporen meer te vinden zijn van de stoffen.

Oktober 2005