

9-11-1991

RECEIVED
MILIEU
VRIJESCHAP

COÖRDINATIE-COMMISSIE VOOR DE METINGEN
VAN
RADIOACTIVITEIT EN XENOBIOTISCHE STOFFEN

DIOXINES IN MILIEU EN VOEDING IN NEDERLAND

E.G.M. Kleijn en E. van der Voet

Oktober 1991

VERANTWOORDING

De verantwoordelijkheid voor het rapport ligt bij de CCRX. In opdracht van de Directie Stoffen en Risicobeheersing van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer is het onderhavige rapport opgesteld door E.G.M. Kleijn en E. van der Voet van het Centrum voor Milieukunde van de Rijksuniversiteit Leiden.

Vanuit de CCRX is het projekt begeleid door de onderstaande begeleidingscommissie:

dr. J.A. van Zorge voorzitter	Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke ordering en Milieubeheer
mw. J.A. van Donselaar secretaris	Hoofd Bureau CCRX
ir. A. Bal	Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij
J. de Boer	Rijksinstituut voor Visserij-onderzoek
drs. M. v.d. Gaag	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling. Dienst getijdewateren
dr.ir. G. Kleter	Inspectie gezondheidsbescherming Ministerie van Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur
drs. A.A. Sein	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu- hygiëne
ir. L.G.M.Th. Tuinstra	DLO-Rijkskwaliteitsinstituut voor Land- en Tuinbouwprodukten

oktober 1991

TEN GELEIDE

In Nederland worden door verschillende rijksinstituten op systematische wijze metingen verricht ter bewaking van de aanwezigheid van schadelijke stoffen in het biologisch milieu. De meetprogramma's van deze instituten zijn in de eerste plaats afgestemd op de behoeften van het eigen ministerie en als zodanig op verschillende compartimenten van het milieu gericht. Tussen deze compartimenten (water, bodem, lucht en organismen) bestaat echter een nauwe onderlinge relatie, waarbij stoffen kunnen overgaan van het ene naar het andere compartiment. Voor een doelmatige bewaking van de situatie dient daarom het milieu als geheel bekeken te worden en moeten de meetprogramma's ook onderling op elkaar worden afgestemd. Teneinde te voorzien in deze behoefte en te komen tot een samenhangend overzicht van de verspreiding van stoffen door het gehele biologische milieu, is door de betrokken ministers (thans Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur; Landbouw, Natuurbeheer en Visserij; Sociale Zaken en Werkgelegenheid; Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer; Verkeer en Waterstaat en Binnenlandse Zaken) op 1 november 1974 de Coördinatie-Commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen (CCRX) ingesteld. Daaraan voorafgaand was bij Ministeriële beschikking van 1 augustus 1963 ingesteld de CCRA, die zich alleen bezighield met radioactieve stoffen. De commissie vervult haar taak door het verzamelen en jaarlijks rapporteren van de uitkomsten van metingen die door de samenwerkende instituten (RIVM, RIKILT, RIVO, IBN, RIZA, DGW, TNO, KNMI, SC, IB, IGB en ECN) in de CCRX worden ingebracht. Met ingang van 1982 heeft de commissie gekozen voor een beknopt jaarverslag, waarin een beperkt aantal feitelijke gegevens op overzichtelijke wijze worden gepresenteerd. Hiermee wordt beoogd het jaarverslag toegankelijk te maken voor een breder publiek en het regelmatig opnieuw publiceren van nauwelijks veranderde beschouwingen te vermijden. Voor een diepergaande evaluatie van de beschikbare gegevens is gekozen voor rapportage in de vorm van overzichtsrapporten, waarin eens in de vier à vijf jaar de situatie met betrekking tot één van de stoffen uitvoerig wordt geanalyseerd.

Voor U ligt het rapport "Dioxines in Milieu en Voeding in Nederland".

Uit dit rapport blijkt o.a. dat:

- Dioxines de verzamelnaam is van in totaal 210 verwante verbindingen, waarvan er 17 als toxisch worden beschouwd. De mate van giftigheid van deze groep wordt uitgedrukt in toxiciteits-equivalenten (TEQ); deze is gerelateerd aan de meest toxische dioxine: het 2, 3, 7, 8-TCDD.
- er vrijwel geen systematische metingen in het Nederlandse milieu zijn uitgevoerd. De analyse van dioxines is complex en kostbaar en leent zich niet voor een continue uitvoering.
- dioxines niet als natuurlijke bron bekend zijn; noch als commercieel produkt worden vervaardigd, maar als ongewenst nevenprodukt worden gevormd bij vooral verbrandingsprocessen en enkele chemische processen.
- naar schatting in 1991 ca. 600 g TEQ in Nederland wordt geëmitteerd en dat door invoering van beperkende maatregelen deze emissie tot naar schatting 100 g TEQ in 1995 zal zijn teruggebracht.
- de achtergrondconcentratie in lucht wordt geschat op 0,024 pg/m³. Voor het oppervlaktewater en voor bodem geldt, dat metingen schaars en incidenteel zijn. Plaatselijk kunnen signaal-

waarden voor de bodem worden overschreden.

- de directe blootstelling van de mens aan dioxines gering is. Blootstelling vindt hoofdzakelijk plaats via voeding; met name via melkvet en visolie.
- de gemiddelde dagelijkse inname van een Nederlander in de leeftijdscategorie van 20-70 jaar bedraagt 1 pg TEQ per kg lichaamsgewicht. Voor jongere mensen is de inname een factor 2 tot 3 hoger in verband met de in verhouding tot het lichaamsgewicht hogere voedselinname, waarin melk een grote bijdrage vormt.
- de door de WHO vastgestelde TDI van 10 pg TEQ per kg lichaamsgewicht door 1% van de bevolking overschreden wordt bij consumptie van melk, die een dioxine-gehalte heeft van de door de Warenwet vastgestelde norm van 6 pg TEQ per gram melkvet.

De voorzitter van de CCRX
Ir. drs. R.B.J.C. van Noort

INHOUDSOPGAVE

Ten Geleide	1
Inhoudsopgave	3
Samenvatting	5
HOOFDSTUK 1 MILIEUCHEMIE, TOXIKOLOGIE EN NORMSTELLING	9
1.1 Nomenclatuur	9
1.2 Monstername en analyse van dioxines in het milieu	10
1.2.1 Monstername	10
1.2.2 Analyse	11
1.3 Transport en transformaties in het milieu	14
1.3.1 Transport in het milieu	14
1.3.2 Transformaties in het milieu	17
1.4 Humane toxicologie	20
1.4.1 Akute toxiciteit	20
1.4.2 Chronische toxiciteit	21
1.4.3 Mutageniteit carcinogeniteit en teratogeniteit	22
1.4.4 Het werkingsmechanisme	22
1.5 Ecotoxiciteit	23
1.6 Nederlandse normen advieswaarden en richtlijnen	23
1.7 Konklusies	25
HOOFDSTUK 2 BRONNEN EN EMISSIES VAN DIOXINES IN NEDERLAND	27
2.1 Verbrandingsprocessen	28
2.1.1 Huishoudelijk afval	28
2.1.2 Chemisch afval	30
2.1.3 Ziekenhuis afval	31
2.1.4 Kabelafbranden	32
2.1.5 Stortgas en biogas	32
2.1.6 Zuiveringsslib	32
2.1.7 Olie, hout en kolen	33
2.1.8 Branden en fakkels	33
2.1.9 Verbrandingsmotoren	34
2.2 Dioxines als bijproduct bij chemische productieprocessen	35
2.3 Metaalindustrie	37
2.4 Bleek- en desinfektieprocessen waarbij chloor wordt gebruikt	38
2.5 Konklusies	38
HOOFDSTUK 3 DIOXINES IN LUCHT	41
3.1 Inleiding	41
3.2 Gehalten in lucht	41
3.3 Concentratie in regenwater	43
3.4 Depositie	43
3.4.1 Achtergronddepositie	43
3.4.2 Depositie nabij de bronnen	46
3.5 Konklusies	47

HOOFDSTUK 4 DIOXINES IN OPPERVLAKTEWATER	49
4.1 Inleiding	49
4.2 Gehalten in sediment of waterbodem	49
4.3 Gehalten in waterorganismen	52
4.4 Konklusies	53
HOOFDSTUK 5 DIOXINES IN BODEM	55
5.1 Inleiding	55
5.2 Gehalten in bodem	55
5.3 Konklusies	57
HOOFDSTUK 6 DIOXINES IN LANDBOUWHUISDIEREN	59
6.1 Inleiding	59
6.2 Gehalten van dioxines in melk	59
6.3 Gehalten van dioxines in landbouwhuisdieren	62
6.4 Konklusies	63
HOOFDSTUK 7 BLOOTSTELLING VAN DE MENS AAN DIOXINES	65
7.1 Direkte blootstelling	65
7.2 Indirekte blootstelling	66
7.3 Gehalten van dioxines in menselijk materiaal	70
7.4 Totale blootstelling	71
7.5 Konklusies	71
HOOFDSTUK 8 EVALUATIE	73
8.1 Inleiding	73
8.2 Probleem voor mens en ecosysteem	73
8.3 Diffuse milieubelasting	74
8.4 Dioxines op stortplaatsen	75
8.5 Aanbevelingen	75
LITERATUURLIJST	77
AFKORTINGENLIJST	91

SAMENVATTING

Algemeen

De term 'dioxines' wordt gebruikt voor het aanduiden van een grote groep verbindingen met eenzelfde basisstructuur. Onder deze groep worden gewoonlijk zowel polychloordibenzo-para-dioxines (PCDD's) als polychloordibenzofuranen (PCDF's) begrepen. In totaal bestaat deze groep uit 210 verbindingen: 75 PCDD-kongeneren en 135 PCDF-kongeneren. Uit deze groep zijn 17 kongeneren zeer toxisch. Voor deze groep is een gemeenschappelijke maat gedefinieerd: TEQ, toxiciteitsequivalenten gerelateerd aan de meest toxische dioxine 2,3,7,8 - TCDD. Het rapport spitst zich toe op deze 17 verbindingen. Gebromeerde dioxines worden in dit rapport niet besproken; dat geldt ook voor met dioxines verwante PCB's.

Omdat dioxines niet zijn opgenomen in landelijke meetnetten, ontbreekt het op dit moment aan systematische metingen van dioxines in het Nederlandse milieu. Dit CCRX-rapport heeft daarom een wat ander karakter dan andere CCRX-rapporten, waarin langjarige systematische metingen van stoffen in het milieu worden geëvalueerd: het is te beschouwen als een samenvatting van wat er op dit moment bekend is over dioxines in milieu en voeding. Naar verwachting zullen op korte termijn meer gegevens beschikbaar komen als gevolg van gestarte of in voorbereiding zijnde meetcampagnes.

Analyse van dioxines is een complexe, dure en voor fouten gevoelige aangelegenheid. De afgelopen tien jaar zijn echter betrouwbare standaardmethoden ontwikkeld. Enkele laboratoria in Nederland zijn nu in staat deze analyses routinematig uit te voeren.

Eigenschappen en normen

Als voornaamste fysisch/chemische eigenschappen van dioxines kunnen genoemd worden de hydrofobiteit en de geringe vluchtigheid. Door deze eigenschappen zullen dioxines zeer sterk geadsorbeerd worden aan deeltjes zowel in de bodem en in het oppervlaktewater als in de lucht. Als gevolg daarvan :

- is de mobiliteit van dioxines in de bodem zeer laag
- zullen dioxines nauwelijks worden opgenomen door gewassen
- zal nauwelijks verdamping van dioxines optreden uit bodem of water
- is de afbraak van dioxines door micro-organismen vrijwel nihil
- is de afbraak van dioxines door fotolyse, die voornamelijk plaatsvindt voor voor UV-licht toegankelijke dioxines, niet goed mogelijk

Dioxines worden daarom in het milieu nauwelijks afgebroken en zullen sterk akkumuleren in bodem, waterbodem en in organismen. Ondanks het feit dat dioxines weinig vluchtig zijn vindt de verspreiding voornamelijk plaats via de lucht.

In de darmen zal 30%-70% van de in het voedsel aanwezige dioxines worden opgenomen. Via lipoproteïnen kunnen dioxines worden opgenomen in de lever en in vetweefsel. De belangrijkste uitscheidingsroute is bij niet lakterende zoogdieren die via de faeces.

Uit dierproeven blijkt, dat dioxines tot de zeer toxische stoffen behoren. In dierexperimenten is tevens vastgesteld dat dioxines carcinogeen zijn (promotor, geen initiator van tumoren). Bij mensen zijn slechts geringe effecten van zowel acute als chronische blootstelling gevonden. De resultaten van onderzoek naar mogelijke carcinogeniteit van 2,3,7,8-TCDD bij werknemers die mogelijk blootgesteld zijn aan deze stof wijzen in de richting dat 2,3,7,8-TCDD bij relatief hoge blootstelling carcinogeen is voor de mens.

Er zijn aanwijzingen dat dioxines samen met andere organochloorverbindingen (waarvan PCB's belangrijk zijn) negatieve effecten kunnen hebben op de voortplanting van met name toppredatoren. Er is echter behoefte aan meer onderzoek op dit gebied.

In Nederland is er slechts één wettelijk vastgestelde norm : de Warenwetnorm t.a.v. melk van 6 pg TEQ/g melkvet. Verder zijn er een aantal signaalwaarden voor verschillende typen bodem.

Door de WHO is een TDI (toelaatbare dagelijkse inname) voor 2,3,7,8-TCDD voorgesteld van 10 pg/kg lichaamsgewicht per dag. Deze TDI is sinds december 1990 ook in Nederland overgenomen, geldend voor de 17 toxische dioxines gezamenlijk.

Bronnen

Door het RIVM (Bremmer, 1991) is een onderzoek verricht naar de bronnen van dioxines in Nederland. De kwantificeringen in het CCRX-rapport met betrekking tot deze bronnen zijn voor het grootste deel afkomstig uit dit onderzoek.

Natuurlijke bronnen van dioxines zijn waarschijnlijk niet van belang. PCDD's en PCDF's worden niet commercieel geproduceerd. Zij worden gevormd als ongewenst bijproduct :

- bij verbrandingsprocessen
- bij industriële processen waarbij chloor aanwezig is
- eventueel bij gebruik van chloor als desinfectiemiddel.

Voorwaarden voor het ontstaan van dioxines in verbrandingsprocessen zijn :

- temperatuur tussen 200 en 800 °C
- aanwezigheid van chloor
- aanwezigheid van organisch (vooral aromatisch) materiaal
- aanwezigheid van zuurstof.

Ook de aanwezigheid van een katalysator (koper of ijzer) kan van belang zijn bij de vorming van dioxines.

Verbrandingsprocessen

De grootste bron in Nederland is de verbranding van afval in afvalverbrandingsinstallaties (AVI's). Het belangrijkste vormingsmechanisme hierbij lijkt de 'de novo' synthese te zijn uit niet gechloreerde precursoren en een chloorbron. Tweewaardig koper aanwezig op het vlieggas fungeert daarbij als katalysator voor de vorming van Cl_2 . Over de rol van het PVC in afval in vergelijking met andere chloorbronnen bestaat nog onduidelijkheid. Van de gevormde dioxines komt tweederde in het vlieggas terecht; éénderde wordt rechtstreeks geëmitteerd uit de schoorsteen en een kleine hoeveelheid wordt met de slakken afgevoerd. Het ziet ernaar uit dat door het voorgenomen en reeds in uitvoering zijnde beleid ten aanzien van deze installaties de emissies naar de lucht sterk zullen afnemen tot een nivo van minder dan 1% van de huidige emissies. Mogelijk ontstaat een extra stroom van dioxines naar stortplaatsen via vlieggas en slakken en naar het oppervlaktewater via natte gaswassing.

Afgezien van de verbranding van huishoudelijk afval zijn er nog enkele verbrandingsprocessen die als dioxinebron kunnen dienen. Het gaat hierbij om de verbranding van chemisch afval, fossiele brandstoffen (o.a. het verkeer), RWZI-slib, en om huis- en bedrijfsbranden. In dat verband kunnen ook kabelbranderijen en autosloperijen worden genoemd. De bijdrage van deze bronnen is echter veel geringer, hoewel zij lokaal voor een hoge dioxinebelasting kunnen zorgen.

Industriële processen

Ook bij industriële processen kunnen dioxines worden gevormd. Van belang zijn bijvoorbeeld de productie van chloorbenzenen en chloorfenolen, en de oxychlorering van etheen als voorafgaande stap aan de productie van PVC. Pentachloorfenol, gebruikt bij bijvoorbeeld de verduurzaming van

hout, kan in meer of mindere mate verontreinigd zijn met dioxines. Daarnaast is de metaalindustrie een belangrijke bron. Chloor kan daar aanwezig zijn in de vorm van PVC bij de secundaire metaalverwerking, of in metaalbewerkingsvloeistoffen waarin gechloreerde paraffines zijn verwerkt.

Desinfektie

Het is niet uitgesloten dat bij de desinfektie van bijvoorbeeld drink- of zwembadwater dioxines worden gevormd. Hierover zijn momenteel nog onvoldoende gegevens bekend.

Dioxines in het Nederlandse milieu

Metingen van dioxines in het milieu zijn, zoals reeds opgemerkt, beperkt. Metingen in lucht zijn in Nederland niet verricht. Wel zijn op basis van de emissies naar lucht afkomstig van grote bronnen, waaraan wel metingen zijn verricht, berekeningen uitgevoerd met behulp van een luchtverspreidingsmodel. Deze berekeningen hebben betrekking op de concentratie van dioxines in de lucht en in regenwater en op de atmosferische depositie. Ook voor de achtergrondconcentratie en -depositie bestaan voor Nederland slechts schattingen, onder andere gebaseerd op enkele Duitse meetgegevens. Deze achtergrondconcentratie wordt door Van Jaarsveld (1990) geschat op 0,001-0,1 pg TEQ/m³, met een gemiddelde van 0,024 pg TEQ/m³. Nabij grote bronnen, zoals AVI's, wordt de concentratie aanzienlijk hoger zijn. Een groot deel van de naar lucht geëmitteerde dioxines komt door depositie op de bodem terecht. De over geheel Nederland gemiddelde depositie wordt geschat op 9 ng TEQ/(m².j). Ook hier geldt, dat nabij grote bronnen de depositie aanzienlijk hoger zal liggen dan het gemiddelde niveau. De netto-export van dioxines uit Nederland bedroeg in 1989 ongeveer de helft van de emissie naar lucht.

Ook voor het oppervlaktewater geldt dat metingen schaars en incidenteel zijn. Er zijn voornamelijk metingen verricht aan sediment. Enkele metingen hebben betrekking op zwevend slib. Metingen in de waterfase zijn niet uitgevoerd; de dioxines zullen voornamelijk gebonden aan deeltjes voorkomen. Uit de metingen blijkt dat de dioxinegehalten in sediment zeer hoog kunnen zijn. Plaatselijk is er sprake van een grote overschrijding van de signaalwaarde voor waterbodems. Voor het grootste deel blijkt deze verontreiniging afkomstig te zijn van grensoverschrijdende instroom via de Rijn. Uit onderzoek aan diepere sedimentlagen is gebleken dat de belasting van het oppervlaktewater met dioxines vroeger aanzienlijk groter is geweest. Dioxines akkumulieren in het aquatisch milieu niet alleen in sediment, maar ook in organismen. In bezinkingsgebieden als Hollands Diep en Haringvliet worden de hoogste gehalten gemeten in vis. Over het algemeen zijn de concentraties in zoetwater-vis hoger dan die in zeevis. In viseters zoals bepaalde vogelsoorten zijn nog hogere gehalten te verwachten als gevolg van bioakkumulatie. Deze hoge inname van dioxines kan effecten hebben op de voortplanting van de betreffende soorten.

In het algemeen kan gesteld worden dat het dioxineprobleem in de bodem een sterk lokaal karakter heeft. Metingen van dioxines in de bodem zijn onder andere uitgevoerd in enkele gebieden nabij AVI's. Gebleken is dat de gehalten in de toplaag van de bodem duidelijk verhoogd zijn ten opzichte van een referentie-lokatie. Atmosferische depositie van dioxines kan dan ook beschouwd worden als een belangrijke bron van bodembelasting. Op deze zelfde lokaties zijn metingen gedaan aan dioxines in koemelk. Ook gehalten in koemelk blijken op deze lokaties verhoogd te zijn. Datzelfde geldt voor de gehalten in vlees en vet van landbouwhuisdieren. Na sluiting van enkele AVI's is het gehalte in koemelk ter plaatse gedaald. Het achtergrondniveau is echter in een aantal gevallen nog niet bereikt.

Plaatselijk kan een sterke bodembelasting optreden in ondergelopen uiterwaarden door het afzetten van verontreinigd slib afkomstig uit het oppervlaktewater. Eveneens een sterke lokale belasting kan optreden op afvalstortplaatsen waar dioxinehoudend afval wordt gestort, en op brandplaatsen waar dioxines in grote hoeveelheden worden gevormd. Tenslotte kan in landbouwgebieden het gebruik van verontreinigd zuiveringslib een verhoogde bodembelasting met dioxines veroorzaken.

Dioxines in landbouwhuisdieren

Voor landbouwhuisdieren is vooral de blootstelling via de voeding van belang. De concentratie van dioxines in melkvet is globaal in evenwicht met de concentratie in lichaamsvet. De concentratie van dioxines in koemelk kan sterk fluktuëren als gevolg van factoren zoals weersomstandigheden (van invloed op depositie op het gras) en het type voer.

Dioxines in voedingsmiddelen

Vooraf in visserijprodukten worden op vetbasis ten opzichte van andere voedingsprodukten hoge gehalten aan dioxines gevonden. Ook verschillende vleesprodukten bevatten op vetbasis relatief veel dioxines. Plantaardige oliën bevatten vrijwel geen dioxines.

Blootstelling van de mens aan dioxines

De direkte blootstelling van de mens aan dioxines via lucht, bodem en water is gering vergeleken bij de indirekte blootstelling via voeding. De belangrijkste bronnen blijken zoals verwacht melk en melkprodukten te zijn. Andere belangrijke bronnen van indirekte blootstelling zijn vlees en visolie. Uit onderzoek naar de dagelijkse inname van dioxine via voeding blijkt dat de toelaatbare dagelijkse inname (TDI) voor de Nederlandse bevolking niet wordt overschreden. Bij de konsumptie van tot de Warenwetnorm gekontamineerd rundvet (melk en vlees) kan de TDI bij kinderen onder de tien jaar overschreden worden. Zuigelingen vormen een uitzonderingsgroep: door de inname via moeder-melk is de inname voor deze groep buitengewoon hoog.

Evaluatie

Het probleem van de belasting van het milieu kan in tweeën worden opgesplitst: enerzijds de diffuse belasting van het milieu en anderzijds de lokale milieubelasting door dioxinehoudende afvalstoffen.

De diffuse milieubelasting is verantwoordelijk voor het grootste deel van de blootstelling van de mens en andere organismen aan dioxines, met name door de bioakkumulerende eigenschappen. Het verminderen van deze belasting is dan ook van het grootste belang. Beleid in deze richting is reeds ontwikkeld. Het ziet er naar uit, dat in de nabije toekomst in Nederland de diffuse milieubelasting met dioxines sterk zal verminderen, en althans voor een deel zal verschuiven naar een grotere hoeveelheid dioxines in afvalstoffen, met name vliegias en slakken.

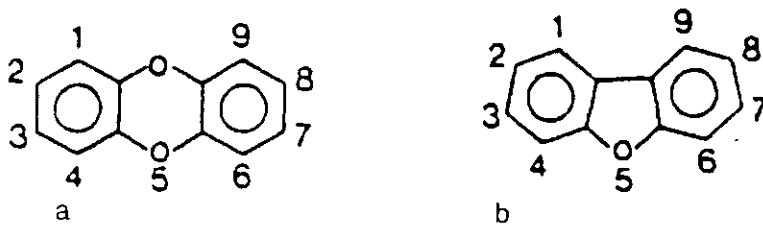
Dioxinehoudende afvalstoffen worden voor het grootste deel gestort op stortplaatsen. In totaal is de akkumulatie op stortplaatsen op dit moment drie maal zo hoog als de totale depositie. Een goede controle van deze stortplaatsen en eventuele emissies daaruit is dan ook aan te bevelen. Datzelfde geldt voor een eventueel economisch hergebruik van deze afvalstoffen, bijvoorbeeld in de bouw of wegebouw. Door dit hergebruik ontstaat immers het risico voor een diffuse milieubelasting met dioxines in de toekomst.

Metingen in het milieu zijn van groot belang bij het volgen van de ontwikkelingen met betrekking tot de aanwezigheid van dioxines in het milieu. Op dit moment worden meetprogramma's opgesteld met dit doel. Over enkele jaren mag dan ook verwacht worden dat een nauwkeuriger beeld zal zijn ontstaan van de omvang van de dioxineproblematiek in het Nederlandse milieu.

HOOFDSTUK 1

MILIEUCHEMIE, TOXIKOLOGIE EN NORMSTELLING

De term dioxines (of dioxinen) wordt gebruikt voor het aanduiden van een grote groep verbindingen met eenzelfde basisstructuur. Wanneer in de literatuur over dioxines wordt gesproken worden vaak ook de furanen bedoeld welke een vergelijkbare groep verbindingen vormen. De naam dioxines is een afkorting van PolyChloorDibenzo-para-Dioxines (PCDD's) terwijl de term furanen voor Poly-ChloorDibenzoFuranen (PCDF's) wordt gebruikt. Beide groepen verbindingen bestaan uit een skelet van twee benzeenringen. Bij dioxines worden deze ringen door twee zuurstof atomen en bij furanen door één zuurstof atoom en een directe binding met elkaar verbonden (figuur 1.1).

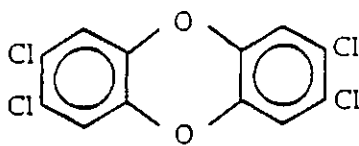


Figuur 1.1 : De basisstructuur van PCDD's (a) en PCDF's (b)

In dit rapport zal de term dioxines gebruikt worden als verzamelnaam voor alle PCDD's en PCDF's. PCB's, een andere groep persistente organochloorverbindingen, waarvan een aantal kongeneren overeenkomstige eigenschappen hebben als dioxines zullen in dit rapport buiten beschouwing worden gelaten. Gebromeerde dioxines en furanen zullen in dit rapport ook niet worden besproken.

1.1 Nomenclatuur

PCDD/F's kunnen maximaal 8 chlooratomen bevatten. In de benaming wordt het aantal chlooratomen aangegeven door een voorvoegsel zoals mono, di, tri etc.. De plaats van de chlooratomen wordt aangeduid met het cijfer van de plaats in het skelet welke met chloor gesubstitueerd is. Zo is in figuur 1.2 de stukturformule weergegeven van de meest toxische kongeneer van de PCDD's, 2,3,7,8-TetraChloorDibenzo-p-Dioxine (2,3,7,8-TCDD).



Figuur 1.2 : De stukturformule van 2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine

Er zijn 75 verschillende PCDD- en 135 verschillende PCDF-kongeneren. In het normale spraakgebruik wordt dus een groep van 210 verschillende verbindingen bedoeld als er over dioxines wordt gesproken.

1.2 Monsternamen en analyse van dioxines in het milieu

Voor het kwantitatief bepalen van organische microverontreinigingen zoals dioxines zijn de methode en de strategie welke gebruikt worden bij zowel monsternamen als analyse van groot belang. Voor dergelijke bepalingen moeten hoge eisen worden gesteld aan monsterbehandeling, chemicaliën en apparatuur. De laatste tien jaar is veel vooruitgang geboekt op dit gebied en er zijn betrouwbare standaardmethoden ontwikkeld voor het uitvoeren van de bepalingen van dioxines in diverse typen monsters.

1.2.1 Monsternamen

Dioxines komen in verschillende toestanden voor in verschillende matrices :

lucht:	- gasfase - geadsorbeerd aan deeltjes (aerosolen)
water:	- opgelost - geadsorbeerd aan zwevend materiaal
bodem:	- opgelost - gasfase - geadsorbeerd aan bodemmateriaal
biologisch materiaal:	- melkvet - vetweefsel - orgaanweefsel

Om de concentratie van de stoffen te bepalen in een bepaald milieukompartiment zijn dus verschillende metingen mogelijk. Zo kan de concentratie worden bepaald in 'deeltjes-vrije' lucht, in aerosolen of in beide. Het is belangrijk om bij het gebruik van een bepaalde methode van monsternamen na te gaan waarin de concentratie nu eigenlijk wordt bepaald. Er dient ook rekening te worden gehouden met mogelijke interacties tussen PCDD's/PCDF's en meegemonsterde deeltjes na de monsternamen. De behandeling van een monster na de monsternamen kan ook van belang zijn in verband met mogelijke fotolyse van de verbindingen.

Het doel van het nemen van monsters is het verkrijgen van representatief materiaal. Met monsternamen-strategie wordt bedoeld het bepalen waar en wanneer de monsters genomen moeten worden zodat daadwerkelijk representatief materiaal wordt verkregen. De monsternamen-strategie bepaalt voor een groot deel de validiteit en de bruikbaarheid van de analytische resultaten. Zo kan bijvoorbeeld de uitstoot van AVI's sterk fluctueren in de tijd (Sein et al., 1989). Om een beeld te krijgen van de gemiddelde dioxine-uitstoot moet de monsternamen-periode voldoende lang zijn. Het gehalte in gras is sterk afhankelijk van externe factoren zoals weersinvloeden en van de groeisnelheid van het gras. Om een gemiddelde inname van een koe te bepalen moeten de monsters op verschillende plaatsen over een langere periode genomen worden. De concentratie in de grond is sterk afhankelijk van de diepte waarop de monsters genomen worden. De concentratie in koemelk is enerzijds afhankelijk van de farmacokinetiek binnen de koe en anderzijds van factoren als voederpatroon, plaats van het bedrijf en het aantal verplaatsingen van de beesten. Het is daarom van het grootste belang dat bij het bepalen van concentraties van dioxines in diverse matrices eerst een degelijke monsternamen-strategie wordt bepaald.

1.2.2 Analyse

De analyse van dioxines is ingewikkeld en tijdrovend. De belangrijkste moeilijkheden zijn :

- de te analyseren matrices zijn vaak complex van samenstelling
- er zijn veel kongeneren die vaak moeilijk van elkaar te scheiden zijn
- de mengsels verbindingen die voorkomen in de verschillende monsters variëren
- in de monsters komen vrijwel altijd verbindingen voor zoals chloorhoudende bestrijdingsmiddelen, Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK's) en Poly-ChloorBifenylen (PCB's), deze stoffen kunnen in de uiteindelijke analyse interfererend werken

Een belangrijk aspect bij de analyse van dioxines is de kwaliteitsborging; de belangrijkste punten hierbij zijn:

- rendementsbepalingen: bij dioxine analyses worden hiertoe vooraf gelabelde kongeneren toegevoegd, om een indruk te krijgen van de terugwinning.
- de juistheid wordt vastgesteld door rendementsbepalingen op diverse niveaus
- herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid worden afgeleid uit de spreiding van de meetgegevens bij herhaalde analyses en uit de resultaten van ringonderzoeken.
- een kwaliteitscontrolemonster, wat bij elke serie monsters wordt geanalyseerd, geeft een indruk van de lange-termijn reproduceerbaarheid.
- criteria voor identifikatie van de afzonderlijke kongeneren.

In 1987 en 1990 zijn door de WHO wereldwijde ringonderzoeken georganiseerd betreffende de analyse van dioxines in moedermelk en humaan bloed (de Jong et al., 1991b). Het resultaat van het laatst gehouden onderzoek was dat 15 van de 19 deelnemers voldeden aan de kwalifikatienorm. Een derde ringonderzoek werd georganiseerd door het RIVM en betrof een vergelijkingsonderzoek voor dioxines in koemelk. Uit het RIVM-onderzoek bleek dat de spreiding in de resultaten bij zeer lage concentraties (3-10 pg TEQ/g melkvet) minder dan 15% bedraagt.

De keuze voor een bepaalde methode voor de analyse hangt voornamelijk af van de matrix waarin de dioxines zich bevinden. Voor een analyse in milieu monsters zoals water en bodem is een andere monsteropwerking nodig dan voor biologische monsters zoals melk of kaas. Vooral de analyse van dioxines in chemisch afval is gekompliceerd vanwege het grote aantal onbekende storende verbindingen die in chemisch afval in hoge concentraties voorkomen.

De analyse van dioxines kan verdeeld worden in drie stappen (Liem, 1990) :

1. extractie uit het monster
2. zuivering van het ruwe extrakt (of fraktionering: grove scheiding van andere verbindingen)
3. kwalitatieve en kwantitatieve analyse van de verschillende PCDD/F-kongeneren via gaschromatografie met een hoge resolutie massaspektrometer als detector (GC/MS). Detektie gebeurt op een massaselektieve wijze aan de hand van karakteristieke chloorisotoopclusters.

Extraktie uit het monster (stap 1)

De extraktie verschilt per matrix. In tabel 1.1 is voor de verschillende matrices aangegeven welke extraktieprocedure gevolgd wordt.

Tabel 1.1 Extraktieprocedures voor milieu- en biologische monsters (RIVM)

Type monster	gevolgde procedure (RIVM)
Abiotische monsters	
- grond, sediment	soxhlet-extractie 24-48h
- lucht	seperate soxhlet-extractie van glasvezel, en poly-urethaanschuimfilters
- elektrofilteras	soxhlet-extractie 24-48h
Biotische monsters	
- melk	1. toevoeging natrium oxalaat en methanol 2. uitschudden met diethylether en petroleumether (pentaan, hexaan) 3. oplosmiddel droogdampen 4. wegen van vetresidu
- vet	oplossen in dichloormethaan
- vlees/vis	1. verwrijven met natriumsulfaat 2. soxhlet-extractie 24-48h

Bron : Liem, 1990.

Zuivering van het ruwe extrakt (stap 2)

Voor de zuivering of 'clean-up' zijn een aantal technieken beschikbaar die vaak in combinatie worden gebruikt. In tabel 1.2 zijn de meest gebruikte technieken weergegeven.

Tabel 1.2 : Technieken voor de zuivering van dioxines uit het monsterextrakt

Techniek	Functie
aktieve kool	- selektieve verwijdering van vlakke verbindingen; - verwijdering van vet; - verwijdering van niet-vlakke verbindingen; - elutie van PCDD/F d.m.v. backflush met tolueen
silicagel/zwavelzuur	- verwijdering van (resterende) PAK's - verwijdering van matrixcomponenten (oxidatie)
silicagel/zilvernitraat	- verwijdering van zwavelverbindingen en olefinen
aluminiumoxide	- scheiding van PCDD/F's, PCB's, PCN's, etc.
HPLC (C18)	- scheiding van OCDF en overige PCDD/F
gelpermeatie	- verwijdering van vet
andere reagentia zoals Florisil	- diversen

Bron : Liem, 1990

De kwalitatieve en kwantitative GC/MS analyse (stap 3) (Liem, 1990)

Tijdens de gaschromatografische scheiding wordt een apolaire kolom gebruikt voor groepsbepalingen en specifieke analyses van hepta/octa-kongeneren. Er wordt een polaire kolom gebruikt voor de isomeer-specifieke analyse van tetra-, hexa- en hepta-kongeneren. De massaspektrometrische detektie vindt plaats door gebruik te maken van karakteristieke massa-clusters welke voortkomen uit

de natuurlijke isotoopverhouding tussen ³⁵Chloor en ³⁷Chloor van 3:1. De identificatie en kwantificering gebeurt m.b.v. ¹³C-gelabelde interne standaarden. Doordat deze stoffen worden toegevoegd aan het begin van de monsteropwerkingsprocedure wordt automatisch gecorrigeerd voor het verlies tijdens de opwerking. Van de 17 belangrijkste kongeneren (de 17 / 2,3,7,8- gesubstitueerde PCDD/F's) is een dergelijke standaard beschikbaar. Dat de nodige voorzichtigheid moet worden betracht bij het aannemen van de juistheid van de door de fabrikant opgegeven concentratie van deze standaarden is duidelijk geworden uit een ringonderzoek dat in de VS en Canada is uitgevoerd (Bradley et al., 1990).

Detektiegrenzen

Met de hierboven beschreven recente technieken kan een detektiegrens worden gehaald van enkele pg/g vet (ofwel ng/kg vet) voor biota en 1000 ng/kg droge stof voor bodem (Liem, 1990).

Groepsbepaling vs kongeneerspecifieke-bepaling

Uiteindelijk zijn twee typen bepalingen mogelijk. Via de groepsbepaling, een verouderde methode, wordt de totale concentratie bepaald per isomeer groep. Deze methode heeft als nadeel dat er één geschatte omrekeningsfactor voor de toxiciteit wordt gebruikt voor alle isomeren binnen een isomeergroep. Deze omrekeningsfactor is niet afgeleid van toxiciteitsexperimenten.

In de loop der tijd is het mogelijk geworden om alle 17 toxische kongeneren afzonderlijk te meten en er zijn betrouwbare standaarden voor deze kongeneren beschikbaar gekomen. De kongeneerspecifieke bepaling heeft daardoor sinds enkele jaren bij het beleidsondersteunend onderzoek de groepsanalyse vervangen. Bij deze methode worden de verschillende kongeneren geïdentificeerd via de retentietijd en via de isotoopverhoudingen van het aanwezige chloor. Hierbij worden 17 van de 210 kongeneren kwantitatief bepaald. Deze 17 kongeneren, de 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD/F's, zijn uitgekozen op basis van hun extreem hoge toxiciteit in vergelijking met de andere kongeneren en op basis van het feit dat juist deze kongeneren akkumuleren in dierlijk vetweefsel. Aan deze 17 toxische kongeneren (ook wel 'dirty seventeen' genoemd) zijn ToxiciteitsEquivalentiefactoren (TEF) toegekend waarmee de toxiciteit van iedere kongeneer ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD wordt uitgedrukt. Met behulp van deze TEF's kan de totale concentratie PCDD/F's in een monster worden uitgedrukt in ToxiciteitsEquivalenten (TEQ) van 2,3,7,8-TCDD. In de loop der jaren is er echter een wildgroei ontstaan in het gebruik van verschillende TEF-waarden. Op initiatief van de VS is daarom in 1988 gekomen tot een internationaal aanvaarde lijst van TEF-waarden. Nederland heeft bij het tot stand komen van deze zogenaamde I-TEF's een belangrijke rol gespeeld (werkgroep toxiciteitsequivalentiefactoren, 1988). De zogenaamde I-TEF's (zie tabel 1.3) worden nu in de meeste landen gehanteerd.

De gemeten concentraties van de 17 kongeneren worden vermenigvuldigd met de bijbehorende TEF om de concentratie uit te drukken in ToxiciteitsEquivalenten (TEQ) van 2,3,7,8-TCDD. Bij mengsels levert somming van deze produkten de totale toxiciteit uitgedrukt in TEQ. Het resultaat van de omrekening van de totale concentratie PCDD/F naar TEQ is sterk afhankelijk van het kongeneerpatroon, maar in het algemeen ligt de concentratie uitgedrukt in TEQ één à twee ordes van grootte lager dan de totale concentratie PCDD/F.

Uit Nederlands onderzoek naar de emissies van afvalverbrandingsinstallaties is gebleken dat er grote verschillen kunnen ontstaan tussen de resultaten van groepsanalyse en die van de kongeneerspecifieke bepaling (Sein et al., 1989).

Tabel 1.3 : Toxiciteitsequivalentiefactoren voor dioxines

Kongeneer	I-TEF
dioxines	
2,3,7,8 -TCDD	1
1,2,3,7,8 -PeCDD	0,5
1,2,3,4,7,8 -HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8 -HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9 -HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	0,01
OCDD	0,001
furanen	
2,3,7,8 -TCDF	0,1
1,2,3,7,8 -PeCDF	0,05
2,3,4,7,8 -PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8 -HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8 -HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 -HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8 -HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	0,01
OCDF	0,001

Bron : werkgroep toxiciteitsequivalenten, 1988

1.3 Transport en transformaties in het milieu

1.3.1 Transport in het milieu

De mobiliteit van organische microverontreinigingen in het milieu wordt bepaald door de fysisch chemische eigenschappen van de verbindingen en door de hydro- en/of aerodynamische processen in de verschillende milieukompartimenten. Algemene fysische/chemische eigenschappen van dioxines zijn :

- lipofiliteit (ofwel hydrofobiteit)
- slechte afbreekbaarheid
- relatief snelle fotolyse wanneer de verbinding bereikbaar is voor het zonlicht (Dulin et al., 1986; Podoll et al., 1986)

Voor 2,3,7,8-TCDD is in tabel 1.4 een lijstje opgenomen met fysisch-chemische eigenschappen.

Tabel 1.4 : Fysisch chemische eigenschappen van 2,3,7,8-TCDD

molekuulformule		C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂
molekuulmassa		321,9
gewichtsprocenten	C	44,7
	O	9,95
	H	1,25
	Cl	44,1
smeltpunt		302-305 °C
ontledingstemperatuur		>700 °C
oplosbaarheid (mg/l)		
o-dichlorbenzeen		1400
benzeen		570
chloroform		370
aceton		110
n-octanol		50
methanol		10
water		7,9 x 10 ⁻⁴ - 3,17 x 10 ⁻⁴
scheidingscoëfficiënt octanol/water (log)		6,15-7,28
dampdruk (mm Hg)		10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁷

Bron : Arthur et.al., 1989

Het transport door de verschillende milieukompartimenten en biota wordt hieronder beschreven.

OPPERVLAKTEWATER

De moleculaire diffusiesnelheid van 2,3,7,8-TCDD in water wordt door Podoll (1986) geschat op 5.1 x 10⁻⁶ cm²/s. In lucht werd deze snelheid door de dezelfde auteur geschat op 4.7 x 10⁻² cm²/s. Hieruit werd een halfwaardetijd, voor 2,3,7,8-TCDD in opgeloste vorm, voor verdamping uit meren en plassen afgeleid van 32 dagen en voor rivieren van 16 dagen . Adsorptie van 2,3,7,8-TCDD aan deeltjes zal de verdamping echter vertragen met een faktor 1/(1+Kp[S]). Hierbij staat Kp voor de evenwichtskonstante voor de adsorptie en S staat voor de massa van de beschikbare deeltjes. Doordat 2,3,7,8-TCDD sterk hydrofoob is zal het grootste gedeelte geadsorbeerd zijn aan zwevend slib en sediment waardoor de verdamping aanzienlijk zal worden vertraagd. Uiteindelijk zal een deel van de dioxines akkumulieren in het sediment en een ander deel in biota. Slechts een zeer klein deel zal in opgeloste vorm aanwezig zijn. De konklusie uit de bovenstaande beschouwing moet zijn dat verdamping van 2,3,7,8-TCDD uit het oppervlaktewater verwaarloosbaar is. Gezien de vergelijkbare fysische eigenschappen van hoger gechloreerde dioxines kan aangenomen worden dat deze konklusie ook voor deze verbindingen zal gelden.

BODEM

Met gebruik van de octanol/water scheidingscoëfficiënt (Kow) van ongeveer 3 x 10⁸ van Sarna et al. (1984) heeft Podoll (1986) geschat dat in een bodem met 1% organische stof (betrokken op het drooggewicht van de grond) en 30% water, 99,99% van het 2,3,7,8-TCDD in een evenwichtssituatie geadsorbeerd zou zijn aan bodemdeeltjes. Volgens de auteurs is de infiltratiesnelheid van 2,3,7,8-TCDD tijdens regenval zeer gering. De mobiliteit van 2,3,7,8-TCDD zal worden vergroot wanneer er andere organische oplosmiddelen in de bodem aanwezig zijn. Daarnaast kunnen plaatselijke bodemfactoren zoals breuken in bepaalde toplagen ervoor zorgen dat dioxines dieper in de bodem door kunnen dringen (van der Bolt, 1990). In droge grond zal 2,3,7,8-TCDD, wanneer het als pure vaste stof voorkomt, verdampen in verhouding tot zijn verzadigde dampspanning. Wanneer 2,3,7,8-TCDD geadsorbeerd is zal de dampspanning lager zijn. Op een diepte van enkele millimeters zal verdamping als verwijderingsproces uit de bodem al verwaarloosbaar zijn.

Door de zeer geringe oplosbaarheid, sterke hydrofobiteit en sterke adsorptie aan bodemdeeltjes is de mobiliteit van dioxines erg laag. Deze uitspraak wordt nog eens bevestigd door onderzoek in Seveso (di Domenico et al., 1982) en in Times Beach en New Jersey (Jackson et al., 1986). Bij het onderzoek in Times Beach bleek het organische stofgehalte van de bodem niet erg belangrijk te zijn voor de mobiliteit. Factoren die meer van belang bleken te zijn waren : de hoeveelheid elektrolyten in de bodem (negatieve invloed op de mobiliteit) en de hoeveelheid organochloorverontreinigingen (positieve invloed). Dit laatste lijkt logisch te verklaren door een concurrentiestrijd die plaats vindt voor adsorptie aan bodemdeeltjes waardoor er minder 'adsorptieplaatsen' beschikbaar zijn voor 2,3,7,8-TCDD. Daarnaast kunnen bepaalde organochloorverbindingen werken als een oplosmiddel voor 2,3,7,8-TCDD.

Gezien de sterke adsorptie van 2,3,7,8-TCDD aan bodemdeeltjes lijkt het onwaarschijnlijk dat planten via hun wortels 2,3,7,8-TCDD op zouden kunnen nemen uit de bodem. Tijdens onderzoek in Seveso werd 2,3,7,8-TCDD aangetroffen in alle planten die werden onderzocht inclusief fruit, nieuwe bladeren en twijgjes en bastmateriaal (Cocucci et al., 1979). Aangezien dit onderzoek ongeveer een jaar na het ongeluk werd verricht lijkt dit erop te wijzen dat het 2,3,7,8-TCDD toch vanuit de bodem is opgenomen. In een Duits onderzoek werd een correlatie gevonden tussen de gehalten van dioxines in de bodem en de gehalten in gewassen met een groot bladoppervlak zoals sla en klaver (Hagenmaier et al., 1990). In hetzelfde onderzoek werd geen eenduidig verband gevonden bij andere gewassen zoals aardappelen, tarwe en rammenas. De onderzoekers konkludeerden hieruit dat opname van dioxines niet via de wortels maar via bodemlucht en bodemdeeltjes plaatsvindt. Onderzoek met de enigszins verwante PCB's toonde aan dat geen transport in de plant (tomaat) plaatsvindt maar dat besmetting via de lucht optreedt (Puri et al., 1990). Dat de vegetatie een bron vormt van blootstelling van bijvoorbeeld koeien wordt veroorzaakt doordat dioxines bevattende deeltjes na depositie vanuit de lucht aan de vegetatie hechten en doordat dioxines via de lucht worden opgenomen door de vegetatie.

LUCHT

Van de emissies naar lucht is ongeveer 90% afkomstig van verbrandingsprocessen. Volgens de Leer en Verbeek (1990) is verdeling 'vrije dioxines : dioxines gebonden aan deeltjes' bij AVI's licht afhankelijk van het aantal chlooratomen in de dioxines. Na afkoeling van de verbrandingsgassen tot 45°C komt 90-95% van de lichte dioxines (4 chlooratomen) en 99% van de zware dioxines (7-8 chlooratomen) gebonden voor. Op wereldschaal lijkt transport via de lucht veruit de belangrijkste route voor de verspreiding van dioxines in het milieu (Czuczwa en Hites, 1985a en 1986). De verblijftijd in de atmosfeer is sterk afhankelijk van de aard van de deeltjes waaraan de dioxines geadsorbeerd zijn en de hoogte waarop de emissie plaats vindt. Voor deeltjes met een diameter van $<0,95 \mu\text{m}$ is de halfwaardetijd voor natte en droge depositie samen ongeveer 63 uur (van Jaarsveld et al., 1989). Voor deeltjes met een diameter die groter is dan $20 \mu\text{m}$ is de halfwaardetijd slechts 2 uur. De verblijftijd in de atmosfeer staat in direct verband met het transportbereik en dit bereik bedraagt voor de twee bovengenoemde categorieën deeltjes respectievelijk 1100 en 35 km.

BIOTA

De processen die xenobiotische stoffen ondergaan in levende organismen worden beschreven door de farmacokinetiek. De belangrijkste processen die hierbij een rol spelen zijn absorptie, distributie, uitscheiding en metabolisme (zie voor dit laatste paragraaf 1.3.2). De farmacokinetiek van de toxische dioxines is erg gekompliceerd van aard wegens een opmerkelijke combinatie van eigenschappen van deze stoffen (Olling et al., 1990) :

- zeer geringe wateroplosbaarheid en een zeer grote lipofiliteit (log octanol-water scheidingsconstante groter dan 6)
- grote affiniteit voor het Ah-receptor eiwit dat bij zoogdieren vooral in de lever voorkomt (dissociatieconstanten tussen 10^{-8} - 10^{-10})
- vermogen om de synthese van enzymen, door tussenkomst van de Ah-receptor, te stimuleren
- zeer grote bestendigheid tegen metabole omzetting

De verschillende processen binnen het organisme zullen hieronder afzonderlijk worden beschreven.

Absorptie

De belangrijkste inname-route van dioxines is de orale route (zie hoofdstuk 6). De absorptie van dioxines in het voedsel door de darmen varieert van 30% tot 70%. De mate van absorptie wordt voor een groot deel bepaald door de vorm waarin de dioxines worden toegediend. Zo is de absorptie uit ingenomen vliegias een faktor drie lager dan uit voedsel waarop dioxines door droogdampen zijn aangebracht (van den Berg et al., 1983). Er is ook een verschil in de absorptie van de verschillende kongeneren. In het algemeen worden hoger gechlloreerde dioxines slechter geabsorbeerd dan lager gechlloreerde.

Distributie

Transport door het organisme vindt plaats door middel van lipoproteinen in het bloed (Olling et al., 1990). Deze lipoproteinen gaan, na absorptie van dioxines in de darmen, niet via de poortader en de lever de centrale circulatie in maar via de lymfevaten. Uiteindelijk kunnen ze worden opgenomen in o.a. lever en vetweefsel.

Uitscheiding

Uitscheiding kan zowel direkt als na metabolisering plaatsvinden. Via urine kunnen alleen gemetaboliseerde dioxines het organisme verlaten. Het grootste gedeelte van de dioxines wordt via de faeces uitgescheiden (Derks 1990). Dit kan zowel direkt als na metabolisering via de gal gebeuren. Wanneer organismen lakteren is melksecretie verreweg de belangrijkste vorm van uitscheiding. Voor deze route hoeven dioxines niet gemetaboliseerd te worden omdat ze zeer goed oplosbaar zijn in het melkvet.

Verschillen in farmacokinetiek

De farmacokinetiek is echter sterk verschillend per diersoort en kongeneer. In het algemeen blijkt er een direkt logaritmisch verband te bestaan tussen lichaamsgewicht van dieren en de halfwaardetijd van dioxines. Er zijn echter uitzonderingen waaronder ook de koe. De reden voor deze afwijking is niet bekend. Voor uitscheiding via melksecretie worden geen grote verschillen verwacht tussen verschillende diersoorten (Derks, 1990). De halfwaardetijd van deze vorm van uitscheiding wordt voor het grootste deel bepaald door uniforme verdelingsprocessen binnen het organisme. Een andere bron van verschillen ligt in de verdeling van de verschillende kongeneren over verschillende organen.

1.3.2 Transformaties in het milieu

Dioxines kunnen in het milieu op verschillende manieren worden omgezet namelijk door:

- fotolyse
- micro-organismen
- hogere organismen

Fotolyse

De fotolyse-snelheid van dioxines in het milieu hangt sterk af van een aantal factoren.

- de mate waarin zonlicht de dioxines kan bereiken (afhankelijk van bijvoorbeeld de mate van adsorptie)
- de intensiteit van het zonlicht (afhankelijk van de breedtegraad en de tijd van het jaar)
- aanwezigheid van een proton-donor welke de vervanging van chloor door waterstof bevordert (Crosby en Wong, 1977)

Het gedeelte van de 2,3,7,8-TCDD dat niet is geadsorbeerd en in helder oppervlaktewater is opgelost nabij het wateroppervlak heeft, bij heldere hemel in de gematigde zones (40° NB) in de zomer een halfwaardetijd voor fotolyse van ongeveer één dag (Podoll et al. 1986). In de winter loopt dit op tot ongeveer 5 dagen. Adsorptie aan sediment verlaagt de fotolysesnelheid net als de verdampingssnelheid met een faktor $1/(1+K_p[S])$ (Podoll et al., 1986). Hierbij staat K_p voor de evenwichtskonstante voor de adsorptie en S voor de massa aan beschikbare deeltjes. De halfwaardetijden die door dezelfde auteurs gevonden zijn in water als oplosmiddel zijn ongeveer 20 maal hoger dan die zijn gevonden in hexaan. Een andere faktor die de fotolyse vertraagd is het feit dat oppervlaktewater meestal troebel is. Het grootste deel van de dioxines die aanwezig zijn in oppervlaktewater kan daardoor niet of nauwelijks gefotolyseerd worden.

Wanneer 2,3,7,8-TCDD wordt geëmitteerd naar de atmosfeer zal een gedeelte adsorberen aan aanwezige deeltjes en uiteindelijk via depositie weer terugkeren. Een ander deel zal in de gasfase onderworpen worden aan fotolyse. In de zomer bij heldere hemel werd in de gematigde zones (40° NB) de halfwaardetijd voor de fotolyse van dioxines in de gasfase bepaald op 58 minuten (Podoll et al., 1986). De fotolysesnelheid van geadsorbeerd 2,3,7,8-TCDD kan sterk verschillen van die van 2,3,7,8-TCDD in de gasfase maar kan nog steeds van belang zijn (Townsend, 1983). Het belang van fotolyse in de atmosfeer wordt nog versterkt door de suggestie dat ondanks de lage dampspanning vervluchtiging van dioxines vanaf het deeltjesoppervlak een belangrijk pad voor de verwijdering van dioxines uit de atmosfeer zou kunnen zijn (Freeman en Schroy 1984 ; Thibodeaux, 1985). In vergelijking met andere aromatische gechloreerde verbindingen zoals chloorbenzeen wordt 2,3,7,8-TCDD relatief snel gefotolyseerd. Bij chloorbenzeen werd een halfwaardetijd voor fotolyse berekend van 170 jaar (Dulin et al., 1986). De lage waarde voor 2,3,7,8-TCDD wordt veroorzaakt door de grote mate van overlap van het absorptie-spectrum van 2,3,7,8-TCDD met het spectrum van zonlicht.

In Seveso werd aan met dioxines verontreinigd grasland een protondonor toegevoegd teneinde de fotolyse te bevorderen. Dit resulteerde binnen 9 dagen in een afbraak van 80-90% (Wipf et al., 1980 ; Crosby, 1980). Volgens van der Bolt (1990) zullen voor zonlicht bereikbare dioxines in de Nederlandse situatie binnen afzienbare tijd door fotolyse worden afgebroken. In aanwezigheid van een protondonor stelt van der Bolt dat de dioxines binnen één groeiseizoen zullen zijn afgebroken. Andere auteurs schatten de halfwaardetijd van 2,3,7,8-TCDD in de bodem op 1-10 jaar (Norris, 1981; Connell en Miller, 1984; Tschirley, 1986)

De snelheid waarmee andere dioxines gefotolyseerd worden is afhankelijk van zowel de chloeringsgraad als het chloringspatroon. Zo lijkt er bij hoger gechloreerde dioxines een voorkeur te bestaan voor het verlies van chloor van de 2,3,7 en 8 posities (Buser et al., 1978). De fotolyse van dioxines die op de 2,3,7 en 8 plaats gesubstitueerd zijn zal daarom relatief snel verlopen.

Door fotolyse van 2,3,7,8-TCDD kan de verbinding op verschillende manieren worden afgebroken. Het is mogelijk dat er een C-Cl band wordt gebroken waarbij het produkt een minder gechloreerde dioxine is. Daarnaast kan ook een C-O band worden gebroken waardoor gechloreerde fenolen worden gevormd. Een aantal onderzoekers heeft bij fotolyse van 2,3,7,8-TCDD kleine hoeveelheden Tri- en Di- chloordibenzodioxines kunnen aantonen (Desideri, et al., 1979). Anderen konden geen produkten aantonen en veronderstelden dat de afbraak via een C-O breuk belangrijk zou kunnen zijn (Dulin et al., 1986).

De fotolyse van andere aromatisch gechloreerde verbindingen kan gechloreerde fenolen opleveren die in theorie weer kunnen reageren tot dioxines. De kans op een dergelijk proces is het grootst bij PCB's en bifenylethers (Dulin et al., 1986).

Afbraak door micro-organismen

De afbraak van de toxische dioxinekongeneren door micro-organismen in het milieu wordt door dezelfde factoren beïnvloed als de afbraak van pesticiden. Deze factoren bepalen in belangrijke mate de persistentie van een verbinding (Hill, 1978). Er is in de loop der jaren een groot aantal micro-organismen onderzocht op de mogelijkheid welke deze boden bij het schoonmaken van

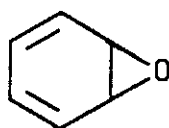
verontreinigde grond. Een aantal organismen bleek in laboratoriumomstandigheden in staat om 2,3,7,8-TCDD af te breken (Arthur, 1989) : *Trichoderma viride* (Matsumura, 1983); *Pseudomonas putida* (Matsumura, 1983); *Bacillus megaterium* (Quensen, 1983); *Nocardia* spp (Quensen, 1983); *Phanerochaete chrysosporium* (Bumpus, 1985).

Naast de onderzoeken die zijn verricht met zuivere culturen van de organismen is ook de mogelijkheid van afbraak in het milieu onderzocht. Uit dit type onderzoek is gebleken dat de mogelijkheid tot afbraak van 2,3,7,8-TCDD in een groot aantal verschillende bodemonsters zeer gering is (Kearney et al. 1972 ; Matsumura, 1983). Ook met een bodem uit Seveso, waarvan een zekere aanpassing aan de aanwezigheid van 2,3,7,8-TCDD werd verwacht, werden geen positieve resultaten bereikt (Camoni et al., 1982). Tot nu toe wijst het verrichte onderzoek erop dat micro-organismen die 2,3,7,8-TCDD zouden kunnen afbreken niet wijd verspreid zijn in de bodem. Zelfs na een lange tijd van aanwezigheid van 2,3,7,8-TCDD hadden organismen die 2,3,7,8-TCDD effectief konden afbreken zich nog niet voldoende ontwikkeld (Arthur, 1989).

Een reden voor de persistentie van 2,3,7,8-TCDD zou kunnen zijn dat de stof moeilijk de cel binnen kan dringen. 2,3,7,8-TCDD is apolair en extreem hydrofoob. Verder is 2,3,7,8-TCDD slecht oplosbaar in de meeste oplosmiddelen. Dit zou kunnen wijzen op slechte oplosbaarheid in de lipiden van de celmembranen zodat het binnendringen van de cel niet gemakkelijk kan verlopen. De goede resultaten van de afbraak met *Phanerochaete chrysosporium* zouden hierdoor verklaard kunnen worden. De afbraak door deze schimmel verloopt volgens de onderzoekers namelijk via een extra-cellulair enzymstelsel (Bumpus et al. 1985).

Hogere organismen

Een aantal kongeneren blijkt in hogere organismen slechts zeer langzaam gemetaboliseerd te worden. De snelheid van metabolisme is echter sterk afhankelijk van het substitutiepatroon. Een verklaring hiervoor kan gezocht worden in de manier waarop de algemene enzymsystemen xenobiotische stoffen trachten om te zetten. Een eerste omzetting door enzymen uit de Cytochroom P-450 familie vindt plaats in de vorm van een oxidatie met een areenoxide als tussenproduct (zie figuur 1.3).



Figuur 1.3 : een areenoxide als tussen product van de omzetting van een dioxine.

Deze omzetting verloopt echter pas vlot wanneer er tenminste één paar naburige ongesubstitueerde (in het geval van PCDD/F's chloorloze) koolstofatomen aanwezig zijn. Bij 2,3,7,8-gesubstitueerde dioxines wordt aan deze voorwaarde echter niet voldaan (Derks, 1990). Wanneer deze gedachtegang verder wordt gevolgd is een logisch gevolg dat minder gesubstitueerde kongeneren sneller worden omgezet dan meer gesubstitueerde. Uitzonderingen op deze algemene regels zijn 2,3,7,8-TCDF en 1,2,3,7,8-PeCDF. Deze kongeneren worden waarschijnlijk via een ander P450-enzym afgebroken (Olling et al., 1990).

1.4 Humane Toxikologie

1.4.1 Akute toxiciteit

Over de toxiciteit en carcinogeniteit van dioxines lopen de meningen sterk uiteen. Vooral het gemis aan gegevens over toxiciteit bij de mens vormt hierbij een probleem. De enige gegevens bij mensen zijn afkomstig van gevallen waarin accidentele blootstelling heeft plaatsgevonden maar ook hieruit is nog onvoldoende informatie verkregen.

Bij dierproeven is gebleken dat 2,3,7,8-TCDD de meest giftige stof is die ooit door mensen is gesynthetiseerd. Alleen in de natuur gevormde verbindingen zoals het tetanus- en het difterie-toxine zijn giftiger. De grootte van de akute toxiciteit bij mensen is niet bekend. De gevoeligheid voor 2,3,7,8-TCDD is sterk afhankelijk van de diersoort en sexe (Esposito et.al, 1980) zoals te zien is in tabel 1.5. Opvallend bij de dierproeven is dat sterfte pas geruime tijd na toediening plaatsvindt.

Tabel 1.5 : 2,3,7,8-TCDD LD₅₀ voor verschillende diersoorten

Soort	Sexe	LD ₅₀ (µg/kg lichaamsgewicht)
Cavia	mannelijk	0,6-2,1
	vrouwelijk	3
Rat	mannelijk	22
	vrouwelijk	45-190
	gemixed	100
Muis	mannelijk	114
Hamster	mannelijk	1000-5000
Konijn	gemixed	115
Hond	gemixed	300-3000
Rhesus aap	vrouwelijk	70

Bron : Lipsky, 1989; * WHO, 1989

Mede door dit bij proefdieren gevonden verschil in gevoeligheid is extrapolatie van proefdier naar mens problematisch. Bij incidenten zoals bij Seveso (Italië) zijn verschillende schadelijke effecten van akute blootstelling bij mensen bekend geworden waarvan chlooracné de bekendste is (Mocarelli et al., 1991). In sommige gevallen werden lichte leverafwijkingen geconstateerd.

Om een idee te krijgen van de verschillen in toxiciteit van de verschillende kongeneren is tabel 1.6 opgenomen waarin de lethale doses zijn vermeld samen met relatieve dosis die nodig is voor eenzelfde mate van inductie van het ArylHydrocarbon Hydroxylase (AHH) enzym (zie ook 1.4.4).

Tabel 1.7 : Biologische aktiviteit en akute toxiciteit van PCDD-kongeneren

Kongeneer	Ah-induktie t.o.v. 2,3,7,8-TCDD (in vitro)	LD ₅₀ voor vertebraten (µg/kg lichaamsgewicht)
2,3,7,8-TCDD	1	0,6-5.000
1,2,3,7,8-PeCDD	15	3-338
1,2,3,4,7,8-HxCDD	21	70-800
1,2,3,6,7,8-HxCDD	85	70-1.300
1,2,3,7,8,9-HxCDD	130	60-1.400
1,3,7,8-TCDD	240	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	370	600
1,2,3,8-TCDD	1.700	
2,3,7-TrCDD	3.000	30.000
1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	10.000	
1,2,3,4-TCDD	33.000	1.000.000
2,8-DCDD	33.000	300.000
2,7-DCDD	33.000	2.000.000
OCDD	53.000	1.000.000
1,2,3,6,7-PeCDD	220.000	
1,2,4,7,8-PeCDD	330.000	1.000-5.000

Bron : Lipsky, 1989

1.4.2 Chronische toxiciteit

Bij het toedienen van sublethale doses aan proefdieren is het meest opvallende effect de afname van het lichaamsgewicht die niet veroorzaakt wordt door een verminderde voedselopname. Bij vogels is juist een gewichtstoename gekonstateerd door oedeemvorming. Andere waargenomen effecten bij blootstelling aan 2,3,7,8-TCDD zijn : accumulatie, chlooracné (op onbehaarde huid), toename van het levergewicht, induktie leverenzymen en afname van het thymusgewicht. Verder is 2,3,7,8-TCDD een teratogene stof bij proefdieren. Meer recent onderzoek doet vermoeden dat 2,3,7,8-TCDD de regulatie van steroïd- en schildklierhormonen en vitaminen beïnvloedt. Voor zover onderzocht zijn bij de andere kongeneren en ook bij drie vlakke PCB's soortgelijke effecten gevonden.

Het belangrijkste chronische effect wat tot nu toe bij mensen is gevonden is (net als het belangrijkste akute effect) chlooracné. Andere waargenomen effecten zijn : gewichtsverlies, slapeloosheid, spierpijn, verhoogde vermoeidheid, irritaties, gevoelige en vergrote lever, verlaagd libido en verhoogde totale lipide inhoud van het serum. Een epidemiologisch onderzoek naar chronische effecten in Missouri waar 2,3,7,8-TCDD al sinds 1971 aanwezig is, heeft niet kunnen aantonen dat chronische blootstelling van mensen aan 2,3,7,8-TCDD onaanvaardbare risico's met zich meebracht (Stehr et al., 1986). De onderzoekers hebben echter wel aangedrongen op nader chronisch onderzoek. Een vergelijkbare studie in Seveso kon slechts lichte en tijdelijke effecten aantonen op het serum gamma-glutamyltransferase en alanine aminotransferase activiteit. In dit onderzoek bleken mannelijke proefpersonen gevoeliger te zijn dan vrouwelijke (Mocarelli et al., 1986). Bij een later onderzoek van dezelfde auteur werd gevonden dat chlooracné bij een lagere

blootstelling bij kinderen wordt gevonden dan bij volwassenen (Mocarelli et al., 1991).

1.4.3 Mutageniteit, carcinogeniteit en teratogeniteit

Bij knaagdieren is 2,3,7,8-TCDD in concentraties waarbij ook andere effecten werden waargenomen carcinogeen (Kociba, et.al., 1978). De doses waaraan mensen gebruikelijk worden blootgesteld zijn echter aanzienlijk lager.

Na epidemiologisch onderzoek bij arbeiders bij BASF is een verband gerapporteerd tussen het voorkomen van tumoren en de blootstelling aan 2,3,7,8-TCDD (Rohleder, 1989 ; NIOSH, 1984). In een ander onderzoek bij BASF (Zober et al., 1990) werd geen sterk verband gevonden. In andere vergelijkbare onderzoeken (o.a. Ott et al., 1987; Stehr et al., 1986; Mocarelli et al., 1986; Mocarelli et al. 1991) werd ook geen verband gevonden tussen blootstelling aan dioxines en het voorkomen van tumoren.

Recentelijk is een zeer omvangrijke studie afgerond door het NIOSH (Fingerhut et.al. 1991). In bijna 13 jaar zijn de sterfteregisters van 5172 werknemers onderzocht. De werknemers waren tussen 1942 en 1984 aan dioxines blootgesteld (via o.a. de produktie van chloorfenolen) en afkomstig van 12 verschillende bedrijven. Eén van de konklusies uit dit onderzoek was dat gemiddeld over de gehele groep het risico op sterfte door kanker met 15% was verhoogd. Wanneer de groep echter gesplitst wordt in een groep met hoge (langer dan 1 jaar) blootstelling en een groep met een lage blootstelling (korter dan 1 jaar) dan worden de resultaten nog duidelijker. Voor de groep met lage blootstelling is het risico op sterfte door kanker niet aantoonbaar hoger dan het landelijk gemiddelde maar voor de groep met hoge blootstelling is het risico met 50% verhoogd (Roberts, 1991). Een direkt verband tussen het sterftecijfer en een mogelijke blootstelling aan dioxines is echter moeilijk vast te stellen aangezien de blootstelling aan dioxines niet via analyse is vastgesteld. Een faktor die het resultaat van deze studie beïnvloed zou kunnen hebben is de blootstelling van de werknemers aan andere stoffen zoals bijvoorbeeld chloorfenolen. Het resultaat van dit onderzoek wijst echter wel in de richting dat dioxines bij een hoog blootstellingsnivo carcinogeen zijn voor de mens.

Bij intoxicatie met 2,3,7,8-TCDD is geen mutagene activiteit waargenomen. De stof wordt daarom geclassificeerd als promotor en niet als initiator van kanker. 2,3,7,8-TCDD veroorzaakt in zeer lage concentraties al enzyminductie van het P450-I-systeem in de levermicrosomen (Nebert, 1989) . Tussen dit effect op leverenzymen en de promotor activiteit wordt een verband verondersteld. Verder heeft 2,3,7,8-TCDD zeer duidelijke effecten op het immuunsysteem.

Bij concentraties waarbij geen andere toxische effecten werden waargenomen bleken verschillende PCDD/F kongeneren additief teratogeen te zijn (Birnbaum et al., 1987). Bij Rhesus-apeen werd een verband gevonden tussen de concentratie van 2,3,7,8-TCDD in het lichaamsvet en de effectiviteit van reproductie (Bowman et al., 1983). Van teratogene effecten bij mensen als gevolg van blootstelling aan dioxines werd veelvuldig melding gemaakt (met name vanuit Vietnam). Geen van deze studies kon echter de toets der kritiek doorstaan (van Zorge, 1991).

1.4.4 Het werkingsmechanisme

Over het mechanisme van de toxiciteit blijft nog altijd veel onduidelijkheid bestaan ondanks het vele onderzoek dat op dit gebied is verricht. Er zijn wel een aantal hypothesen ontwikkeld. De effecten van de 'dirty seventeen' dioxines zijn kwalitatief vergelijkbaar en alleen kwantitatief verschillend. Hieruit zou een vergelijkbaar werkingsmechanisme kunnen worden verondersteld. Een aantal vlakke PCB kongeneren met een vergelijkbare structuur zijn toxikologisch verwant aan 2,3,7,8-TCDD. Voor deze verbindingen zijn al TEF waarden voorgesteld. De drie ontwikkelde hypothesen zijn (Theelen, 1990):

- mechanisme van de Arylhydrocarbon (Ah)-receptor binding van 2,3,7,8-TCDD aan bepaalde specifieke receptoren in de cytosol waarna de kern wordt binnengegaan waar een aantal enzymen worden geïnduceerd (Esposito et al. 1980 ; Safe, 1990)
- model van Vitamine A-deficiëntie (Brouwer et al., 1989)
- model van 2,3,7,8-TCDD als agonist van het schildklierhormoon (Brouwer et al., 1989)

Uit onderzoek naar de verdeling van 2,3,7,8-TCDD over de verschillende organen blijkt dat de grootste concentratie zich meestal in de lever bevindt (Esposito et al., 1980). Afhankelijk van de soort en het doelorgaan is er een aantal enzymen die geïnduceerd kunnen worden.

In oktober 1990 werd in Banbury Conference Center consensus bereikt over het mechanisme (Theelen, 1990). Hierbij werd gepostuleerd dat de effecten beginnen bij de binding van 2,3,7,8-TCDD aan de Ah-receptor. Deze binding is de start van de DNA-regulerende activiteit. Hierna volgen alle andere effecten in biologische keten. Wanneer wordt aangenomen dat de effecten van 2,3,7,8-TCDD via dit mechanisme tot stand komen, en hiervoor zijn tot op moleculair nivo aanwijzingen gevonden, bestaat er een toxikologische drempelwaarde voor de effecten zodat er een 'no effect level' zal bestaan (Roberts, 1991).

1.5 Ecotoxiciteit

Ook in het ecosysteem zijn toxische effecten van dioxines bekend. Er zijn verschillende effecten waargenomen bij zeehonden die, onder andere met PCB's gecontamineerde vis consumeren (Brouwer et al., 1989) :

- vitamine A deficiëntie
- verhoogd gehalte schildklierhormonen
- inductie van specifieke leverenzymen

Specifiek voor dioxines en planaire PCB's is een zeer sterke verhoging van de activiteit van het EROD (Ethoxyresorufine-o-deëthylase) enzym.

Vooraf toppredatoren zoals aalscholvers, zeehonden enz. die bovenaan een voedselketen staan worden blootgesteld aan relatief grote hoeveelheden dioxines. Effecten van de totale contaminatie in een bepaald aquatisch milieu op het succes van de ontwikkeling van broedkoloniën worden zeker niet uitgesloten (Craane et al., 1989). Recent onderzoek toont echter aan dat voor de mono en ortho gesubstitueerde PCB's (PCB's met een dioxine-achtige werking) veel belangrijker zijn voor de 'dioxine-effecten' bij aalscholvers dan de dioxines zelf (van den Berg, 1991).

1.6 Nederlandse normen advieswaarden en richtlijnen

De enige wettelijk vastgelegde Nederlandse norm voor dioxines is de Warenwet norm voor melk (6 pg TEQ/g melkvet). Verder is er in Nederland en daarbuiten een aantal waarden voorgesteld als signaalwaarden. Een overzicht van signaalwaarden welke op dit moment in verschillende landen worden gehanteerd wordt gegeven in tabel 1.8.

Tabel 1.8 : Overzicht van normen en (voorgestelde) signaalwaarden voor dioxines

MEDIUM	WAARDE	LAND	STATUS
Vis (eetbaar gedeelte)	20 pg/g	Canada	richtlijn
	25-50 pg/g (beperking)	USA	richtlijn
	< 20 pg/g (onbeperkt)	USA	richtlijn
Water	10 pg/l	Canada	-
	0,01 pg/l	USA	wettelijk vastgelegd
Bodem (woongebied) (waterbodem) (veeteelt)	1000 ng/kg	USA (Mo)	-
	1000 ng/kg	Nederland	voorgestelde signaalwaarde (VROM)
	100 ng/kg	Nederland	voorgestelde signaalwaarde (VROM)
	10 ng/kg	Nederland	voorgestelde signaalwaarde (VROM)
	ca. 9 ng/kg	Duitsland	-
Melk	6 pg/g vet	Nederland	vastgelegd in de Warenwet
Emissie AVI's	0,1 ng/m ³	Nederland	Richtlijn Verbranden '89
	„	Oostenrijk	wettelijk vastgelegd
	„	Duitsland	voorstel

Bron : Van Zorge, 1990

De Warenwet schrijft voor dat in een voedingsmiddel geen vreemde stoffen mogen voorkomen in hoeveelheden die schadelijk kunnen zijn voor de volksgezondheid. Een manier om te komen tot normen in voedingsmiddelen loopt dan via de Tolerable Daily Intake (TDI) ofwel de maximaal aanvaardbare hoeveelheid welke een mens dagelijks gedurende zijn hele leven oraal mag innemen zonder dat er schadelijke effecten zullen optreden.

De TDI is in 1982 door het RIVM gesteld op 4 pg 2,3,7,8-TCDD per dag per kg lichaamsgewicht. De TDI was gebaseerd op een chronische toxiciteitsstudie uitgevoerd door 'Dow Chemical' bij ratten (Kociba et al., 1978). Het 'No Effect Level' (NEL) van 2,3,7,8-TCDD werd in dit onderzoek bepaald op 1 ng per kg per dag. Het is gebruikelijk om de NEL te extrapoleren naar een TDI voor mensen via een veiligheidsfactor van 100. Deze Veiligheidsfactor is samengesteld uit een factor van 10 voor het verschil in gevoeligheid tussen het proefdier en de mens en een factor 10 ter bescherming van de gevoelige subgroepen in de bevolking. Bij het onderzoek werd echter een marginaal effect gekonstateerd bij de proefdieren en de gebruikte NEL was dus eigenlijk een 'Marginal Effect Level'. Om deze reden werd in Nederland gekozen voor een veiligheidsfactor van 250 in plaats van 100. In Nederland wordt sinds 1985 het TEF-koncept (zie ook 1.2.2) toegepast waarbij de toxiciteit van een aantal andere dioxines (vanaf 1987 de 'dirty seventeen') via een TEF aan de toxiciteit van 2,3,7,8-TCDD wordt gerelateerd. Met de invoering van het TEF-koncept werd de TDI in Nederland 4 pg TEQ per dag per kg lichaamsgewicht. In deze benadering wordt er vanuit gegaan dat de toxische effecten van de verschillende kongeneren additief zijn en dat de TEQ's dus bij elkaar kunnen worden opgeteld. Deze aanname is onderbouwd met zowel Zwitsers, Amerikaans en Nederlands onderzoek (Zorge et al., 1989).

Ter vergelijking : de Amerikaanse TDI bedraagt 6 fg TEQ/kg/dag. Deze TDI was bijna 700 maal lager dan de Nederlandse TDI. Het verschil is zo groot omdat het US-EPA uitgaat van de mogelijke initiator-aktiviteit van dioxines. De TDI wordt dan bepaald via een extrapolatie van dierproeven naar een aanvaardbaar geachte toename van het aantal kankergevallen met één per miljoen mensen, bij een gemiddelde levensduur van 70 jaar (Lipsky, 1989). In 1988 is het EPA echter gekomen met een voorstel voor een hogere TDI die meer in de richting lag van de door andere landen gehanteerde TDI's namelijk 0,1 pg/kg per dag (Zorge, 1990).

In december 1990 is op initiatief van Nederland door de WHO/Europa een bijeenkomst georganiseerd (RIVM) waarbij het doel was om tot een consensus te komen over een 'guideline' voor 2,3,7,8-TCDD. Op grond van kinetische verschillen tussen de mens en de rat en verschillen in levensduur werd voor de mens een NEL voor levenslange blootstelling gepostuleerd van 100 pg/kg

per dag. Wanneer gewerkt wordt met een veiligheidsfactor van 10 die de onzekerheden moet weergeven in de effecten voor de reproductie bij de menselijke bevolking wordt de guideline : 10 pg 2,3,7,8-TCDD/kg per dag. Deze advieswaarde is in juli 1991 op advies van het RIVM in ons land overgenomen als nieuwe TDI.

Ten slotte is er in Nederland een Richtlijn Verbranden (RV 1989) waarin een grens wordt gesteld voor de concentratie van dioxines in de rookgassen van AfvalVerbrandingsInstallaties (AVI's). Deze Richtlijn is gesteld op 0.1 ng TEQ/Nm³ rookgas. De Richtlijn geldt direct voor nieuwe installaties en per 30-11-'93 voor bestaande installaties.

1.7 Konklusies

Monstername en analyse

Bij het kwantitatief bepalen van dioxines in milieumonsters is de strategie cq. methode die wordt toegepast bij zowel monstername als analyse van groot belang voor de uiteindelijke bruikbaarheid van de resultaten. De afgelopen tien jaar zijn betrouwbare standaardmethoden ontwikkeld. De verschillen in de analyseresultaten van verschillende laboratoria zijn zelfs voor monsters met een zeer laag gehalte aan dioxines (koemelk 4 pg TEQ/g vet) teruggebracht tot minder dan 15%. De detectiegrens voor de afzonderlijke kongeneren ligt tussen enkele ng/kg en 1000 ng/kg afhankelijk van het type monster. De concentratie van een mengsel dioxines in een monster kan met internationaal aanvaarde toxiciteitsequivalentiefactoren worden uitgedrukt in equivalenten 2,3,7,8-TCDD.

Transport in het milieu

Met betrekking tot het transport van dioxines in het milieu kunnen de volgende konklusies worden geformuleerd:

1. Verspreiding van dioxines vindt voornamelijk plaats via de lucht.
2. Wanneer dioxines in het oppervlaktewater terecht komen zal het grootste gedeelte adsorberen aan sediment.
3. Verdamping van dioxines uit het oppervlaktewater is verwaarloosbaar.
4. De mobiliteit van dioxines in de bodem is zo gering dat het grootste deel in de bovenste centimeters van de bodem zal blijven. Slecht een zeer klein gedeelte zal verdampen of opgenomen worden door de vegetatie.
5. Het gedrag van dioxines binnen biota kan sterk verschillen per kongeneer en per organisme.
6. In de darmen wordt 30%-70% van de in het voedsel aanwezige dioxines opgenomen.
7. Via lipoproteïnen kunnen dioxines worden opgenomen in de lever en in vetweefsel.
8. De faeces is de belangrijkste route voor de uitscheiding van dioxines bij niet lakterende organismen. Bij lakterende zoogdieren is de melksecretie echter verreweg weg de belangrijkste route van uitscheiding.

Transformaties in het milieu

De zeventien toxische dioxines blijken in het milieu slecht te worden afgebroken doordat :

1. ze meestal in een zodanige vorm voorkomen dat fotolyse onmogelijk is;
2. micro-organismen in een natuurlijke omgeving slechts in zeer geringe mate in staat blijken om dioxines af te breken;
3. ze betrekkelijk tot zeer resistent zijn voor de gebruikelijke enzymatische afbraak.

Over de halfwaardetijd voor dioxines in de bodem bestaat nog geen consensus. Een groot aantal bodemeigenschappen kan invloed uitoefenen op de afbraak van organische microverontreinigingen. Er zijn veel metingen verricht (vooral bij Seveso) om de halfwaardetijd in de bodem te kunnen bepalen. In de literatuur worden halfwaardetijden genoemd tussen 1 en 10 jaar (Arthur, 1989). Als alle metingen worden verzameld blijkt een extrapolatie naar een halfwaardetijd echter een zeer discutabele zaak (v.d. Berg, 1990).

Humane toxicologie

Over de acute toxiciteit van dioxines bij mensen lopen de meningen uiteen. Bij bepaalde proefdieren (met name de cavia) is 2,3,7,8-TCDD extreem toxisch : LD₅₀ tot 0,6 µg/kg lichaamsgewicht. Effecten die bij proefdieren gevonden zijn bij acute blootstelling komen overeen met die worden gevonden bij chronische blootstelling. Gevonden zijn onder anderen : chlooracné, toename levergewicht, inductie leverenzymen en een afname van het thymusgewicht. Bij mensen zijn slechts geringe effecten van zowel acute als chronische blootstelling gevonden. In dierproeven is 2,3,7,8-TCDD sterk carcinogeen gebleken maar er is geen mutagene activiteit van 2,3,7,8-TCDD waargenomen waardoor de stof niet als initiator maar als promotor wordt gekarakteriseerd. De resultaten van een onderzoek naar mogelijke carcinogeniteit van 2,3,7,8-TCDD bij werknemers die mogelijk zijn blootgesteld aan deze stof wijzen in de richting dat 2,3,7,8-TCDD bij een relatief hoge blootstelling carcinogeen is voor de mens.

Ecotoxiciteit

Er zijn aanwijzingen dat dioxines, samen met andere organochloorverontreinigingen, negatieve effecten hebben op de effectiviteit van voortplanting van met name toppredatoren zoals aalscholvers. Er is echter behoefte aan meer onderzoek op dit gebied.

Nederlandse normen advieswaarden en richtlijnen

In Nederland is één norm wettelijk vastgelegd en dat is de Warenwetnorm voor koemelk (6 pg/g melkvet). Verder zijn er voorgestelde signaalwaarden geformuleerd verschillende typen bodem(gebruik) :

Woongebied	: 1000 ng/kg
Waterbodem	: 100 ng/kg
Veeteelt	: 10 ng/kg

Door de WHO/EURO is recent een aanbeveling gedaan voor een nieuwe TDI van 10 pg 2,3,7,8-TCDD/kg per dag. Deze TDI wordt door het RIVM onderschreven waarbij is aanbevolen deze te interpreteren als 10 pg TEQ/kg per dag.

Als laatste is in de Richtlijn Verbranden 1989, die de emissie van AVI's reguleert, een grenswaarde gesteld van 0,1 ng TEQ/Nm³ rookgas.

HOOFDSTUK 2

BRONNEN EN EMISSIES VAN DIOXINES IN NEDERLAND

De enige bekende natuurlijke bronnen van dioxines zijn verbrandingsprocessen zoals bosbranden en dergelijke. De emissie van deze natuurlijke bronnen is relatief zeer klein. Onderzoek aan sediment uit meren in Noord-Amerika en Zwitserland heeft uitgewezen dat de gehalten van dioxines eenzelfde patroon in de tijd vertonen als de produktie van chlooraromaten (Czuczwa en Hites, 1985b en 1986). In ingevroren eskimo's van honderden jaren oud (Tong et al., 1990) en in de gekonserveerde lichamen van Chileense indianen (Ligon et al., 1990) zijn nauwelijks aantoonbare concentraties van dioxines aangetroffen. Deze metingen leiden tot de konklusies dat het dioxineprobleem een probleem is van onze hedendaagse maatschappij en dat de bijdrage van natuurlijke bronnen verwaarloosd kan worden.

Met betrekking tot de emissies van afvalverbrandingsinstallatie's zijn er de laatste tijd veel meetgegevens beschikbaar gekomen. Meetgegevens met betrekking tot de emissies van andere mogelijke dioxinebronnen zijn schaars. Recentelijk is door het RIVM in samenwerking met TNO een omvangrijke inventarisatie gemaakt van alle mogelijke dioxinebronnen in Nederland (Bremmer en Hesselink, 1991). Daaraan werd door het RIVM een schatting gekoppeld van de omvang van de bijbehorende emissies (Bremmer, 1991). De gegevens uit dit hoofdstuk zijn grotendeels afkomstig uit het tweede rapport getiteld "Bronnen van dioxines in Nederland". In dit hoofdstuk wordt net als in het RIVM-rapport gekozen voor 1989 als referentiejaar.

Zowel PCDD's als PCDF's worden niet kommercieel geproduceerd en hebben ook geen toepassingen. Toch kunnen ze bij een aantal processen als ongewenst bijproduct worden gevormd :

1. bij verbrandingsprocessen waarbij zowel chloor als een koolstofbron aanwezig zijn; een aantal metaalverbindingen (met name koper en misschien ook ijzer) treedt hierbij op als katalysator. De dioxines worden gedeeltelijk geëmitteerd naar de lucht en gedeeltelijk gebonden aan verbrandingsresten;
2. bij processen waarbij precursors, of verbindingen waaruit precursors kunnen worden gevormd, in aanwezigheid van chloor worden verhit tot boven de 150 °C. Dit gebeurt bijvoorbeeld bij produktie- en verwerkingsprocessen of gebruik van chloorfenolen, chloorbenzenen, HCH, PCB's maar ook bij de oxychlorering van etheen (een proces dat voorafgaat aan de produktie van PVC). Hierbij kunnen de dioxines naar water of lucht geëmitteerd worden of in het afval terecht komen;
3. bij sinterprocessen, bij het smelten/gieten en bij het terugwinnen van metalen in aanwezigheid van organisch materiaal en een chloorbron, bijvoorbeeld PVC, een metaalbewerkingsvloeistof of chloorgas (magnesium produktie);
4. bij processen waarbij actief chloor wordt gebruikt voor bleking van cellulose grondstoffen zoals papier, karton, en produkten hiervan (de emissie van dioxines uit gebleekte cellulose produkten naar lucht is zeer onwaarschijnlijk);
5. bij processen waarbij chloor wordt gebruikt voor desinfektie van drinkwater, zwembadwater en het effluent van RWZI's. Vorming van dioxines via deze route staat nog ter discussie.

In de volgende paragrafen wordt op deze processen nader ingegaan.

Voorwaarden voor de vorming van dioxines

Bij de eerste drie categorieën zijn er vier belangrijke proces-omstandigheden welke de vorming van PCDD/F's toelaten :

- temperatuur tussen 200 en 800 °C (ideale gebied tussen 200 en 400 °C)
- aanwezigheid van chloor
- aanwezigheid van organisch (vooral aromatisch) materiaal
- aanwezigheid van zuurstof (in uitgangsmateriaal of omgeving).

In principe zijn alle productieprocessen waarbij chloor en een koolstofbron in combinatie bij een temperatuur boven de 200 °C worden gebruikt potentiële dioxinebronnen.

2.1 Verbrandingsprocessen

Dat verbrandingsprocessen belangrijk zijn bij de verspreiding van dioxines over grotere afstanden wordt geopperd door Czuczwa en Hites (1984, 1985a, 1986). Volgens deze onderzoekers is verbranding gevolgd door transport over grote afstanden via de lucht één van de belangrijkste mondiale bronnen van dioxines in het milieu. Deze konklusie wordt ondersteund door het feit dat dioxines over de gehele wereld in biota worden aangetroffen en door de gevonden fysisch/chemische eigenschappen van deze groep verbindingen.

2.1.1 Huishoudelijk afval

De emissie van dioxines door afvalverbrandingsinstallaties (AVI's) staat de laatste tijd erg in de belangstelling. Het RIVM en TNO hebben de afgelopen jaren een groot aantal metingen verricht bij Nederlandse AVI's.

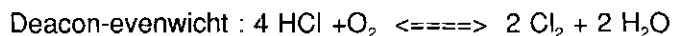
Onderzoek in de BRD (Obermeier et al., 1990) heeft uitgewezen dat de totale hoeveelheid dioxines in het aangevoerde afval ongeveer in balans is met de emissie terwijl er wel een grote verschuiving optreedt in de kongeneer-verdeling. Metingen van RIVM en TNO wijzen uit dat de hoeveelheid dioxines net na de verbrandingshaard aanzienlijk minder is dan die in het afgas (Sein et al., 1989). Dit betekent dus dat het grootste deel van de oorspronkelijke dioxines wordt vernietigd tijdens het verbrandingsproces, terwijl de geëmitteerde dioxines vooral gevormd worden tijdens het afkoelingsproces van de verbrandingsgassen (Vogg et al., 1986). Voor de vorming zijn in de literatuur verschillende mechanismen voorgesteld. Eén mogelijk vormingsmechanisme is dat uit precursors zoals chloorfenolen, PCB's en chloorbenzenen (Born et al., 1991). In 1986/87 is een onderzoek verricht door het RIVM naar het voorkomen van deze verbindingen in het huishoudelijk afval (Janssens et al., 1988). De resultaten van deze studie zijn weergegeven in tabel 2.1.

Tabel 2.1 : Frakties van mogelijke PCDD/F's precursors in huishoudelijk afval in Nederland.

VERBINDING(EN)	FRAKTIE (µg/kg)	VERBRANDING (kg/j)
Hexachloorbenzeen (HCB)	1.5	3.2 - 4.2
Pentachloorfenol (PCP)	592	1243 - 1658
Σ PCB's	43	90 - 120
Σ Chloorfenolen	614	1289 - 1719
Σ Chloorfenolen (minusPCP)	22	46 - 62

Bron : Janssens et al., 1988

De laatste kolom werd berekend uitgaande van de hoeveelheid huishoudelijk afval die in 1989 werd verbrand namelijk $3,1 \times 10^6$ ton (Bremmer, 1991). Het belangrijkste vormingsmechanisme lijkt echter de 'de novo' synthese uit chemisch minder vergelijkbare precursors en een chloorbron te zijn (Vogg et al., 1986). Hierbij zou het op het vlieggas aanwezige tweewaardige koper als belangrijkste katalysator dienen voor het zogenaamde Deacon-evenwicht waarbij chloor uit zoutzuur wordt gevormd. In de literatuur zijn echter ook aanwijzingen gevonden van een mogelijke katalytische werking van ijzer (Hoffman et al., 1990)



Het gevormde chloor kan reageren met resten organisch materiaal welke ontstaan als gevolg van onvolledige verbranding. Dioxines zijn mogelijke producten van een dergelijke reactie.

In de literatuur wordt tot nu toe aangenomen dat het grootste deel van de gevormde dioxines direct na de verbranding adsorbeert aan de aanwezige deeltjes (de Leer en Verbeek, 1990). Het gedeelte dat zich in de gasfase bevindt zal zonder speciale rookgasreiniging direct worden geëmitteerd. Een groot gedeelte van de deeltjes wordt afgevangen met filters. Gemiddeld zal ongeveer 62% van de gevormde dioxines in het E-filter terecht komen, bijna 35% geëmitteerd worden uit de schoorsteen en minder dan 3% met de slakken worden afgevoerd. De mate waarin dioxines gevormd worden kan een faktor 5 tot 10 verschillen per installatie. De uiteindelijke mate van dioxinevorming wordt voor een belangrijk deel bepaald door de procescondities. Voor het bepalen van de daadwerkelijke emissies zijn specifieke meetgegevens nodig voor de betreffende installatie (zie tabel 2.2).

Er zijn tegenstrijdige berichten over de invloed van de hoeveelheid PVC in de afvalstroom op de vorming van dioxines. Zowel bij de verbranding van puur PVC als bij branden waarbij PVC aanwezig is worden dioxines gevormd (Theisen et al. 1989). De discussie spitst zich toe op de vraag of bij een grote overmaat aan zoutzuur de dioxinevorming nog afhankelijk is van de zoutzuur concentratie. Bij het RIVM/TNO verbrandingsonderzoek (Sein et al., 1989) lopen de overmaten bij de verschillende ovens uiteen van 170.000 tot 1.400.000. Het ligt niet voor de hand om bij dergelijke overmaten nog een grote invloed van de zoutzuur concentratie op de dioxinevorming te verwachten.

In het RIVM/TNO onderzoek werd bij een tweetal procescondities in één oven toch zowel een verhoogde chloorfenol- en chloorbenzeenemissie als een verhoogde dioxine-emissie gevonden (Sein et al., 1989). Andere auteurs (Visalli, 1987; Sierig, 1987) vinden geen significant verband tussen een verhoogde zoutzuur concentratie en de dioxine-emissie. Beide auteurs vinden echter wel een lichte verhoging van de dioxine-emissie bij een verhoogde zoutzuur concentratie. In 1983 is een onderzoek aan vlieggas gepubliceerd waarin gesteld wordt dat een drievoudige PVC overmaat geen enkele invloed heeft op de dioxinevorming (Karasek, 1983). In twee recente Deense onderzoeken wordt een kwantitatieve relatie gelegd tussen de hoeveelheid PVC in het afval en de dioxinevorming (Anonymus, 1989; Vikelsoe, 1989).

Bij onderzoek aan afvalverbrandingsinstallaties is het moeilijk om de procescondities voor de verschillende experimenten gelijk te houden. Zoals reeds gesteld zijn de procescondities een belangrijke faktor als het gaat om de dioxinevorming. Daarmee ontstaat de moeilijke vraag of een bepaald effect op de dioxinevorming toe te schrijven is aan het veranderde chloorgehalte in het afval of aan de mogelijk veranderde procescondities (Sein, 1991).

In het algemeen lijkt de konklusie gerechtvaardigd dat zelfs bij een grote overmaat aan zoutzuur er enige verhoging van de dioxineconcentratie is waar te nemen wanneer de zoutzuur overmaat verder wordt verhoogd. Voor het leggen van een kwantitatieve relatie zijn echter onvoldoende gegevens beschikbaar.

In tabel 2.2 zijn de resultaten van recente metingen van de dioxine-emissies van Nederlandse AVI's weergegeven (Matthijssen et al., 1991). De gemiddelde dioxine-emissie per AVI is op basis van deze tabel 53 ng TEQ/Nm³, de gewogen gemiddelde emissie 47 ng TEQ/Nm³ en de gemiddelde emissie

per ton afval 0.28 mg TEQ/ton. De totale emissie naar lucht als gevolg van verbranding in AVI's bedroeg in 1989 ongeveer 792 g TEQ. In het onderzoek van Bremmer wordt de hoeveelheid dioxines welke achterblijft in het elektrofilteras geschat op 1400 g TEQ/j. Deze hoeveelheid is echter niet gebaseerd op recente metingen in Nederland. Het vlieggas van Nederlandse AVI's wordt voor ongeveer tweederde gestort en en éénderde gebruikt in bouwmaterialen.

Tabel 2.2 geldt voor de situatie in 1989. Daarna zijn er zoals is aangegeven van de twaalf AVI's inmiddels vier gesloten. De jaarlijkse emissie naar lucht als gevolg van afvalverbranding is daardoor gedaald van 792 g TEQ tot ca. 500 g TEQ. Twee AVI's hebben een aanvullende rookgasreiniging in gebruik genomen waardoor de emissie naar lucht verder gedaald zal zijn tot ongeveer ca. 400 g TEQ/j. Door het gebruik van natte gaswassers zal echter een nieuwe (veel kleinere) emissie naar het oppervlaktewater ontstaan. Wanneer de vorming van dioxines niet wordt tegengegaan zal bij het gebruik van een aanvullende rookgasreiniging het overige deel van de gevormde dioxines in het vaste afval van de AVI's terecht komen.

Tabel 2.2 : Emissie van dioxines door AVI's in Nederland in 1989

AVI	hoeveelheid afval (kton/j)	emissie naar lucht (ng TEQ/Nm ³)	jaarlijkse emissie naar lucht (g TEQ/j)	emissie naar lucht per kg afval (ng/kg)
AVI-Noord, Amsterdam	523	4,8	14	27
AVI-Den Haag	336	8,3	15	45
AVIRA-Duiven ¹	225	62	70	311
OLAF-Leeuwarden ²	75	100	38	507
AVI-Roosendaal	33	14	1,4	42
AVI-Zaanstad ²	134	239	178	1328
GEVUDO-Dordrecht ¹	133	62	41	308
ARN-Weurt	69	5,8	2,8	40
ROTEB-Rotterdam	386	92	107	277
VVI-Alkmaar ²	117	31	21	179
AVR-Rijnmond	967	53	253	262
VVI-Leiden ²	90	69	49	544
subtotaal	3088		790	
Bedrijf 1	24	7,7	1,3	54
Bedrijf 2	1	62 ³	0,3	300
TOTAAL	3113		792	

Bron : Matthijsen et al., 1991 ; Bremmer, 1991

2.1.2 Chemisch afval

Bij het verbranden van chemisch afval zijn alle ingrediënten aanwezig voor de vorming van dioxines (chloor, precursors en vlieggas). Bij metingen in binnen- en buitenland is echter gebleken dat de emissie van PCDD/F's bij het verbranden van chemisch afval per gewichtseenheid aanzienlijk lager

¹ Bij de installaties in Duiven en Dordrecht is recent een additionele rookgasreiniging in gebruik genomen. De geschatte emissie zoals deze in de tabel gegeven is is afkomstig van Bremmer (1991). De emissie is na de in gebruikneming van de additionele rookgasreiniging gemeten en bedraagt nu 6,1 g TEQ/j voor de installatie in Duiven en 11 g TEQ/j voor de installatie in Dordrecht.

² recentelijk gesloten

³ Gebaseerd op de gemiddelde emissie van alle AVI's.

is dan bij de verbranding van huishoudelijk en bedrijfsafval. Dit verschil in emissie kan verklaart worden door :

- de veel hogere verbrandingstemperatuur (700-1200 °C)
- de procescondities die bij het verbranden van chemisch afval beter te reguleren zijn (betere ovens)
- de homogeniteit van de brandstof die bij chemisch afval groter is dan bij huishoudelijk- en bedrijfsafval
- meer gebruik nageschakelde emissiereducerende technieken

Wanneer natte gaswassing wordt gebruikt als nageschakelde techniek vindt er echter wel een (relatief kleine) emissie plaats naar het oppervlaktewater.

Verbrandingsinstallaties van chemisch afval kunnen verdeeld worden over drie categorieën namelijk :

- incinerators : waarbij het enige doel is het vernietigen van de afvalstoffen
- recovery ovens : waarbij tijdens het vernietigen van de chemische afvalstoffen bepaalde stoffen worden teruggewonnen (Bv. metalen of HCl)
- naverbranders : waarin vooral ventilatiegassen en vloeistoffen worden vernietigd

De geschatte emissies bij het verbranden van chemische afvalstoffen staan vermeld in tabel 2.3.

Tabel 2.3 : Geschatte dioxine-emissies bij het verbranden van chemische afvalstoffen

Bedrijf	Type	hoeveelheid afval (ton/j)	emissie lucht (ng TEQ/Nm³)	emissie water (ng TEQ/l)	elektrofilteras (ng TEQ/g)	slak (pg TEQ/g)
AVR DTO-7	incinerator	] } } 90.000	27			
DTO-8	incinerator		1,2 - 2,3	0 - 0,02	1,3 - 17	0,5 - 1,7
Bedrijven	recovery HCl/incinerator	54.500	2¹	-	-	-
Kleine installaties	diversen	8.500	(0,13 µg/kg) ¹	-	-	-
TOTAAL		153.000	-	-	-	-

Bron : Bremmer, 1991

In totaal wordt de emissie bij het verbranden van chemische afvalstoffen door Bremmer geschat op ca. 12 g TEQ/j naar lucht en ca. 1 g TEQ/j naar water. Verder blijft er ca. 30 g TEQ/j achter in het elektrofilteras.

2.1.3 Ziekenhuisafval

Bij een aantal ziekenhuizen wordt een deel van het geproduceerde afval verbrand in eigen installaties. Dit afval bestaat uit glas, kunststof, pathologisch afval, proefdierkadavers en de verpakking daarvan. In het buitenland zijn emissies gemeten bij vergelijkbare installaties in de range van 0,9-194 ng TEQ/Nm³ . In Nederland komt jaarlijks tussen de 1.000 en de 11.500 ton specifiek ziekenhuisafval vrij. Wanneer gewerkt wordt met een schatting van 5.000 ton/j en een gemiddelde emissie die drie maal zo groot is als die van AVI's ofwel 0.78 mg TEQ/ton afval komt de gemiddelde jaarlijkse emissie naar lucht uit op ca. 4 g TEQ.

¹ Geschatte emissie : de helft van de emissie van de gemiddelde AVI.

2.1.4 Kabelafbranden

Kabelafbranden is het proces waarbij door het afbranden van het isolatie materiaal van elektriciteits- en elektroniekabels koper en lood wordt teruggewonnen. Dit proces kan voor een ieder zeer lucratief zijn wanneer het zonder de benodigde faciliteiten illegaal in de open lucht gebeurt. Daarnaast zijn er ook een aantal legale bedrijven waar dit proces wordt toegepast. Van het totale gebruik van PVC wordt 7% gebruikt als kabelommanteling. Bij het afbranden van isolatiemateriaal zijn alle ingrediënten aanwezig die nodig zijn om dioxines te kunnen vormen : een koolstofbron (ommanteling), een chloorbron (PVC) en een katalysator (koper). In Nederland is het verboden om PVC-gecoate kabels af te branden. Onderzoek van TAUW (1988) wijst echter uit dat PVC een integraal onderdeel uitmaakt van het kabelafval. Bij illegale kabelafbranders zal zeker PVC gecoate kabel mee worden verbrand. In gepantserde kabels is vaak jute aanwezig die om rot en schimmel tegen te gaan geïmpregneerd is met pentachloorfenyllauraat. Deze stof is, vooral bij onvolledige verbranding, een goede precursor voor dioxines. In Nederland wordt naar schatting 20.000 ton (TAUW, 1988 ; Rotteveel 1989) grondkabel afgebrand. Hiervan komt 13.000 ton voor rekening van de 'erkende' branderijen en 7.000 ton voor rekening van de illegale branderijen.

De emissie van kabelafbranden op de legale manier wordt geschat op de helft van de emissie van de gemiddelde AVI ofwel 0.13 ng TEQ/ton afval . De totale emissie naar lucht door erkende afbranders is met deze aanname ca. 2 g TEQ/j.

Voor het illegaal afbranden wordt de emissie geschat op twee maal de emissie van de gemiddelde AVI : 0.52 mg TEQ/ton. In Nederland komt dit neer op emissie naar lucht van ca. 4 g TEQ/j.

2.1.5 Stortgas en biogas

Stortgas is gas dat vrijkomt bij stortplaatsen van huishoudelijk- en bedrijfsafval. Dit stortgas, voor een groot deel methaan, wordt wanneer het wordt opgevangen verbrand of in een gezuiverde vorm toegevoegd aan het aardgasnet. In Nederland zijn 9 stortplaatsen gevonden waar stortgas ongezuiverd wordt gewonnen en verbrand met de bedoeling elektriciteit op te wekken. Stortgas bevat vrijwel altijd chloor (grootteorde 50 mg/m³). In de literatuur worden bij de verbranding van stortgas emissies gevonden van 0,07 - 0,2 ng TEQ/Nm³.

Biogas is gas wat vrijkomt bij de anaerobe gisting van zuiveringsslib afkomstig van RWZI's of bedrijfsafvalwater-zuiveringsinstallaties. Dit gas wordt net als stortgas grotendeels verbrand in gasmotoren waardoor elektriciteit wordt opgewekt. Aangenomen kan worden dat het biogas redelijk vergelijkbaar is met stortgas.

Wanneer gewerkt wordt met een schatting van 0,5 ng TEQ/Nm³ en een verbranding van 50.000 m³/uur bedraagt de emissie naar lucht door verbranding van stortgas en biogas 0,2 g TEQ/j.

2.1.6 Zuiveringsslib

In RWZI's vindt accumulatie plaats van de in rioolwater aanwezige dioxines. In Nederland zijn in rioolwaterzuiveringsslib concentraties dioxines gevonden van rond de 70 pg TEQ/g d.s. (Pols, 1988). In het buitenland werden concentraties gevonden van 40-100 pg TEQ/g d.s. De totale hoeveelheid RWZI-slib die in Nederland wordt geproduceerd bedraagt 400.000 ton/j. Wanneer gewerkt wordt met een schatting van 70 pg TEQ/g d.s. bevat deze hoeveelheid slib ca. 28 g TEQ.

Van de 400.000 ton RWZI-slib wordt ongeveer 8.000 ton verbrand. Naast RWZI-slib wordt in Nederland ook 12.000 ton bedrijfsslib verbrand. Bij metingen in het buitenland zijn emissies gemeten van 0,1 - 23,6 ng TEQ/Nm³. Een recent onderzoek van TAUW (1990) bij de slibverbrandingsinstallatie te Amsterdam kwam op een emissie van 0,15 ng TEQ/Nm³. Wanneer gewerkt wordt met een schatting van de emissie van 0,2 ng TEQ/Nm³ bedraagt de totale emissie naar lucht in Nederland als gevolg van slibverbranding ca. 0,2 g TEQ/j.

2.1.7 Olie, hout en kolen

OLIE

Bij het verbranden van chloorhoudende olie kunnen PCDD/F's ontstaan. Wanneer chloor in de vorm van PCB's aanwezig is is de kans op vorming van dioxines en vooral furanen aanzienlijk groter. In Nederland wordt jaarlijks 100.000 ton afgewerkte olie geproduceerd. Van deze 100.000 ton wordt 53.000 ton opgewerkt tot brandstof en 2.000 ton verbrand zonder opwerking. De emissies bij de verbranding van afgewerkte olie lopen sterk uiteen als gevolg van verschillen in samenstelling. Wanneer gewerkt wordt met een zeer grove schatting van enkele ng TEQ/Nm³ zal de emissie als gevolg van het verbranden van olie rond de 2 g TEQ/j liggen. De hoeveelheid dioxinen die bij het verbranden van afgewerkte olie achterblijft in het roet wordt ruw geschat op 10 g TEQ/j.

HOUT

Bij het verbranden van hout zijn alle ingrediënten aanwezig voor de vorming van dioxines. In het in hout aanwezige lignine komen structuren voor die overeenkomsten vertonen met het basisskelet van dioxines en furanen. In de literatuur worden tegenstrijdige resultaten gemeld met betrekking tot dioxinevorming bij het verbranden van onbehandeld hout: Clement et al. (1985) vonden dioxine in het bodemas na het verbranden van verschillende soorten hout; Aittola et al., (1989) vonden daarentegen geen dioxine-emissie bij het verbranden van onbehandeld hout-chips en turf. Ook in Deens onderzoek werden dioxines gevonden in het bodemas van houtkachels waarin onbehandeld hout werd gestookt. In ontwikkelingslanden wordt aanzienlijk meer hout gebruikt als energiebron dan in West-Europa. De lage gehalten van dioxines in moedermelk afkomstig van vrouwen uit ontwikkelingslanden wijzen erop dat bij de verbranding van schoon hout slechts weinig dioxines gevormd zullen worden (Schechter et al., 1990).

Dioxines zijn wel aangetoond in rookgassen en filteras bij de verbranding van met PCP behandeld hout (National Agency of Environmental Protection, Denmark, 1990). De gevonden concentraties lagen rond de volgende waarden :

rookgas	: 1000 ng TEQ/Nm ³
filteras	: 5 ng TEQ/g

In Nederland wordt jaarlijks ca. 275.000 ton 'schoon' hout verbrand en ca. 40.000 ton 'verontreinigd hout'. De emissie van dioxines naar lucht bij de verbranding van 'schoon' hout wordt verwaarloosd. De emissie bij de verbranding van 'verontreinigd' hout wordt geschat op 0,4 mg TEQ/ton afval. De jaarlijkse emissie naar lucht door het verbranden van hout kan met deze aannames geschat worden op 16 g TEQ/j. De hoeveelheid aan roet gebonden dioxines wordt heel ruw geschat op 80 g TEQ/j.

KOLEN

Recente metingen in Duitsland (Hagenmaier et al., 1989) geven aan dat de PCDD/F's emissie bij het verbranden van kolen niet aantoonbaar is. Andere meetgegevens wijzen op een geringe maar meetbare emissie (NATO-CCMS, 1988). Aangenomen wordt dat de emissie van dioxines als gevolg van de verbranding van kolen verwaarloosbaar is.

2.1.8 Branden en fakkels

Bij huis- en bedrijfsbranden kunnen gebromeerde dioxines worden gevormd uit brandvertragers zoals gebromeerde bifenylen en bifenylethers (Dumler et al., 1990). Bij dergelijke branden is meestal ook chloor aanwezig in diverse vormen zoals PVC. Als gevolg hiervan kunnen ook gechloreerde dioxines en gemengd gechloreerde en gebromeerde dioxines worden gevormd.

In dit rapport richt de aandacht zich op gechloreerde dioxines. Voor de vorming van gechloreerde dioxines bij branden zijn twee stoffen van bijzonder belang : PCB's omdat er gemakkelijk dioxines uit gevormd kunnen worden en PVC omdat dit een vrijwel altijd aanwezige chloorbron is.

PCB's

Vanaf 1929 is er ongeveer 1,2 miljoen ton aan PCB's geproduceerd. Waarschijnlijk is over de gehele wereld hiervan nog ongeveer 65% in gebruik (Tanabe, 1988). PCB's zijn zeer geschikt voor toepassingen als isolatie- en koelvloeistof voor transformatoren, diëlektrische impregnanten voor condensatoren en vele andere vormen van gebruik. Laat in de jaren 70 werd aangetoond dat PCB's bij een temperatuur van tussen de 200 en 800 °C, in aanwezigheid van zuurstof, worden omgezet in PCDD's en vooral PCDF's. In de loop der tijd is de produktie van PCB's over de gehele wereld gestaakt en men richt zich nu op de verwijdering ervan uit installaties en op het onschadelijk maken van het afval wat hierbij vrijkomt. (TNO, 1984)

In Nederland werd de hoeveelheid PCB's die in 1985 nog in gebruik was geschat op :

- 400 ton in 880 transformatoren
- 90 ton in 18.000 grote condensatoren
- 120 ton in 22.000.000 kleine condensatoren

In Nederland werd bij een recente inventarisatie slechts één bedrijf gevonden waar PCB-houdende transformatoren werden gebruikt. Bremmer konkludeert dat er slechts een zeer gering aantal branden zal voorkomen waarbij aanzienlijke hoeveelheden PCB's aanwezig zijn.

PVC

Bij het verbranden van PVC ontstaan dioxines. De hoeveelheid dioxines die ontstaat is afhankelijk van de grootte van de brand en de samenstelling van de verbrande materialen. Bij een brand in een tapijtfabriek waar 200 ton PVC en 500 ton kunststof vloerbedekking totaal vernietigd werd werd de emissie van dioxines geschat op 3 mg TEQ (Marklund et al., 1989).

PVC is vrijwel in alle Nederlandse gebouwen in aanwezig. In Nederland bedroeg het aantal branden in gebouwen in 1987 ca. 11.000. Het aantal branden op andere plaatsen waar mogelijk PVC aanwezig was bedroeg 10.000.

Aangenomen wordt dat 50 branden in een zeer PVC-rijke omgeving plaatsvinden waarbij de emissie ongeveer 30 mg TEQ per brand zal bedragen, dat 500 branden in een wat minder PVC-rijke omgeving plaatsvinden waarbij de emissie rond de 3 mg TEQ per brand zal bedragen en dat 10.000 branden in een PVC-arme omgeving plaatsvinden waarbij de emissie 0.3 mg TEQ per brand zal bedragen. Naast de branden in gebouwen zijn er vele kleine branden in bijvoorbeeld auto's etc. Het aantal van dergelijke branden wordt geschat op 100.000. De emissie bij deze branden wordt geschat op 0.03 mg/TEQ per brand. De totale emissie naar lucht in Nederland door branden waarbij PVC aanwezig is kan geschat worden op ca. 9 g TEQ/j. De hoeveelheid die gebonden aan roet achterblijft wordt geschat op ca. 50 g TEQ/j.

2.1.9 Verbrandingsmotoren

Een ander soort vorming welke in de categorie van vorming bij verbrandingsprocessen geplaatst kan worden is de vorming van dioxines in verbrandingsmotoren. In de uitlaatgassen en in de motorolie van verschillende motorvoertuigen zijn dioxines aangetroffen. Hierbij bleek een verband te bestaan tussen de dioxine-uitstoot en het soort brandstof dat werd gebruikt. Een hogere concentratie chloor had een hogere dioxine-emissie tot gevolg. Het gebruik van ongelode benzine, dat weinig chloor bevat, had een lagere dioxine-emissie tot gevolg. In dieselolie werd geen chloor gedetecteerd (Marklund, 1990). In het onderzoek van Marklund et al. werden in de uitlaatgassen van een diesel vrachtwagen geen dioxines aangetoond maar de detectiegrens was voor deze voertuigen ook een faktor 20 hoger :100 pg/l diesel. In een onderzoek van Ballschmitter et al. (1990) werden dioxines in de motorolie van diesel voertuigen gevonden.

Vooraf bij oudere auto's blijft een belangrijk deel van dioxines achter in de (koolresten bevattende) uitlaat. In tabel 2.4 zijn de meetgegevens van Marklund samengevat.

Bij eerder onderzoek van Marklund (1987) werd een emissie gemeten van 10-180¹ pg TEQ/km bij het gebruik van loodhoudende benzine. Bij deze metingen werd echter in plaats van het gebruikelijke mengsel van scavengers in benzine DBE (dibroomethaan) en DCE (dichloorethaan) alleen DCE gebruikt. In Nederland werd in 1989 4,630 miljoen liter motorbenzine verbruikt. Ongeveer 62% hiervan was loodhoudend. Het aandeel van loodhoudende benzine wordt met de overschakeling op loodvrije benzine echter steeds kleiner. In loodvrije benzine wordt geen chloorhoudende scavenger gebruikt waardoor de dioxine-emissie bij het gebruik van loodvrije brandstof aanzienlijk lager wordt. Naast de motorbenzine werd nog eens 3,930 miljoen liter dieselolie verbruikt. Wanneer wordt uitgegaan van een emissie van 100 pg/km voor loodhoudende benzine, 1 pg/km voor loodvrije benzine en 100 pg/km voor dieselolie kan de totale emissie naar lucht voor Nederland worden geschat op 7 g TEQ/j. Wanneer wordt aangenomen dat de hoeveelheid dioxines welke achterblijft in de uitlaat 5 maal hoger is dan de hoeveelheid die wordt geëmitteerd kan de in uitlaten achtergebleven hoeveelheid in Nederland worden geschat op zo'n 35 g TEQ/j.

Tabel 2.4 : Emissie van PCDD/F's door personenauto's

VOERTUIG	BENZINE	MOTOROLIE	MEETPUNT	EMISSIE OF AKKUMULATIE (pg TEQ/km)
Oud	gelode	nieuw	in uitlaat	5.2
Oud	gelode	nieuw	uitlaatgas	1.1
Nieuw	gelode	nieuw	in uitlaat	0.0
Nieuw	gelode	nieuw	uitlaatgas	2.6
met injectie en katalysator	ongelode	nieuw	uitlaatgas	0.36

Bron: Marklund et al. 1990

2.2 Dioxines als bijproduct bij chemische productieprocessen

De produktie van dioxines kan plaatsvinden bij alle produktieprocessen waarbij organische chloorverbindingen worden geproduceerd of gebruikt als tussenprodukt. Van een aantal produktieprocessen is bekend dat er dioxines gevormd kunnen worden :

- processen waarbij chloorbenzenen en/of chloorfenolen worden geproduceerd of gebruikt
- oxychlorering van etheen, een proces wat vooraf gaat aan de PVC produktie (Evers, 1989)

De produkten die worden geproduceerd uit chloorbenzenen en chloorfenolen zijn o.a. bestrijdings-, desinfektie-, conserverings en oplosmiddelen (Ree, 1984). Naast de strukturele vorming van dioxines bij de produktie van chloorfenolen en afgeleide verbindingen hadden tot 1984 over de gehele wereld 24 geregistreerde incidenten plaatsgevonden waaronder Philips Duphar (1963) en Seveso (1976) (Weidenbach et al., 1984).

Uit gegevens van het RIVM blijkt dat vooral de toepassingen van met dioxines verontreinigd pentachloorfenol (PCP) een grote rol speelt in deze kategorie. Pentachloorfenol kent een aantal belangrijke toepassingen zoals aangegeven in tabel 2.5 :

¹ Omgerekend met een factor 1/3 van 32-530 pg Eadon TEQ/km.

Tabel 2.5 : Gebruik van pentachloorfenol (PCP)

BEDRIJFSTAK	TYPE GEBRUIK	VORM
champignonenteelt (niet meer in NL)	ontsmetting van houten bodems en/of kant-planken	Natriumzout (Na-PCP)
houtverwerking (niet meer in NL)	verduurzaming	PCP en Na-PCP (en TeCP)
textielindustrie	rot- en schimmelwering	PCP-lauraat
kunstvezelindustrie (vooral sponzen)	rot- en schimmelwering	PCP-lauraat
lederindustrie (niet meer in NL)	biocide	PCP (en TCP)
bestrijdingsmiddelen	schimmelwering	PCP

Bron : Basisdocument chloorfenolen (Slooff et al., 1990)

Pentachloorfenol (PCP) is tot voor kort gebruikt in de pulp/papierindustrie als anti-slijmmiddel (Ree, 1984). In de Nederlandse textiel-, papier-, karton-, en celstofindustrie wordt pentachloorfenol echter niet meer toegepast (Slooff et al. 1990). Recent Zweeds onderzoek (Rappe et al., 1990) heeft aangetoond dat ook vloeibare zepen, waarvan de grondstoffen geproduceerd worden als bijproduct van het pulp-proces, verontreinigd kunnen zijn met dioxines. In een artikel van Rappe et al. (1990) wordt aangegeven dat de kongeneer-patternen ('vingerafdrukken') van de dioxines in de bijprodukten van de pulp-industrie sterke overeenkomsten vertonen met die in rioolwaterzuiveringsslib. Er zijn nog onduidelijkheden omtrend de herkomst van dioxines in het rioolwater. Speciale aandacht voor stoffen die veelvuldig in het dagelijks leven worden gebruikt lijkt echter zinvol.

PCP wordt in verschillende landen nog steeds gebruikt als middel voor houtverduurzaming. In Nederland is het gebruik van PCP en Na-PCP als houtkonserveringsmiddel sinds 1 januari 1989 verboden. In geïmporteerd hout, met name uit landen als Frankrijk, Portugal, Tsjechoslowakije, Polen, Chili, Brazilië en Maleisië, zijn echter aanzienlijke hoeveelheden PCP aangetroffen (Slooff et al., 1990). Uit in het verleden met PCP behandeld hout zijn emissies naar lucht en bodem (stort) te verwachten.

De geschatte emissies die worden veroorzaakt door de productie en het gebruik van organochloorverbindingen staan weergegeven in tabel 2.6.

Tabel 2.6 : Emissie van dioxines als direct gevolg van productie en gebruik van organochloorverbindingen.

	emissie lucht (g TEQ/j)	emissie water (g TEQ/j)	emissie bodem (g TEQ/j)	gebonden (g TEQ/j)
Chemische processen				
- productie organische chloorverbindingen	3	2	-	-
- processen buiten de chemische industrie	2	-	-	-
Gebruik bestrijdingsmiddelen				
- binnen de landbouw	-	-	0,6	400 ¹
- PCP bij houtverduurzaming	50	-	-	-
- PCP als fungicide	-	-	2,2	7
TOTAAL	55	2	2,8	407

Bron : Bremmer , 1991

¹ Import, via behandeld hout.

2.3 Metaalindustrie

In de metaalindustrie worden verschillende processen toegepast waarbij dioxines kunnen worden gevormd :

- staalbereiding, sinteren van erts, cokes en toeslagstof
- produktie geraffineerd nikkel
- produktie magnesium
- smelten secundair aluminium
- smelten secundair koper
- smelten ijzerschroot
- smelten secundair lood

Dioxines worden pas gevormd wanneer er een chloorbron aanwezig is. Bij de secundaire metaalverwerking kan PVC een bron van chloor zijn. Ook metaalbewerkingsvloeistoffen waarin gechloreerde paraffines gebruikt worden kunnen een bron van chloor vormen. Een temperatuur van enkele honderden graden Celcius, welke voorkomt bij metaalbewerkingsprocessen, is 'ideaal' voor de vorming van dioxines.

Bremmer (1991) heeft een aantal konklusies geformuleerd naar aanleiding van het TNO-rapport "Dioxinen in de metaalindustrie" (Roodenburg et al., 1990) :

- Er wordt aangenomen dat bij het gebruik van gechloreerde metaalbewerkingsvloeistoffen een verwaarloosbare hoeveelheid dioxines wordt gevormd. In Nederland is er een duidelijke trend naar chloorvrije middelen. Er zijn nog slechts weinig bedrijven waar chloorhoudende middelen worden gebruikt.
- Gebleken is dat in Nederland de produktie van geraffineerd nikkel niet voorkomt.
- Gebleken is dat bij de produktieprocessen zoals deze in Nederland worden toegepast bij de magnesium produktie geen procesomstandigheden voorkomen waarbij dioxines kunnen worden gevormd.
- Gebleken is dat de emissie van de sinterfabrieken bij de Hoogovens ca. 3 ng TEQ/Nm³ rookgas bedraagt. De totale jaarlijkse emissie bedraagt dan 24 g TEQ.
- Bij het schatten van de emissie van de Hoogovens wordt aangenomen dat de mogelijke emissie bij de cokesfabriek, de palletfabriek en de hoogovens zelf lager zijn dan die bij de sinterfabriek.
- Er wordt aangenomen dat bij één van de twee Nederlandse aluminium producenten dioxine-emissie plaats kan vinden. In dit bedrijf worden allerlei restprodukten verbrand in een trommeloven bij 800 °C. De emissie hierbij wordt te verwaarlozen geacht.
- De emissie van de secundaire non-ferro industrie (aluminium-, lood-, koper- en bronssmelterijen) wordt geschat op 7 g TEQ/j naar lucht, 0,5 g TEQ/j naar water en 15 g TEQ/j gebonden aan filteras en slib.
- De emissie naar lucht van de secundaire ferro-industrie wordt geschat op 3 g TEQ/j.

De totale emissie van dioxines door de Nederlandse metaalindustrie is samengevat in tabel 2.7.

Tabel 2.7 : Dioxine-emissie van de Nederlandse metaalindustrie

Type industrie	emissie lucht (g TEQ/j)	emissie water (g TEQ/j)	emissie bodem (g TEQ/j)	gebonden (g TEQ/j)
basismetaalindustrie	35	-	-	-
secundaire non-ferro industrie	7	0,5	-	15
ijzer/staal smelterijen/gieterijen	3	-	-	-
TOTAAL	45	0,5	-	15

Bron : Bremmer, 1991

2.4 Bleek- en desinfektieprocessen waarbij chloor wordt gebruikt

Bij het bleken van pulp in de papierindustrie worden dioxines gevormd. In de Nederlandse industrie wordt echter geen chloor meer gebruikt bij dit proces. De hoeveelheid dioxines die de in Nederland gebruikte cellulose-produkten bevatten wordt geschat op ca. 4 g TEQ/j.

Ook bij de toevoeging van chloor aan drinkwater, zwemwater en effluent van RWZI's zouden in principe dioxines kunnen ontstaan. Tijdens een Nederlands onderzoek naar de gehalten dioxines in RWZI's is er geen verhoging gevonden van het dioxinegehalte van het effluent als gevolg van chlorering (Pols, 1988).

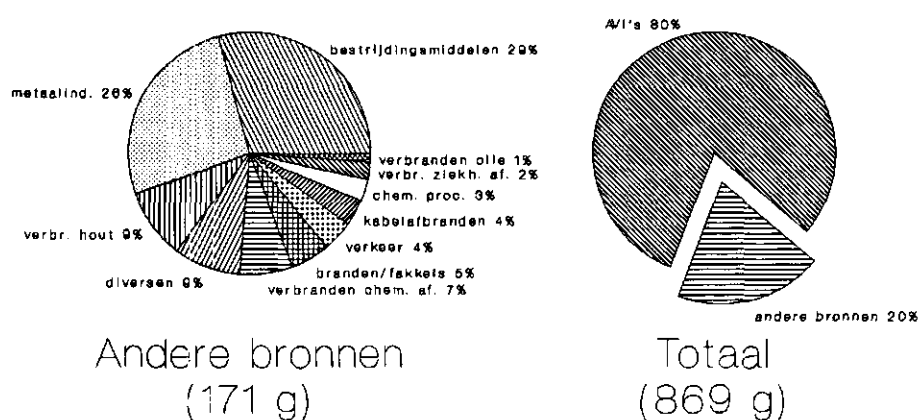
De groep van de Zweedse onderzoeker Rappe is op dit moment bezig met een onderzoek naar het vrijkomen van dioxines bij de chlorering van drinkwater.

2.5 Konklusies

Dioxines zijn voor het grootste deel afkomstig van antropogene bronnen. In tabel 2.8 zijn de resultaten van de inventarisatie van de bronnen van dioxines in Nederland (Bremmer, 1991) samengevat in een overzicht voor Nederland in 1989. Volgens dit overzicht wordt jaarlijks in Nederland ongeveer 1000 g TEQ geëmitteerd waarvan ongeveer 99% naar lucht 0,5 % naar water en 0,5 % naar de bodem.

Met ruim 80% van de totale emissie vormen de AVI's de grootste bron van dioxines (zie figuur 2.1). De tweede bron van emissies, de verdamping van dioxines uit met PCP-geïmpregneerd hout, levert aan de totale emissie slechts een bijdrage van ongeveer 6%. De totale metaalindustrie levert een vergelijkbare bijdrage (5%). Voor de emissie van dioxines naar water is vooral de chemische industrie met ongeveer een kwart van de totale emissie verantwoordelijk.

Verder groeit de hoeveelheid dioxines in gebonden vorm in Nederland (door import en produktie) met ongeveer 2000 g TEQ per jaar. Hiervan is ongeveer 70% afkomstig van vlieggas uit AVI's, 20% van de import van met PCP geïmpregneerd hout en 5% van roet wat gevormd wordt als gevolg van het verbranden van hout en olie.



Figuur 2.1 : Bronnen van emissies van dioxines naar de lucht in Nederland in 1989

Tabel 2.8 beschrijft de situatie zoals deze was in 1989. De afgelopen tijd is er echter veel veranderd. Zo zijn vier AVI's gesloten en hebben twee AVI's een aanvullende rookgasreiniging in gebruik genomen. Deze ontwikkelingen hebben een reductie van de emissie naar lucht met ca. 300 g TEQ tot gevolg gehad zodat de totale emissie naar lucht daarmee komt op ca. 600 g TEQ/j.

Wanneer de Richtlijn Verbranden 1989, in december 1993 is geïmplementeerd zal de emissie van de Nederlandse AVI's naar de lucht verder zijn gereduceerd van 696 tot 1,3 g TEQ/j (een reductie van 99,8%). Hiervoor in de plaats zal dan een kleine emissie van dioxines naar het oppervlakte water komen samen met een grotere accumulatie van dioxines in het vlieggas. Hoe groot deze groei van wateremissies en accumulatie in vlieggas zal zijn is sterk afhankelijk van de manier waarop de reductie van de luchtemissie zal worden bewerkstelligd. Het gebruik van nageschakelde technieken levert wateremissies en accumulatie van dioxines in vlieggas op terwijl aanpassingen in het verbrandingsproces de vorming zelf tegen kan gaan.

Andere trends waardoor de vorming van dioxines in de komende jaren zal dalen zijn o.a. :

- de overschakeling in het wegverkeer op loodvrije benzine
- het sluiten van kleine ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties
- strengere eisen (nog niet geformuleerd) aan diverse processen waarbij dioxines ontstaan

Op basis van deze trend schat Bremmer (1991) dat de emissies van dioxines in 1995 nog slechts 10% van de huidige emissies zullen bedragen ofwel ongeveer 100 g TEQ/j.

Tabel 2.8 : Bronnen van dioxines in Nederland in g TEQ/jaar (1989).

BRON	EMISSIE LUCHT	EMISSIE WATER	EMISSIE BODEM	GEBONDEN ¹
Verbranden van stedelijk afval - AVI's - bij bedrijven	790 1,6			1400
Verbranden van chemisch afval	12	1		30
Verbranden stortgas, biogas, slib - verbranding zuiveringsslib - verbranding stortgas biogas	0,2 0,2			
Gebruik bestrijdingsmiddelen - landbouwbestrijdingsmiddelen - houtverduurzamingsmiddelen (PCP) ² - PCP als fungicide	50		0,6 2,2	400 ³ 7 ⁴
Metaalindustrie - basismetallindustrie - secundaire non-ferroindustrie - ijzer/staal - smelterijen/gieterijen	35 7 3	0,5		15
Kabelafbranden - "legaal" - in de open lucht (illegaal)	2 4			
Verkeer	7 ⁵			35 ⁶
Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties	4			
Chemische processen - binnen de chemische industrie : productie van chloorfenolen, chloorbenzenen, alifatische chloorverbindingen, e.d. - buiten de chemische industrie	3 2	2		
Papier en pulp	-			
Asfaltmenginstallaties	-			
Verbranden van olie : garagekachels, grotere kachels, bunkerolie	2			10
Verbranden van kolen	-			
Verbranden van hout : kachels, open haarden, industriële installaties	16			80
Branden , fakkels	9			50
Crematoria	-			
Diverse processen (o.a. bij industriële productie, verbranding bedrijfsafval, grondreinigingsinstallaties)	15			
Roken	<<0,01			
TOTAAL	965	4	3	2027

Bron : Bremmer, 1991

¹ Gebonden aan : vliegast, filterstof, roet, slib, hout en textiel.

² De totale hoeveelheid dioxines die aan hout gebonden aanwezig is ligt in de ordegrrootte van 4500 g TEQ.

³ Veroorzaakt door invoer van hout.

⁴ Gebonden aan textiel (met name tenten en zonnewering) en sponzen.

⁵ Alleen polychloordibenzodioxines en -furanen.

⁶ Afwijking van Bremmer, 1991.

HOOFDSTUK 3

DIOXINES IN LUCHT

3.1 Inleiding

Dioxines kennen waarschijnlijk geen belangrijke natuurlijke bronnen (zie Hoofdstuk 2). Het voorkomen van dioxines in de buitenlucht is daarom direct gerelateerd aan de emissies door antropogene bronnen. Er kunnen twee manieren worden onderscheiden waarop dioxines in de buitenlucht terecht kunnen komen nl.:

1. via directe emissies naar de lucht;
2. via vervluchtiging uit water of bodem.

Dioxines zijn weinig vluchtig en worden voor het grootste deel gebonden aan deeltjes geëmitteerd (zie 1.3). De flux van dioxines van water/bodem naar lucht via vervluchtiging zal daardoor aanzienlijk kleiner zijn dan de flux van lucht naar water/bodem via depositie.

De grootste bron van dioxines in de lucht moet dus gezocht worden bij de directe emissies. Van deze emissies naar de lucht is de emissie door AVI's veruit het belangrijkste (>80% zie 2.5). Aangenomen wordt dat bij AVI's het grootste deel van de dioxines in een aan deeltjes gebonden vorm wordt geëmitteerd.

In Nederland zijn meetnetten aanwezig voor verschillende stoffen. Dioxines zijn echter niet opgenomen in deze landelijke meetnetten. Bij het RIVM is in de loop van 1991 een programma gestart waarbij metingen van dioxines in de buitenlucht centraal zullen staan. Om nu al een schatting te kunnen maken van de gehalten van dioxines in de lucht is men nog afhankelijk van buitenlandse gegevens en modelberekeningen.

Om de verspreiding van bepaalde verbindingen in de atmosfeer te volgen wordt bij het RIVM een Gaussisch Pluimmodel (OPS) gebruikt. Het model is in eerste instantie ontwikkeld om de verspreiding van zwaveldioxide via de atmosfeer te berekenen. Het model kan echter zodanig worden aangepast dat het voor verschillende andere stoffen waaronder dioxines bruikbaar wordt (van Jaarsveld en Onderlinden 1989).

In de volgende paragrafen zullen achtereenvolgens de gehalten van dioxines in lucht en regenwater evenals de depositie van dioxines op de bodem aan de orde komen.

3.2 Gehalten in lucht

Van Jaarsveld en Onderlinden hebben in 1989 op basis van Duitse metingen een grootschalig achtergrondnivo in Nederland geschat van 1 pg totaal PCDD/m³ en 1 pg totaal PCDF/m³ (let op, niet in TEQ !). Bij deze schatting is uitgegaan van een vergelijking tussen zwaveldioxide/stikstof-oxiden en dioxines. De achtergrondconcentraties van zwaveldioxide en stikstofoxiden in Nederland zijn ongeveer een faktor 3 à 4 lager dan die in het Ruhrgebied. Wanneer wordt uitgegaan van een vergelijkbaar gedrag van dioxines en een vergelijkbare relatie tussen industriële activiteit en de emissie van deze zeer verschillende stoffen dan kan worden aangenomen dat ook de concentratie van dioxines in Nederland een faktor 3 à 4 lager ligt dan in het Ruhrgebied (van Jaarsveld en Onderlinden, 1989). In het Ruhrgebied werden concentraties gemeten van 3 pg totaal PCDD/m³ en 5,5 pg totaal PCDF/m³. Met bovenstaande aanames kan het grootschalig achtergrondnivo in Nederland geschat worden op 1 pg totaal PCDD/m³ en 1 pg totaal PCDF/m³.

In stedelijk gebied wordt de achtergrond concentratie enkele pg hoger geschat. Voor deze schattingen is gebruik gemaakt van de Duitse metingen die weergegeven zijn in tabel 3.1.

Tabel 3.1 : Duitse meetgegevens van PCDD/F's in de buitenlucht

Plaats	Koncentratie PCDD (pg/m ³)	Koncentratie PCDF (pg/m ³)	Referentie
Hamburg ¹	1-100	1-100	Bruckmann et al., 1987
buitenwijken	1,9	1,2	
bij industrie/verkeer	30	30	
Ruhrgebied	3	5,5	Buck et al. 1986
Nordrhein-Westfalen	1	1	Buck et al. 1986

De achtergrondconcentratie in buitenwijken van Hamburg van 1,9 pg/m³ PCDD en 1,2 pg/m³ PCDF komt overeen met 40 fg TEQ/m³. De achtergrondconcentratie in stedelijk gebied in Nederland wordt door van Jaarsveld (1990) in dezelfde orde van grootte geschat. In landelijk gebied zal de concentratie volgens hem aanzienlijk lager zijn (1 fg TEQ/m³). De gemiddelde concentratie over heel Nederland wordt door van Jaarsveld (1990) geschat op 24 fg TEQ/m³ met een range van 1-100 fg TEQ/m³.

Tabel 3.2 : Berekende concentratie² van PCDD/F's in de lucht rondom AVI's

AVI	Maxiumum concentratie binnen 1 km ² (pg/m ³)		Gemiddelde concentratie over 24 km ² (pg/m ³)	
	PCDD	PCDF	PCDD	PCDF
Rotterdam	0,66	0,84	0,16	0,20
Alkmaar	0,48	0,67	0,1	0,1
AVR	0,13	0,47	0,05	0,19

Bron : van Jaarsveld en Onderlinden, 1989

In de buurt van AVI's zal de concentratie van dioxines in lucht verhoogd zijn. In tabel 3.2 zijn voor drie AVI's de resultaten van berekeningen van de concentratie van dioxines in de lucht in de directe omgeving weergegeven. Bij deze berekeningen is gebruik gemaakt van de (oudere) meetgegevens uit het RIVM/TNO rapport van Sein et al. (1989).

Tot nu toe wordt aangenomen dat bij AVI's het grootste deel van de dioxines gebonden aan deeltjes wordt geëmitteerd. Op geruime afstand van grote bronnen werd gevonden dat 85% van de dioxines gebonden voorkomt (Nakano et al., 1990). Uit hetzelfde onderzoek blijkt echter dat de tetra-, penta-, en hexakongeneren (de meest toxische kongeneren) op deze afstand voornamelijk in de gasfase voorkomen. Beide feiten hoeven niet in tegenspraak te zijn wanneer bedacht wordt dat de concentratie totaalstof in de emissie-pluim van een AVI vele malen hoger is dan in de buitenlucht. Daarnaast is in de atmosfeer de levensduur van gebonden dioxines aanzienlijk lager dan die van gasvormige dioxines (van Jaarsveld, 1990). Gebonden dioxines zullen als gevolg van depositie veel eerder uit de atmosfeer verwijderd worden dan gasvormige dioxines (zie 3.4).

¹ daggemiddelde

² exclusief de achtergrondconcentratie

3.3 Koncentratie in regenwater

Dioxines kunnen zowel vanuit de gasfase als in geadsorbeerde toestand in het regenwater terecht komen. Twee verschillende processen spelen hierbij een rol namelijk :

1. uitregenen, opnemen van dioxines in de wolken zelf;
2. uitwassen, opnemen van dioxines tijdens de val van de druppels.

Het gevolg van beide processen is een natte depositie van dioxines op het aardoppervlak.

Metingen van concentraties dioxines in regenwater zijn zo mogelijk nog schaarser dan metingen van dioxines in de buitenlucht. De belangrijkste reden hiervoor is de grote hoeveelheid regenwater die nodig is voor één bepaling. In Nederland zijn er nog geen metingen in het regenwater uitgevoerd.

Eitzer en Hites rapporteerden in 1986 concentraties in de grootte orde van pg/l. In dit onderzoek bleek er een correlatie te bestaan tussen de concentratie in het regenwater en de concentratie in de deeltjesfase van de buitenlucht en niet met de concentratie in de gasfase. Dit wijst erop dat gasvormige dioxines nauwelijks door natte depositie uit de buitenlucht worden verwijderd. Het bovenstaande is in overeenstemming met de chemisch/fysische eigenschappen van dioxines.

Met de resultaten uit het verspreidingsmodel kan de concentratie van dioxines in het regenwater worden berekend. Op jaargemiddelde basis volgt uit deze berekening een concentratie in regenwater in de orde van 500 pg/l PCDD en 750 pg/l PCDF (van Jaarsveld, 1990). Wanneer de regen door de pluim van de schoorsteen heen valt kan deze concentratie een faktor 10 tot 20 hoger liggen.

3.4 Depositie

Dioxines kunnen zowel door natte als door droge depositie uit de atmosfeer worden verwijderd en terugkeren naar het aardoppervlak. Droge depositie is alleen van belang voor aan deeltjes gebonden dioxines terwijl via natte depositie in principe ook gasvormige dioxines kunnen worden verwijderd. Hiervoor zouden gasvormige dioxines moeten oplossen in de precipitatie. Metingen van dioxines in het regenwater (zie 3.3) wijzen er echter op dat ook via natte depositie slechts weinig gasvormige dioxines worden onttrokken aan de atmosfeer.

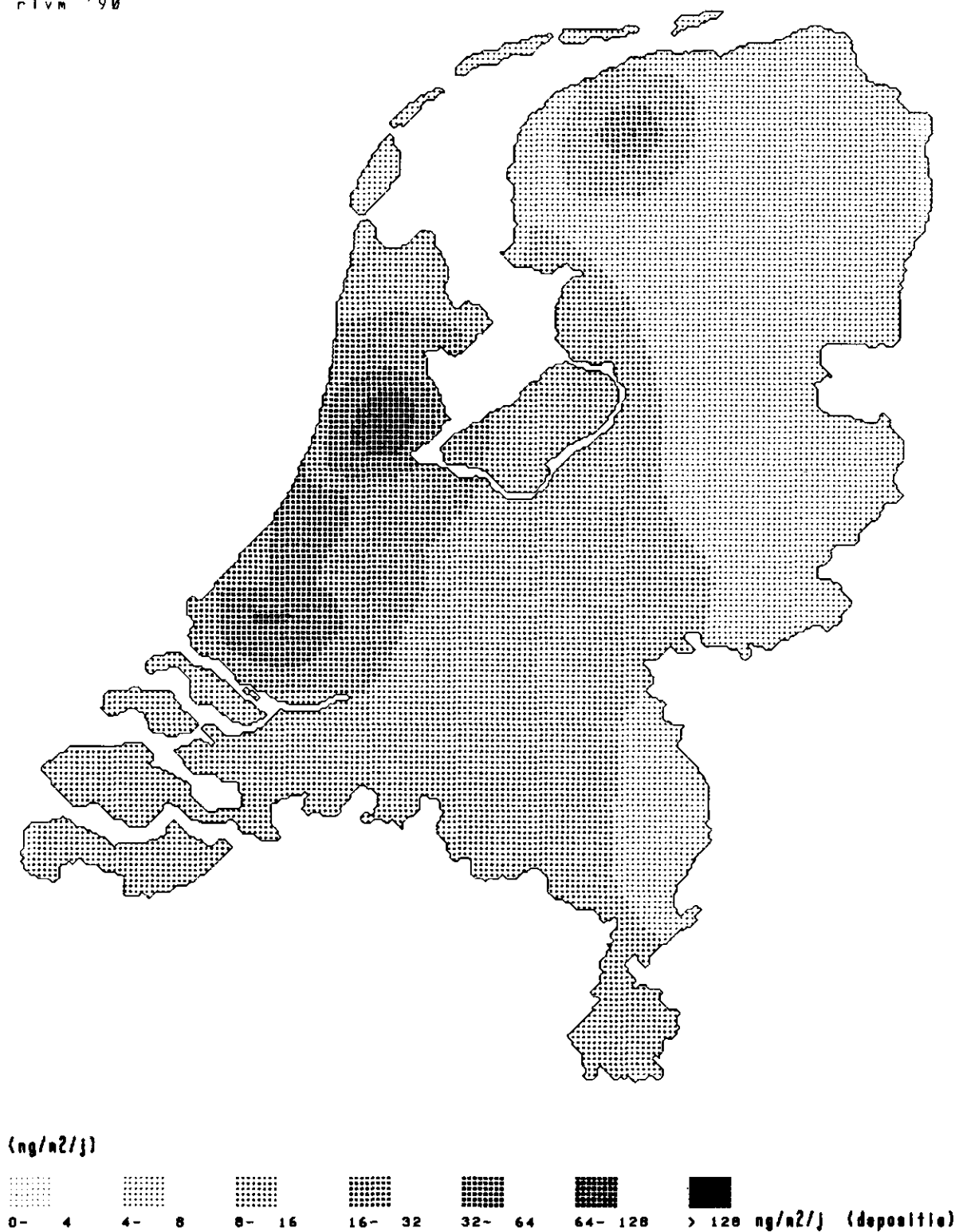
Een belangrijke variabele welke de verspreidingskarakteristieken en depositiesnelheid van dioxines bepaalt is de verhouding tussen aan deeltjes geadsorbeerde dioxines en dioxines in de gasfase. Wanneer metingen naar deze verhouding worden gedaan is het van belang om te weten of en zo ja welke bronnen er in de buurt van de monsternameplaats aanwezig zijn. Dioxines worden vaak gebonden aan deeltjes geëmitteerd. Wanneer nabij de bron gemeten wordt zal het grootste deel van de dioxines in gebonden vorm aanwezig zijn. Hoe verder van de bron hoe meer de verhouding verschuift naar de gasvormige dioxines. Dit is een logisch gevolg van de depositie van deeltjes en het hogere gehalte aan totaalstof nabij de bron.

3.4.1 Achtergronddepositie

Met de emissiegegevens van 1990 heeft van Jaarsveld een globaal overzicht gegeven (figuur 3.1) van de berekende depositie van dioxines in Nederland (van Jaarsveld et al., 1991).

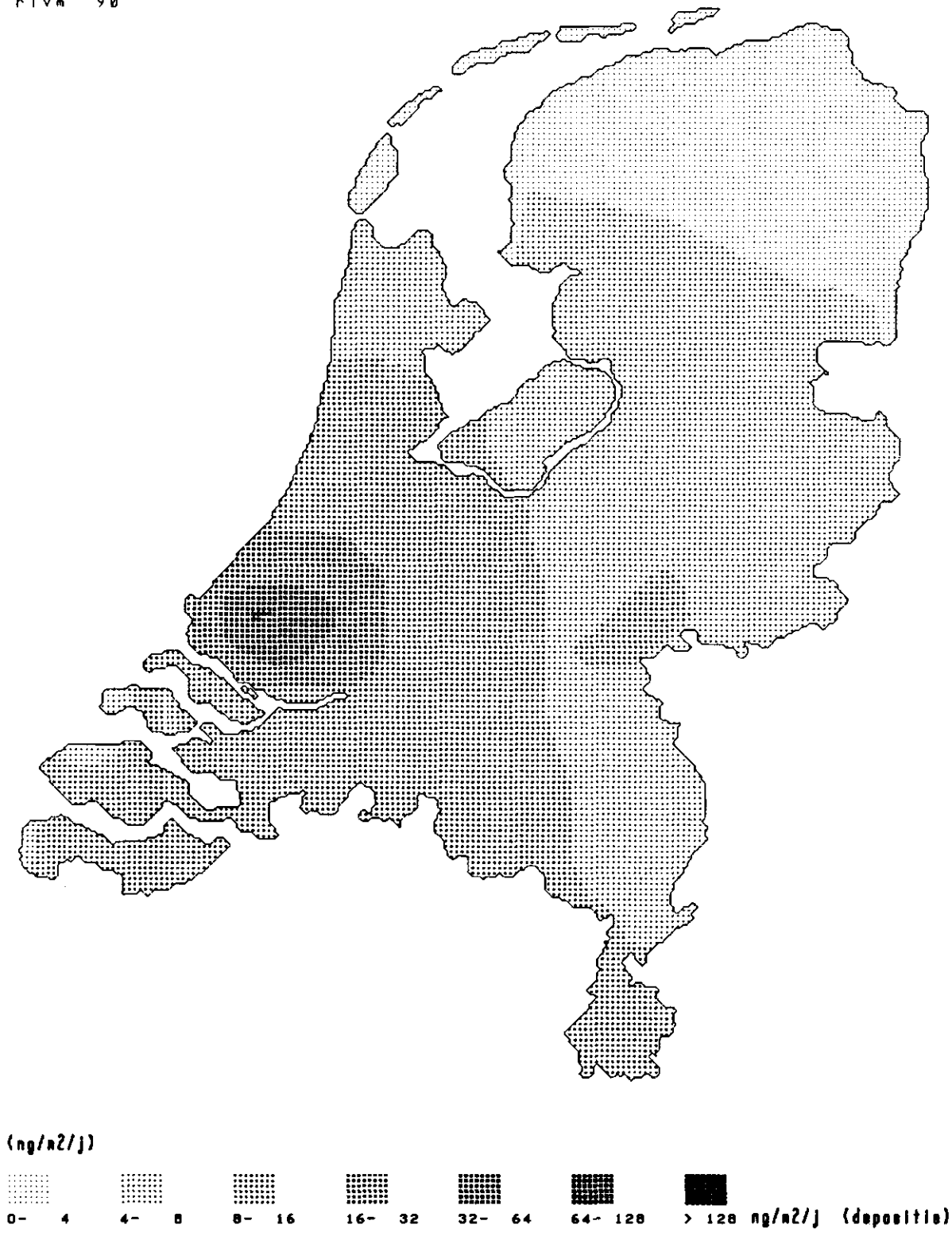
In figuur 3.1 is duidelijk te zien dat de depositie nabij AVI's aanzienlijk hoger is dan elders. Een afvalverbrandingsinstallatie in een landelijk gebied zoals die in Leeuwarden is duidelijk te zien als een puntbron. In de berekeningen zijn ook de buitenlandse emissies meegenomen. Opvallend is daarom de geringe invloed van het Ruhrgebied op de depositie in het zuid-oosten van ons land.

rilv m '90



Figuur 3.1 : Jaarlijkse totale depositie in Nederland in 1990 (ng TEQ/m^2) (van Jaarsveld et al., 1991)

rilv m '90



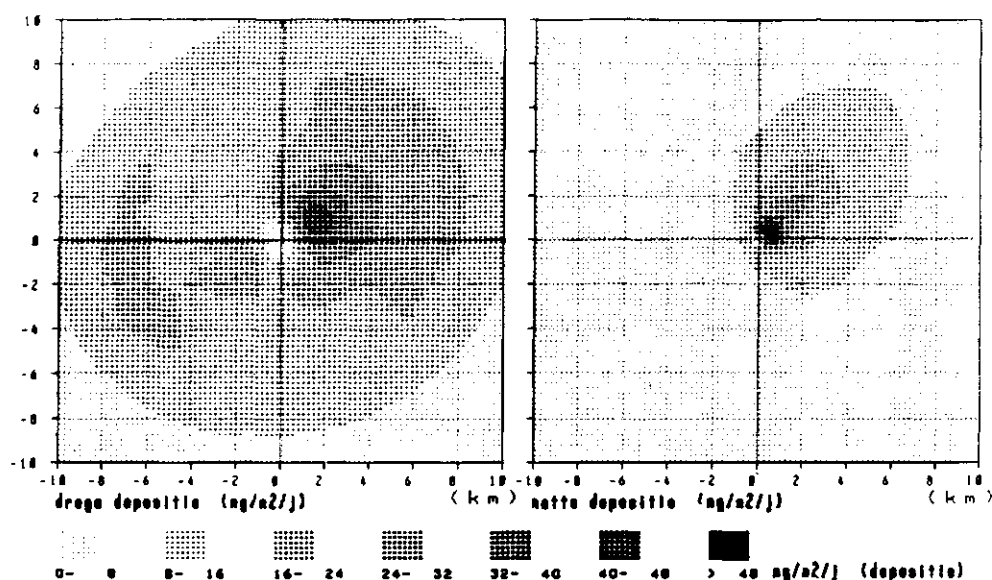
Figuur 3.2 : Jaarlijkse totale depositie in Nederland na de recente sluiting cq aanpassing van een aantal AVI's (ng TEQ/m²) (van Jaarsveld et al. 1991)

In figuur 3.2 (van Jaarsveld et al., 1991) is de invloed te zien van de recente sluiting cq aanpassing van een aantal AVI's (zie ook tabel 2.2).

De over heel Nederland gemiddelde depositie schat van Jaarsveld (1990) op 11 ng TEQ/(m².j). Op grote afstand van de bronnen wordt de depositie in Nederland geschat op 3 ng TEQ/(m².j). Rondom AVI's zal de depositie het hoogste zijn : tot ca. 200 ng TEQ/(m².j) (zie 3.4.2). De totale depositie in Nederland schat van Jaarsveld op ca. 400 g TEQ/j.

3.4.2 Depositie nabij de bronnen

Met het OPS-verspreidingsmodel kunnen modelberekeningen worden uitgevoerd voor de depositie van dioxines rondom specifieke bronnen. In figuur 3.3 zijn als voorbeeld de uitkomsten van een dergelijke berekening grafisch weergegeven.



Figuur 3.3 : Berekende jaarlijkse depositie nabij een AVI uitgedrukt in ng TEQ/m²

Uit de modelberekeningen blijkt dat (afhankelijk van bv. schoorsteenhoogte en temperatuur van het geëmitteerde gas) de maximale depositie gemiddeld over een een jaar ongeveer 700 m ten noordoosten van een AVI ligt. In figuur 3.3 is tevens te zien dat het maximum voor de natte depositie iets dichterbij de bron ligt dan het maximum voor de droge depositie.

In tabel 3.3 is een overzicht gegeven van deposities nabij acht AVI's. Opvallend zijn de hoge maximale deposities nabij de AVI-Zaandam en de AVR. In beide gevallen leverde dit problemen op voor de concentratie van dioxines in koemelk van melkveebedrijven uit de directe omgeving.

Aangezien de gegeven deposities uitkomst zijn van een modelberekening is bij het RIVM gezocht naar een manier om de berekende resultaten te verifiëren. Dit kan gebeuren via metingen van de geakkumuleerde gehalten van dioxines in de bodem nabij AVI's (Matthijssen et al., 1991a). Dioxines zijn in de bodem zeer stabiel en immobiel zodat de gehalten in de bodem een afspiegeling vormen van eerdere depositie. Wanneer de concentratie in de bodem bekend is kan m.b.v. een terugreke-

ning naar het verleden de gemiddelde jaarlijkse depositie worden geschat. De op deze wijze berekende depositie kan op de meeste plaatsen goed verklaart worden door de depositie die via de modelberekening wordt gevonden.

In verschillende gebieden nabij AVI's is ook een goede korrelatie gevonden tussen berekende depositie en de concentraties in koemelk (Mathijssen et al., 1991a). Om deze korrelatie te vinden is het belangrijk om de natte en de droge depositie afzonderlijk te kennen. Dioxines die via natte depositie op het gras terecht komen zullen voor het grootste deel direkt weer worden afgespoeld naar de bodem. De natte depositie zal daarom relatief weinig bijdragen aan de blootstelling van de koe.

Tabel 3.3 : Totale berekende depositie (inclusief achtergrond) rondom AVI's

LOKATIE	Gemiddelde depositie (20x20 km²) (ng TEQ/(m² . jaar)	Maximale depositie (ng TEQ/(m² . jaar)
AVI-Zaanstad	64	204
VVI-Alkmaar	12	38
OLAF-Leeuwarden	21	80
AVI-Noord, Amsterdam	26	31
na sluiting Zaanstad/Alkmaar	6	11
AVI-Den Haag	12	16
na sluiting Leiden	7	11
AVR-Rijnmond	31	124
ROTEB-Rotterdam	48	97
AVI-Roosendaal	10	13
GEVUDO-Dordrecht	-	40 ¹
AVIRA-Duiven	-	25 ¹
ARN-Weurt	-	20 ¹

Bron : Mathijssen et al. 1991b

3.5 Konklusies

Dioxines zullen in de atmosfeer zowel gebonden aan deeltjes als in gasvormige toestand voorkomen. De verhouding gebonden/niet gebonden zal groter worden naarmate dichter bij de bron gemeten wordt. Het grootschalige achtergrondnivo van dioxines in de Nederland wordt geschat op 1 pg totaal PCDD/m³ en 1 pg totaal PCDF/m³. In stedelijk gebied zal de concentratie waarschijnlijk enkele pg/m³ hoger zijn. Nabij bronnen zoals AVI's wordt op basis van modelberekeningen een hogere concentratie verwacht. De concentratie in regenwater wordt geschat op 500-750 pg/l (jaargemiddeld).

De over geheel Nederland gemiddelde depositie wordt geschat op 9 ng TEQ/(m².j). Op grote afstand van de bronnen loopt dit terug tot 3 ng TEQ/(m².j). Rondom AVI's kan de depositie oplopen tot ca. 200 ng TEQ/(m².j). De totale depositie in Nederland wordt voor 1989 geschat op ca. 400 g TEQ/j. De Nederlandse emissie naar lucht bedroeg in 1989 ruim 950 g TEQ/j, dit betekent dat er een netto export van dioxines was van rond de 500 g TEQ/j. De emissie van dioxines naar de lucht is het laatste jaar echter gedaald tot ca. 600 g TEQ/j waardoor ook de export van dioxines gedaald zal zijn.

¹ Schatting gebaseerd op een vergelijking met situaties bij AVI's waar gemeten is.

HOOFDSTUK 4

DIOXINES IN OPPERVLAKTEWATER

4.1 Inleiding

Dioxines kunnen via depositie uit de lucht in het oppervlaktewater terecht komen. In meren in Zwitserland en het Noorden van de VS is een duidelijke stijging van de sedimentbelasting met dioxines gevonden vanaf de jaren 40 (Czuczwa et al., 1985a, 1985b en 1986). De homologenprofielen (groepstotalen) in Zwitserland kwamen goed overeen met die in VS alsmede met die van dioxines aanwezig op stofdeeltjes afkomstig van stedelijke gebieden (Czuczwa et al., 1985b). Dit wijst op eenzelfde, over de wereld verspreide, diffuse bron : verbrandingsprocessen.

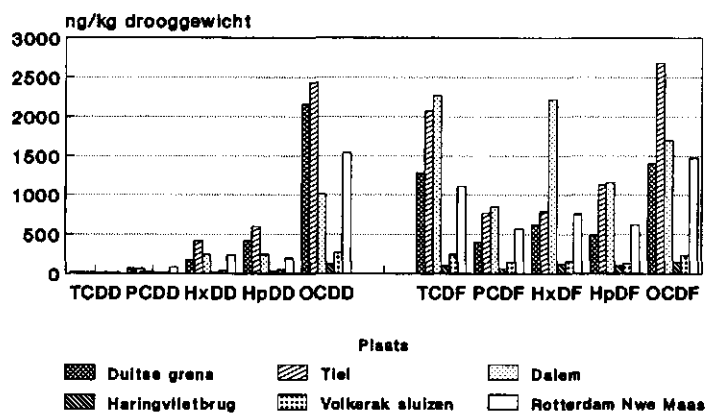
In de Nederlandse situatie zijn, met betrekking tot de verontreiniging van het oppervlaktewater met dioxines, industriële puntlozingen (zie 2.2) en de instroom vanuit het buitenland via de grote rivieren belangrijker dan depositie vanuit de lucht.

Dioxines behoren niet tot de verbindingen die zijn opgenomen in de landelijke meetnetten. Op dit moment worden bij het RIVM en Rijkswaterstaat de eerste stappen gezet om dioxines ook in het oppervlaktewater regelmatig te meten.

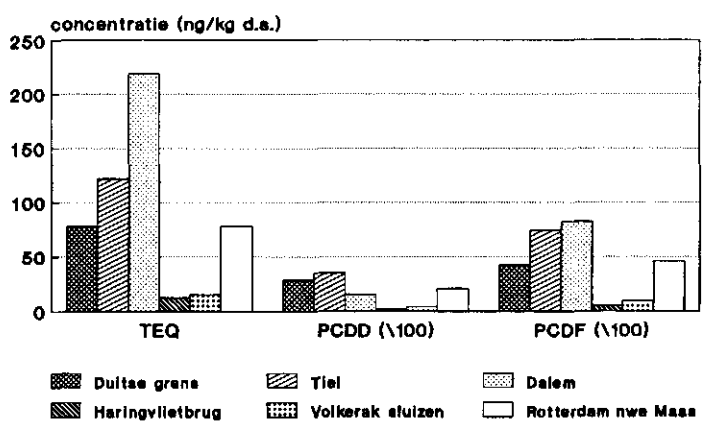
In 1984 en 1985 zijn er door de Universiteit van Amsterdam metingen verricht in het bezonken Rijn-sediment van km 155 tot 1000; Augst (Zwitserland) tot en met het Hollands Diep. In 1986 is door het RIZA een onderzoek gedaan naar gehalten van dioxines in sediment van Nederlands oppervlaktewater (Turkstra en Pols, 1986). Recent zijn door Rijkswaterstaat (DGW) monsters geanalyseerd uit de mondingen van een aantal rivieren die uitmonden op de Noordzee samen met een aantal monsters van sediment in de kustwateren (Evers et al., 1991)

4.2 Gehalten in sediment of waterbodem

In 1984 en 1985 werden metingen in Rijn-sediment verkregen door een onderzoek van de Universiteit van Amsterdam (Evers et al., 1988). In dit onderzoek werden in droog sediment concentraties gemeten van 200 ng/kg totaal PCDD/F's in het bovenstroomse gebied tot 18.000 ng/kg totaal PCDD/F's in het industriële benedenstroomse gebied. Uitgedrukt in TEQ liepen de concentraties uiteen van 0.01 ng/kg bovenstrooms tot 310 ng/kg droog sediment benedenstrooms. In figuur 4.1 en 4.2 zijn de resultaten voor het Nederlandse deel van de Rijn weergegeven. In het Nederlandse deel van de Rijn liepen de gehalten van dioxines in bezonken sediment uiteen van 12 naar 219 ng TEQ/kg d.s. De voorlopige Nederlandse signaalwaarde voor dioxines in de waterbodem bedraagt 100 ng TEQ/kg d.s. Deze signaalwaarde wordt plaatselijk dus fors overschreden. Over het algemeen was de verontreiniging met PCDF's van veel groter belang dan de verontreiniging met PCDD's. In dit onderzoek werd de hypothese gesteund dat het grootste deel van de PCDD/F's vervuiling afkomstig is van een bron gelegen tussen Bonn en Keulen (kilometer 660 en 687). Als mogelijke bronnen werden in dit onderzoek genoemd : de vorming van PCDD/F's als ongewenst bijproduct bij industriële processen in de omgeving en onvolledige verbranding van PCB-houdend afval. Een andere belangrijke konklusie uit dit onderzoek was dat het grootste deel van de vervuiling van het Nederlandse aquatische milieu met dioxines afkomstig is van grensoverschrijdende milieuverontreiniging (tevens gekonkludeerd door Turkstra en Pols, 1986).



Figuur 4.1 : Dioxines in Rijn-sediment in 1984 (Evers et al., 1988)



Figuur 4.2 : Dioxines in Rijnsediment in 1984 (Evers et al., 1988)

Turkstra en Pols hebben in 1986 de resultaten een onderzoek gepubliceerd waarbij de gehalten van dioxines in het sediment van Nederlands oppervlaktewater op diverse plaatsen gemeten zijn. De resultaten van dit onderzoek zijn (uitgedrukt in totaalgehalten PCDD/F's) weergegeven in Tabel 4.1,

Tabel 4.1 : PCDD/F's in sediment van Nederlands oppervlaktewater op droge stof basis

Meetpunt	koncentratie PCDD/F's (µg/kg)	%PCDF's	TEQ (ng/kg)
Chemiehaven	123	98	4040
Laurensnaven	80	90	2560
1° Petroleumhaven	11,6	81	252
3° Petroleumhaven	19,7	23	22,7
Hollandse IJssel, Kat.dijk.pol.	12,0	71	172
Hollandse IJssel, Gouderak	6,6	65	41,7
Hollandse IJssel, Sliksloot	6,7	56	114
Nieuwe Merwede	19,2	50	1190
Nieuwe Maas, Noordereiland	8,3	70	139,5
Haringvliet, H12	6,6	67	117
Hollands Diep, Moerdijk	3,7	37	24,6
Westerschelde	2,9	31	27,7
IJmeerput	4,2	57	116
IJsselmeer, den Oever	6,0	71	90,8
Ketelmeer	1,0	56	13,0
Veluwemeer	0,6	30	9,7
Maas, Roermond	3,4	61	81,5
Maas Grave	3,1	29	7,6
Noord-Hollandskanaal	1,0	36	12,1
Rijn, Lobith (zwevend stof)	3,7	60	23,5
Uiterwaard Lobith (I)	11,4	52	176
Uiterwaard Lobith (II)	0,2	65	4,1
Waddenzee (Balgzand) ¹	1,0	60	21,0
Waddenzee (midden) ¹	0,6	58	8,3
Eems Dollard ¹	1,0	46	9,6
Oostergronden (54° NB) ¹	0,7	53	11,6
Nieuwe waterweg ¹	1,8	65	45,5
Westerschelde ¹	1,3	56	15,5

Bron : Turkstra en Pols, 1986 (m.b.v. kongeneerspecifieke gegevens van Rijkswaterstaat)

¹ Evers et al. (1991)

Metingen in de waterfase worden niet of nauwelijks uitgevoerd. Door hun lage oplosbaarheid en hoge lipofiliteit zullen dioxines echter voor het grootste deel adsorberen aan sediment of accumuleren in biota.

De Stichting Reinwater heeft in een recent onderzoek aangetoond dat het afvalwater van een aantal chemische industrieën en een aantal papier/pulp-verwerkers hogere concentraties dioxines bevatte dan het Rijnwater (Verhoog en Dulfer, 1990).

In 1990 is een rapport verschenen van het RIVM waarin de resultaten van de dioxinemetingen in de nabijheid van champignonkwekerijen werden vermeld (Liem et al., 1990). De gevonden gehalten in de waterbodem bedroegen 60 en 430 ng/kg droge stof. Het patroon van de homologe groepen wees in de richting van het PCP als bron voor deze verontreiniging.

Een recent onderzoek aan boorkernen uit de bodem van het Ketelmeer heeft meer inzicht verschaft over het verloop van de dioxine-belasting van het Rijnsediment in de afgelopen 40 jaar (Beurskens

et al., 1991). Het hoogtepunt van de dioxinebelasting heeft gelegen tussen 1960 en 1975. De dioxinegehalten in het sediment uit die periode lopen op tot bijna 7.000 ng totaal dioxines/kg droge stof, en zijn daarmee ruim driemaal hoger dan in het recente sediment. Het aandeel van 2,3,7,8-TCDD was in de zestiger jaren tussen 300 en 500 ng/kg droge stof, terwijl dit kongeneer niet meer is aangetoond in het recent bezonken materiaal (< 10 ng/kg d.s.) Door de lagere concentraties in de afgelopen jaren is op veel plaatsen het meest verontreinigde sediment tegenwoordig bedekt met een relatief schonere laag. De hydrologische dynamiek van de rivier kan echter de oudere sedimenten niet afdekken of door erosie weer blootleggen, zodat dioxines uit het verleden plaatselijk ook nu nog effecten kunnen veroorzaken op het ecosysteem. Het onderzoek van de komende jaren bij Rijkswaterstaat zal zich richten op de opsporing van dergelijke lokaties.

4.3 Gehalten in waterorganismen

Dioxines kunnen in waterorganismen terecht komen via (zwevend) sediment en via direct contact met dioxines in opgeloste vorm. Het grootste deel van de dioxines in oppervlaktewater is gebonden aan sediment (1.3.1). De belangrijkste bron van blootstelling van waterorganismen zal daarom lopen via zwevend stof en de waterbodem. Dioxines kunnen in het aquatisch milieu bioaccumuleren, dat wil zeggen dat ze zullen ophopen in biota. Aangezien de afbraaksnelheid binnen organismen laag is (1.3.2) zal het gehalte dioxines in organismen die aan de top staan van een voedselketen aanzienlijk hoger zijn dan in organismen die relatief laag staan in een voedselketen. De dioxines hopen zich voornamelijk op in de lever en in het vetweefsel van de organismen.

In 1990 zijn de resultaten van metingen die tot dan toe waren uitgevoerd naar gehalten van dioxines in Nederlandse visserijproducten samengevat (Hagel, 1990). De resultaten van dit overzichtsrapport zijn weergegeven in tabel 4.2.

In tabel 4.2 is te zien dat de concentraties in de zuidelijke Noordzee aanzienlijk hoger liggen dan in het noordelijk deel en de Atlantische Oceaan. Verder zijn de gehalten op basis van vetgehalte in kabeljauwlever uit de Noordzee lager dan die in snoekbaars uit het binnenwater. Opvallend is het relatief lage gehalte in paling uit het binnenwater. De hoogste concentraties werden gevonden in vis uit het Hollands Diep en de Haringvliet, typisch gebieden waar veel zwevend stof is bezonken in het verleden vanwege lagere stroomsnelheid van het water aldaar. Het laat zich aanzien dat dioxines zich sterker ophopen in de levers van vissen dan in het spierweefsel.

Hieronder is een samenvatting gegeven van de gehalten van dioxines in Nederlandse visserij producten (in pg TEQ/g vet).

	<u>MIN</u>	<u>GEM</u>	<u>MAX</u>
Paling	10	25	50
Vislever	10	200	400
schelpdieren	50	80	120

Tabel 4.2 : Dioxinegehalten in Nederlandse visserij produkten (in pg TEQ/g)

MONSTER	VANGSTPLAATS	Dioxinegehalte op produktbasis	Dioxinegehalte op vetbasis	Vetgehalte (g/kg)
kabeljauwlever	Noordzee-Noord	12,0	24	500
	Noordzee- centraal	20,8	112	186
	Noordzee-Zuid	57,9	128	451
	Noordzee-Zuid	71,2	174	410
heeklever	Zuid van Ierland	9,0	16	550
snoekbaarslever	IJsselmeer	10,0	192	52
	Hollands Diep	23,3	416	56
	Haringvliet	21,5	384	56
	Hollandse IJssel	15,0	333	45
	Noordzeekanaal	12,5	181	69
	(Westzaner Gat, Zijkanaal E)			
	Noordzeekanaal, km 18 (Van Riebeeckhaven)	16,8	193	87
	Noordzeekanaal (Amerikahaven)	22,1	270	82
mosseivlees	Eems	1,08	72	15
	Waddenzee-Oost	0,66	57	11,5
	Waddenzee-West	1,43	121	11,8
	Oosterschelde (Hammen)	0,85	76	11,2
mosseimiddendarmklier	Oosterschelde (Hammen)	1,58	64	24,5
palingvlees	Nieuwe Merwede	2,6	13	207
	Hollandse IJssel	5,5	42	130
	Rijn (Lobith)	3,6	20	176
	Nieuwe Merwede	4,8	25	194
	Hollands Diep	5,4	28	196
	Haringvliet	7,6	47	163
	IJssel (Deventer)	4,5	26	176
	Lauwersmeer	2,5	13	190

Bron : Hagel, 1990

4.4 Konklusies

Het Nederlandse oppervlaktewater zal voornamelijk belast worden via direkte lozingen en veel minder via de depositie vanuit de lucht. In het stroomgebied van de Rijn zijn concentraties gemeten van 0,01 ng TEQ/kg droog sediment bovenstrooms tot 310 ng TEQ/kg d.s. benedenstrooms. In Nederland was de hoogst gemeten concentratie in Rijnsediment 219 ng TEQ/kg d.s.

Dit is ruim twee maal hoger dan de signaalwaarde voor waterbodembodem. In de Rotterdamse havens zijn nog hogere gehalten gevonden : tot 4040 ng TEQ/kg.

Er zijn sterke aanwijzingen dat in het verleden (tussen 1960 en 1975) een hoogtepunt is bereikt in de belasting van de Nederlandse waterbodembodem met dioxines. In die tijd was het aandeel van 2,3,7,8-TCDD in de totale concentratie dioxines aanzienlijk hoger dan nu. Dit zou verklaard kunnen worden door het *grotere* aandeel van de chloorfenolen produktie als bron voor dioxines in die tijd.

De concentraties van dioxines in met name kabeljauwlever en snoekbaarslever kunnen de Canadese en Amerikaanse richtwaarden overschrijden. Deze richtwaarden zijn echter opgesteld voor het totale eetbare gedeelte van vis. Er kan dus nog geen konklusie worden getrokken op basis van deze gegevens.

HOOFDSTUK 5

DIOXINES IN BODEM

5.1 Inleiding

Dioxines kunnen in de bodem terecht komen via :

- directe emissies (lokaal :stort,verbranding ;diffuus :gebruik verontreinigd RWZI-slib/slootschoningsmateriaal)
- inunderen van uiterwaarden
- depositie vanuit de lucht

Via de stort van huishoudelijk afval komt ca. 200 g TEQ/j lokaal op de bodem terecht (Bremmer, 1991). Verder komt 65% van het bij AVI's gevormde vliegias, ofwel ca. 900 g TEQ/j, terecht op stortplaatsen (Nagelhout, 1989). De andere 35% (ca. 500 g TEQ/j) wordt gebruikt in diverse bouwmaterialen die uiteindelijk ook gestort zullen worden. Ook via de stort van chemisch afval kunnen dioxines in de bodem terecht komen.

Van het in Nederland geproduceerde zuiveringsslib wordt ongeveer 50% (in d.s.) gebruikt als meststof in de landbouw en ongeveer 40% gestort (Nagelhout, 1989). Dit komt neer op een emissie naar de bodem van ca. 15 g TEQ/j via het gebruik als meststof en ca. 10 g TEQ/j via stort.

In Nederland wordt op verschillende plaatsen verontreinigd baggerslib gestort. Wanneer aangenomen wordt dat het gemiddelde gehalte ca. 1,2 ng TEQ/kg (v Egmond, 1991) natte stof bedraagt en dat 45% wordt gestort (van een totaal van $60 \cdot 10^9$ kg natte stof) bedraagt de stort uitgedrukt in TEQ ca. 30 g/j.

Er zijn aanwijzingen dat via het inunderen van uiterwaarden aanzienlijke hoeveelheden dioxines in de bodem terecht komen (v. Egmond, 1991; Turkstra en Pols 1986). Turkstra en Pols vonden als hoogste concentratie in een uiterwaard bij Lobith 176 ng TEQ/kg d.s. (zie tabel 4.1).

De meeste aandacht van de overheid gaat op dit moment uit naar de verontreiniging van de bodem als gevolg van de depositie uit de lucht. De totale depositie in Nederland wordt geschat op ca. 330 g TEQ/j (Jaarsveld, 1990). De depositie is nabij grote bronnen echter aanzienlijk hoger dan elders : tot ruim 200 ng TEQ/(m².j) (zie 3.4.2).

Door het RIVM en TAUW worden incidenteel metingen verricht naar de gehalten dioxines in de bodem. Bij dit soort metingen worden vaak referentie-metingen gedaan in relatief schone gebieden. Momenteel wordt in het kader van het Basisdocument Dioxines gewerkt aan een systematische serie metingen door heel Nederland.

5.2 Gehalten in de bodem

De resultaten van de metingen die in Nederland in de omgeving van AVI's zijn verricht naar dioxines in de bodem zijn, uitgedrukt in respektievelijk ng TEQ/kg d.s. en ng TEQ/kg organische stof, samengevat in de tabellen 5.1 en 5.2. De metingen in Bergambacht kunnen gezien worden als achtergrondmetingen.

Tabel 5.2 : Dioxines in verschillende bodemonsters rondom AVI's in ng TEQ/kg droge stof

LOKATIE	Tijdstip	0-1	1-2	2-10	Diepte (cm) 10-25	10-50	0-2	0-5
Lickebaert	okt 1989	18-51	13-55	10-26	<1	-	-	-
Zaandam	apr 1990	-	-	12-46	-	2-5	13-252	-
Leeuwarden	aug-1990	-	-	-	-	-	-	2-23
Bergambacht (referentie)	okt 1989	5-9	1-3	2-9	-	-	-	-

Bronnen : de Jong, 1990b; Matthijssen, 1991a; de Jong, 1991a.

Tabel 5.3 : Dioxines in verschillende bodemonsters rondom AVI's in ng TEQ/kg organische stof

LOKATIE	Tijdstip	0-1	1-2	2-10	Diepte (cm) 10-25	10-50	0-2	0-5
Lickebaert	okt 1989	112-291	165-295	110-310	13-23	-	-	-
Zaandam	apr 1990	-	-	222-386	-	14-68	167-892	-
Leeuwarden	aug-1990	-	-	-	-	-	-	57-869
Bergambacht (referentie)	okt 1989	38-65	11-26	30-94	-	-	-	26-62

Bronnen : de Jong, 1990b; Matthijssen, 1991a; de Jong, 1991a.

(- = niet gemeten)

De dioxines blijken vrij homogeen verdeeld te zijn over de toplaag van 0-2 cm. Het gehalte in de laag van 2-10 cm varieert maar is gemiddeld 40% lager dan die in de toplaag. Beneden de 10 cm zijn dioxines niet of nauwelijks aantoonbaar. De concentraties in de toplaag in het referentiegebied zijn aanzienlijk lager. In het Lickebaert gebied, rondom Zaandam en gedeeltelijk rondom Leeuwarden werd de voorlopige grenswaarde voor veeteeltgebieden (10 ng TEQ/kg d.s.) overschreden. Opvallend is dat de gehalten in het referentiegebied Bergambacht deze grenswaarde naderen. De signaleringswaarde voor de bodem in woongebieden (1000 ng TEQ/kg d.s.) werd bij geen van de monsters overschreden.

In 1984 zijn in Duitsland in opdracht van het ministerie voor milieu metingen verricht naar de gehalten van dioxines in bodem en gewassen. Deze metingen werden uitgevoerd op lokaties waar RWZI-slib werd gebruikt als meststof en op een aantal referentie-lokaties. De bodemonsters werden genomen op een diepte van 6-10 cm. De slibgift varieerde tussen 100 en 1000 t/ha. In tabel 5.1 is de range aangegeven van de gevonden gehalten in de bodem.

Tabel 5.1 : Range van gehalten in bodem bemest met RWZI-slib in ng TEQ/kg droge stof.

MONSTER	Miniumum	Gemiddelde	Maximum
Bodem met slib-gift	4,4	62,5	261,2
Bodem zonder slib-gift	0,1	0,9	2,2

Bron : Hagenmaier, 1990

¹ Berekend met BGA-TEF's, komen 1,5 - 2 x lager uit dan I-TEF's

In dit Duitse onderzoek bleek dat de gehalten van dioxines in sla en klaver een duidelijke korrelatie vertoonden met de gehalten dioxines in de bodem. Bij andere gewassen, aardappelen, ramenas en tarwe kon een korrelatie met de dioxinegehalten in de bodem echter niet eenduidig worden vastgesteld.

In Duitsland zijn het afgelopen jaar (volgens de discutabele bron "Der Stern") zeer hoge gehalten van dioxines gevonden in de bodem : van enkele ng TEQ/kg d.s. tot een miljoen ng ofwel één mg TEQ/kg d.s. De hoogste gehalten werden gevonden op bedrijfsterreinen.

Op een stortplaats in de Volgermeerpolder, waar naast stedelijk afval in het verleden ook chemisch afval is gestort, zijn verhoogde gehalten van dioxines gevonden in bodem, waterbodem en biota.

Het verbranden van kabels en autowrakken kan lokaal sterk verhoogde gehalten van dioxines in de bodem veroorzaken (Liem et al., 1991). De gevonden gehalten liggen tussen 60 en 98.000 ng TEQ/kg droge stof. De voorgestelde signaalwaarde van 1000 ng TEQ/kg droge stof werd bij negen van de vijftien monsters overschreden.

5.3 Konklusies

Via de depositie vanuit de lucht, het onderlopen van uiterwaarden, het gebruik van verontreinigde meststoffen en stort cq verbranding van afval kunnen dioxines in de bodem terecht komen. In totaal komt jaarlijks meer dan 2 kg TEQ op de bodem terecht. De achtergrondconcentraties in de bodem bedraagt enkele ng TEQ/kg d.s..

De hoogst gemeten concentratie nabij AVI's is ruim 250 ng TEQ/kg d.s. (nabij Zaandam). Op brandplaatsen waar kabelafval wordt verbrand is de maximaal gemeten concentratie 98.000 ng TEQ/kg d.s..

Dioxines die via depositie op de bodem terecht komen blijken homogeen verdeeld te zijn over de toplaag van 0-2 cm. Het gehalte in de laag van 2-10 cm varieert maar is gemiddeld 40% lager dan in de toplaag.

Het dioxineprobleem in de bodem lijkt een sterk lokaal karakter te hebben.

HOOFDSTUK 6

DIOXINES IN LANDBOUWHUISDIEREN

6.1 Inleiding

De opname van dioxines door landbouwhuisdieren geschied voornamelijk via de voeding. In vergelijking met de opname van dioxines door mensen (zie Hoofdstuk 7) zal de directe blootstelling bij landbouwhuisdieren van groter belang zijn. Landhuisdieren staan immers meer in contact met de bodem en het oppervlaktewater. Veevoeder dat verbouwd is nabij bronnen van dioxines kan een belangrijke bijdrage leveren aan de totale blootstelling van de dieren.

Bij de konsumptie van produkten afkomstig van besmette dieren zal ook de mens worden blootgesteld aan dioxines. De "normale" blootstelling via melkprodukten is met ca. 38% de grootste post in de gemiddelde menselijke blootstelling (zie 7.3). Wanneer boven de achtergrond gekontamineerde zuivel wordt gekonsumeerd kan de totale blootstelling sterk stijgen.

De hoogste in probleemgebieden in Nederland gemeten gehalten in melkvet liggen rond de 14 pg TEQ/g melkvet terwijl het achtergrondnivo rond de 2 pg TEQ/g melkvet bedraagt. Als gevolg van konsumptie van tot 14 pg TEQ/g vet gekontamineerde melk zou de totale blootstelling voor ca. 1% van de bevolking de nieuwe TDI twee maal overstijgen (zie 7.2). Het Nederlandse beleid heeft zich daarom vooral gericht op het controleren van de gehalten van dioxines in koemelk van veehouderij bedrijven rondom de grote bronnen.

In de literatuur zijn aanwijzingen dat de gehalten van dioxines in de verschillende vetkompartimenten van koeien (dit geldt overigens ook voor mensen) goed overeenkomen (Peterson, 1983). In een Nederlands onderzoek naar de toxicokinetiek van dioxines in de lacterende koe (Olling et al., 1990) werd een verhouding tussen de concentraties (uitgedrukt in TEQ) in lichaams- en melkvet gevonden van tussen 1 en 2. De onderzoekers vonden dat er globaal een evenwicht lijkt te bestaan tussen de concentraties in lichaams en melkvet maar er werden ook afwijkingen gevonden. Wanneer er sprake is van een evenwicht zullen de concentraties van dioxines in melkvet een goede afspiegeling vormen van de concentraties in het vetweefsel van het lacterende dier. In Nederland zijn in de periode van 1989-1990 een aantal monsters van landbouwhuisdieren uit verontreinigde gebieden en referentiegebieden geanalyseerd (de Jong et al., 1990a).

In de nu volgende paragrafen zullen de resultaten van de metingen in melk en vlees afkomstig van landbouwhuisdieren worden besproken. Hierbij worden de gehalten uitgedrukt in de meest gangbare eenheid pg/g die identiek is aan de eenheid ng/kg.

6.2 Gehalten van dioxines in melk

In Nederland zijn de afgelopen jaren op verschillende plaatsen een groot aantal melkmonsters geanalyseerd op de aanwezigheid van dioxines. In dit zogenaamde "monitor-project" zijn in de buurt van belangrijke bronnen representatieve melkveebedrijven geselecteerd waarbij de melk wordt bemonsterd. Rondom een aantal bronnen zijn gedurende een langere perioden monsters genomen: Culemborg (1 bedrijf), Duiven (2 bedrijven), Lickebaert (5 bedrijven) en Zaandam (4 bedrijven). Verder zijn ook rondom de AVI's van Amsterdam, Leeuwarden en Alkmaar een aantal melkmonsters geanalyseerd. De analyse-gegevens uit het monitor-project op plaatsen waar gedurende langere tijd monsters zijn genomen zijn weergegeven in tabel 6.1 welke afkomstig is uit het 3^e en 4^e deelrapport van het monitor-project (Kootstra et al., 1991a en b).

Tabel 6.1 : Overzicht van gehalten dioxines in pg TEQ/g melkvet, in koemelk, in monitoring gebieden. Vetgedrukt zijn maandgemiddelde monsters de rest zijn daggemiddelde monsters (Kootstra et al. 1991).

maand bedrijfscode	mei/jun 89	juli aug 89	sep.- okt. 89	jan 90	feb 90	maa 90	apr 90	mei 90	juni 90	juli 90	aug 90	sep 90	okt 90	nov 90	dec 90	jan 91	feb 91	maa 91	apr 91
CULEMBORG																			
Cu-C			6.5	8.6	8.5	7.2	5.8	5.6	5.5	4.8	4.0	3.1	4.0	5.2	5.0	5.9	5.6	3.6	2.8
DUVEN																			
Dui-A		5.4	5.8	8.4	8.9	10.0		4.3	5.5	4.9	4.3	4.2	4.4	3.5	2.6	2.5	4.5	2.2	2.5
Dui-B		4.7	5.9					4.2	4.4	4.0	3.3	3.6	3.5	3.9	5.2	5.9	2.6	3.5	3.0
LICKENBAERT																			
Li-B	12.2		7.2		7.4	6.7	7.9	7.1	7.2	8.3	8.0	7.0	9.4	9.4	7.3	6.3	5.0	5.1	6.0
Li-D	10.6		6.5								5.6	5.0	8.0	12.9	9.5	8.2	5.6	5.4	6.2
Li-H	9.9		6.5								8.5	6.7	8.1	13.7	10.7	11.0	5.8	4.8	5.1
Li-K	5.8		5.1		4.7	4.4	5.3	3.8	5.4	10.3	6.7	5.5	6.8	7.1	5.9	5.4	4.9	4.6	4.4
Li-L	9.0/6.5										6.7	5.5	6.6	6.9	6.0	6.1	5.3	6.0	5.9
5.9 : Gehalte met een geschatte relatieve standaarddeviatie van 10 %																			
Niet bemonsterd of geanalyseerd.																			
maand bedrijfscode	mei/juni 1989	juli-aug. 1989	sep.-okt. 1989	januari 1990	februari 1990	maart 1990	april 1990	mei 1990	juni 1990	juli 1990	augustus 1990	september 1990	oktober 1990	november 1990	december 1990				
ZAANDAM																			
Za-A		6.3	12.1		10.0	9.1	8.8	7.1	5.7	4.2	3.6	3.8	4.5	5.2					
Za-B		4.7	9.7		9.2	8.7	7.5	5.8	5.3	4.9	3.7	3.3	3.8	3.7					
Za-C		5.8	9.9		13.5	12.0	8.7	7.4	7.0	5.1	4.0	3.3	4.1	4.1					
Za-D			4.6			5.5	5.9	4.1	3.4	2.4	1.9	1.9	2.7	2.2					
Niet bemonsterd of geanalyseerd.																			

Een belangrijke konklusie uit het monitoring-project is dat het gehalte van dioxines in koemelk sterk kan fluktuëren. Eén van de oorzaken hiervoor kan het gebruik van kuilvoer in de stalperiode zijn (Kootstra et al., 1991a). Na het sluiten van de AVI-Zaandam op 19 april 1990 is een duidelijke teruggaande trend te zien van de concentraties van dioxines in koemelk van omliggende bedrijven. Aan het eind van het jaar lijken de concentratie zich te stabiliseren op een nivo van ongeveer 4 pg/g melkvet. Dit gehalte ligt nog steeds boven het landelijk gemiddelde van 2 pg/g melkvet. Een mogelijke verklaring hiervoor is de grondopname die plaats vindt zowel bij het grazen als bij het toepassen van zomerstalvoeding en het voeren van grassilage in de winter (Berende, 1990). De hoeveelheid grond die wordt opgenomen is voor een groot deel afhankelijk van de weersomstandigheden : in een nat jaar kan ongeveer twee maal zoveel grond worden opgenomen als in een droog jaar. De gemiddelde grondopname van een koe wordt geschat op 225g per dier per dag (Berende, 1990). Bij de metingen rond Culemborg is een sterk dalende trend te zien vanaf januari 1991. Naar een verklaring hiervoor wordt nog gezocht.

In tabel 6.2 is een overzicht gegeven van de ranges van concentraties in koemelk die in 1990 gevonden werden bij de overige metingen binnen het monitoring-project.

Tabel 6.2 : Gevonden concentraties van dioxines in melkvet, 1990

LOKATIE	GEHALTE DIOXINES IN KOEMELK (pg TEQ/g melkvet)
Alkmaar	2,8 - 8,1
Leeuwarden	1,0 - 2,4
Amsterdam	1,8 - 3,8
na sluiting Zaandam/Almaar	2,1 - 3,0

Bron : Matthijsen et al. (1991)

Slechts in één geval (Alkmaar) werd een tijdelijke overschrijding gevonden van de tijdelijke Warenwetnorm van 6 pg TEQ/g melkvet. De overige gehalten liggen rond het landelijke achtergrondnivo van 2 pg TEQ/g melkvet.

6.3 Gehalten van dioxines in landbouwhuisdieren

In tabel 6.3 zijn de resultaten weergegeven van een Nederlands onderzoek naar dioxines in landbouwhuisdieren (de Jong et al. 1990a).

Tabel 6.3 : Gehaltes in vlees, organen, vetweefsel en melk van landbouwhuisdieren

Gebied	dier	produkt	dioxinegehalte (pg TEQ/g vet)	vetgehalte (%)	TEQ op produktbasis (pg/g)	TEQ-gehalte in melk ¹ (pg/g melkvet)
Lickebeartgebied	Stier	nekvet	8,8	100	8,8	7,5/10,3
		buikvet	8,0	100	8,0	
		spiervlees	8,8	2,1	0,18	
	Koe	nekvet	7,2	100	7,2	6,5/9,9
		buikvet	6,9	100	6,9	
		spiervlees	6,7	4,5	0,30	
	Schaap	nekvet	10,6	100	10,6	6,2/6,4
		buikvet	9,8	100	9,8	
		spiervlees	11,2	11,7	1,31	
		melk	7,9	6,3	0,50	
	Stier	nekvet	7,6	100	7,6	6,5/9,0
		spiervlees	- ²	1	-	
	Stier	nekvet	6,9	100	6,9	6,5/9,0
		spiervlees	-	1,1	-	
	Stier	nekvet	6,1	100	6,1	6,5/10,6
		spiervlees	-	1,7	-	
Culemborg	fokschaap	melk	8,0	9,3	0,74	6,4
	slachtschaap	nekvet	12,0	100	12,0	6,4
		buikvet	11,5	100	11,5	
		levervet	13,6	100	13,6	
	ram	melk	16,3	5,8	0,95	6,4
		vlees	18,0	4,6	0,83	

Bron : de Jong et al. (1990a)

Eén van de konklusies uit dit onderzoek was dat de dioxinegehalten in de slachtprodukten (vlees/vet/organen) een goede overeenkomst vertoonde met de gehalten in de melk van hetzelfde dier. Dit is in overeenstemming met het resultaat van het onderzoek naar de toxicokinetiek van dioxines in de lacterende koe (Olling et al., 1990). Het achtergrondnivo voor melk in Nederland werd in het onderzoek van de Jong et al. geschat op 0,8-2,5 pg TEQ/g melkvet. Wanneer aangenomen wordt dat dit achtergrondgehalte een goede afspiegeling is van de achtergrondgehalten in slachtprodukten kan gekonkludeerd worden dat de gehalten van dioxines in de dieren uit de gekontamineerde gebieden matig tot sterk verhoogd zijn. Een andere konklusie uit dit onderzoek

¹ Dioxine-gehalte in melk van hetzelfde bedrijf in eerdere perioden.

² Niet analyseerbaar vanwege lage vetgehalte.

was dat ruwvoer uit verontreinigd gebied de belangrijkste bron van dioxines vormde. Gevonden werd dat de invloed van stalling op het gehalte van dioxines in het vet niet significant aantoonbaar was. Hieruit kan gekonkludeerd worden dat de directe blootstelling via de bodem een ondergeschikte rol speelt.

Verder bleken de gehalten in schapen iets hoger te zijn dan in koeien. Een verklaring hiervoor wordt gezocht in de verschillen in de farmacokinetiek tussen koeien en schapen. Een onderzoek hiernaar wordt op dit moment uitgevoerd bij het RIVM (Olling et al., 1990). Merkwaardig is het relatief lage gehalte in schapemelk in het Lickebaertgebied. Bij de AVI-Leeuwarden werd een veel hoger gehalte gevonden in een schapemelk monster dan in de geanalyseerde koemelk. Beide waren echter incidentele metingen zodat hier geen konklusies aan kunnen worden verbonden.

Het vetgehalte van vleesprodukten hangt, in tegenstelling tot het vetgehalte in melk, sterk af van het soort produkt. Voor de blootstelling van de mens aan dioxines als gevolg van vleeskonsumptie is het vetgehalte van de vleesprodukten daarom van doorslaggevend belang.

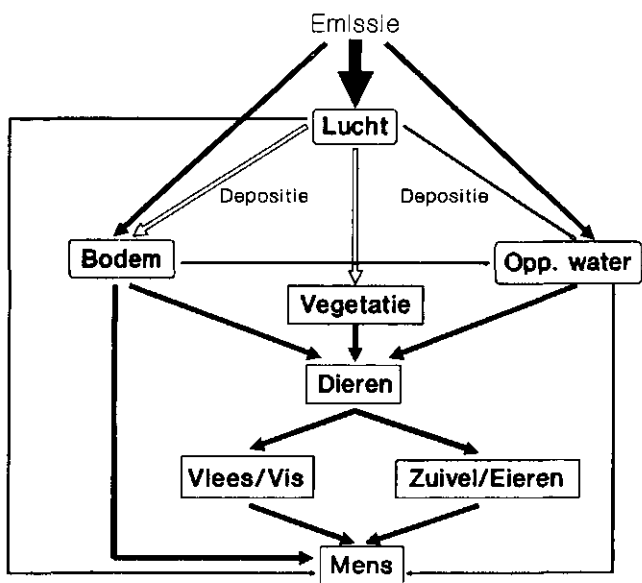
6.4 Konklusies

Landbouwhuisdieren kunnen aan dioxines blootgesteld worden via bodem, drinkwater maar vooral via de voeding. Uit toxikinetisch onderzoek is gebleken dat er een globaal evenwicht bestaat tussen de concentraties in melk en lichaamsvet zodat de concentratie van dioxines in melkvet een goede afspiegeling vormen van de concentratie van dioxines in het lichaamsvet. Bij metingen van gehalten in koemelk is gebleken dat de concentratie dioxines sterk kan fluktuëren als gevolg van veranderingen in type voer, en externe factoren zoals weersomstandigheden. In gebieden rondom AVI's worden in koemelk gehalten gevonden tot bijna 14 pg TEQ/g melkvet. In het lichaamsvet van landbouwhuisdieren worden over het algemeen wat lagere gehalten gevonden voor koeien ca. 7-8 pg TEQ/g vet. Het achtergrondgehalte wordt geschat op ca. 2 pg TEQ/g melkvet. De metingen in het Lickebaert gebied leveren zulke wisselende gehalten op dat een trend in het jaar nog niet ontdekt kan worden.

HOOFDSTUK 7

BLOOTSTELLING VAN DE MENS AAN DIOXINES

De blootstelling van de mens aan een bepaalde verbinding kan worden verdeeld in een directe belasting via de milieukompartimenten lucht, water en bodem en een indirecte belasting via voedingsmiddelen. Voedingsmiddelen kunnen op hun beurt ook weer direct en indirect belast zijn. Zo kunnen plantaardige voedingsmiddelen direct worden belast door de depositie van dioxines vanuit de lucht. Dierlijke producten kunnen dan indirect belast worden wanneer dieren besmette planten tot zich nemen. De mate waarin bepaalde blootstellingsroutes van belang zijn zal afhangen van de manier waarop de stof in het milieu terecht is gekomen en de chemische en fysische eigenschappen van de stof. Deze chemische en fysische eigenschappen bepalen de mobiliteit en de persistentie van een stof in het milieu. Wanneer al deze blootstellingsroutes voor dioxines worden samengevat ontstaat het volgende plaatje.



Figuur 7.1 : Humane blootstellingsroutes voor dioxines

7.1 Directe blootstelling

In tabel 7.1 is het rekenschema voor de directe blootstelling gegeven. De totale directe achtergrond-blootstelling blijkt ongeveer 3 pg TEQ/dag te zijn (Theelen 1990b). In landelijk gebied zal het aandeel van de blootstelling via lucht veruit het grootste te zijn. In industriële gebieden kan de blootstelling aan dioxines uit de bodem echter hoger zijn dan gemiddeld. Het gemiddelde gehalte in de bodem 7 ng TEQ/kg droge stof kan in de nabijheid van vuilverbrandingsinstallaties aanzienlijk hoger zijn : tot 250 ng/kg (zie 5.2). Metingen in het buitenland wijzen op mogelijk nog hogere concentraties in industriële gebieden (tot 135 ng/kg, Rappe en Kjeller, 1987). Op brandplaatsen waar kabelafval wordt verbrand kan het gehalte van dioxines in de bodem zelfs oplopen tot 98.10⁶ ng/kg.

De inname via water lijkt verwaarloosbaar klein. Hierbij is uitgegaan van de laagste concentratie welke gemeten is in Rijn-sediment (Evers, 1988) en de verdelingscoëfficiënt tussen octanol en water. Aangenomen kan worden dat de concentratie in drinkwater lager zal zijn de op bovenstaan

de wijze berekende concentratie in de waterfase van de Rijn. Er is echter geen rekening gehouden met een mogelijke invloed van chlorering van het drinkwater.

Tabel 7.1 Direkte blootstelling aan dioxines

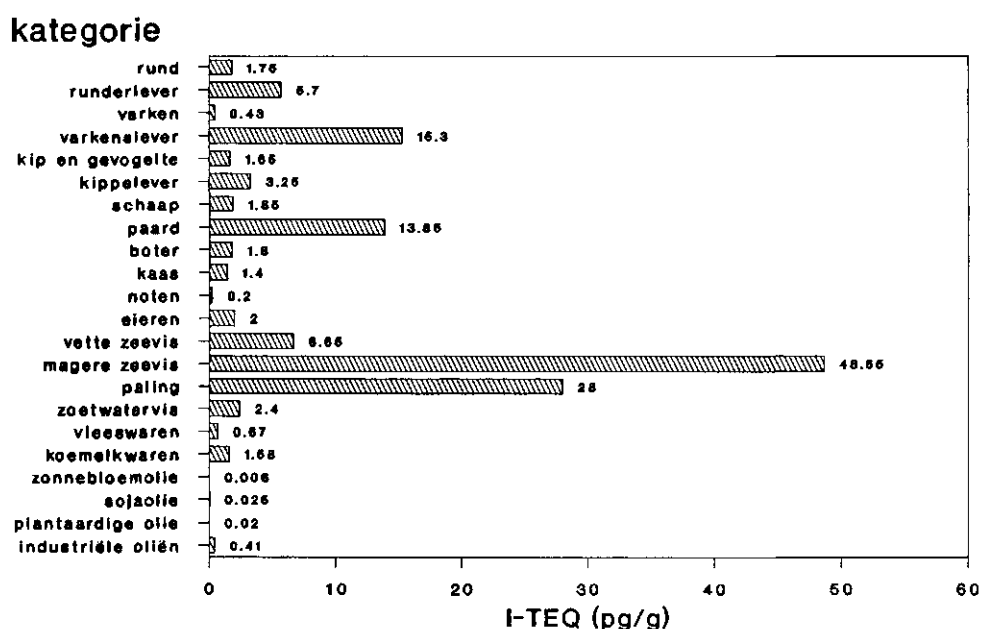
INVOERGEGEVENS		Inname (pg TEQ/dag)
Lucht		
Koncentratie (pg/m ³)	0,8	
Volume opname (m ³ /dag)	20	
Inhalatoir		2,0
% opname longen	12,5	
% absorptie longen	100	
Oraal		1,0
% opname ingeademde deeltjes	62,5	
% absorptie oraal	10	
	totaal lucht	3,0
Water		
Inname (l)	1	
Log Koct	7,08	
Koncentratie in sediment (ng/g)	0,01	
	totaal water	0,01
Bodem		
Koncentratie (ng/kg d.s.)	7	
Dermaal		0,14
stof (mg/cm ²)	1	
kwetsbaar opp. (cm ²)	2000	
% absorptie huid	1	
Ingestie		0,11
Inname (mg/dag)	150	
% absorptie oraal	10	
	totaal bodem	0,25
	TOTAAL DIREKT	3,3

Bron : Theelen, 1990b (behalve water)

Als wordt uitgegaan van een gemiddeld gewicht van een volwassene van 65 kg bedraagt de direkte blootstelling 0,051 pg TEQ/kg lichaamsgewicht per dag.

7.2 Indirekte blootstelling

Recentelijk is een onderzoek verricht door het RIVM naar de gehalten van dioxines en planaire PCB's in voedingsmiddelen. In figuur 7.2 zijn de gevonden gemiddelde gehalten in bepaalde categorieën voedingsmiddelen gegeven.

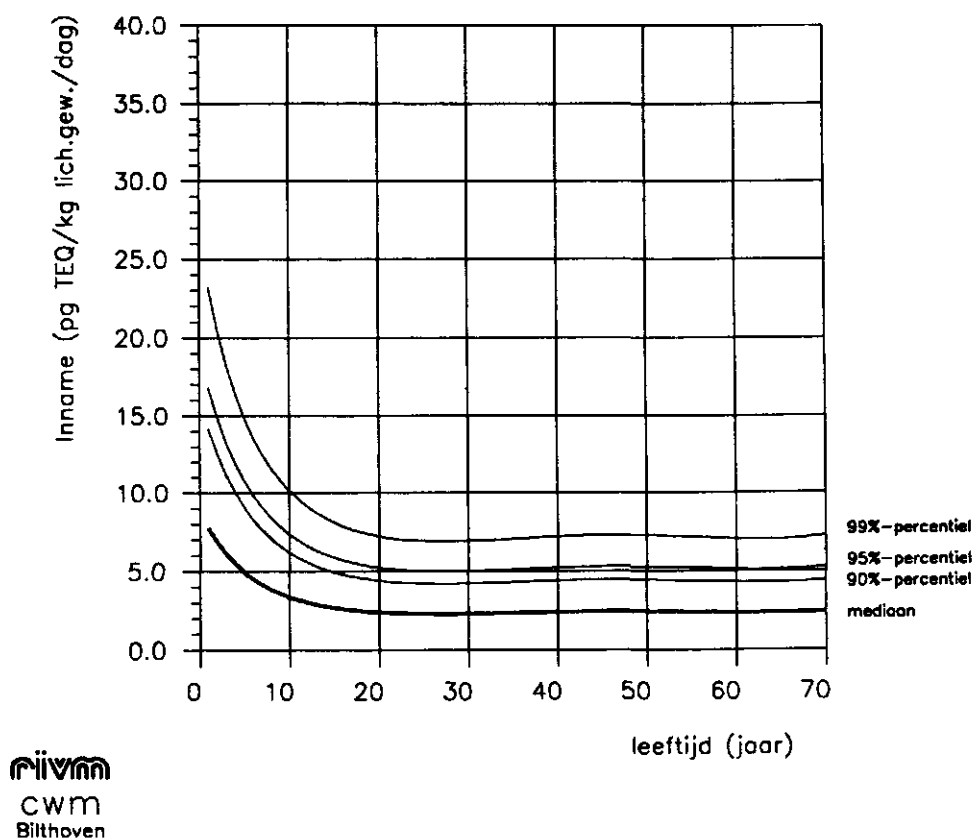


Figuur 7.2 : Gemiddelde gehalten van dioxines voor categorieën voedingsmiddelen (op vetbasis)

Veruit het hoogste gehalte werd gevonden in het vet van magere zeevis. Dit is in overeenstemming met de gedachte dat lipofiele stoffen zoals dioxines zich ophopen in vetweefsel. Wanneer het vetgehalte van een organisme laag is zal de concentratie van dioxines in het vet van dit organisme relatief hoog zijn. Op produktbasis zal het gehalte dioxines in vetarme voedingsmiddelen (bv. magere zeevis) daarom aanzienlijk lager zijn dan in vetrijke voedingsmiddelen.

Om de blootstelling van de mens via voeding te kunnen bepalen zijn, naast de gegevens over de gehalten van dioxines in voedingsmiddelen ook gegevens nodig over het consumptiegedrag. In het RIVM onderzoek is gebruik gemaakt van de gegevens van het "Voedsel Consumptie Peilingsonderzoek" (VCP) 1987/88 die beschikbaar zijn bij TNO. De VCP gegevens werden gebruikt om een indruk te krijgen van de (variatie in) blootstelling van de Nederlandse bevolking aan dioxines en planaire PCB's.

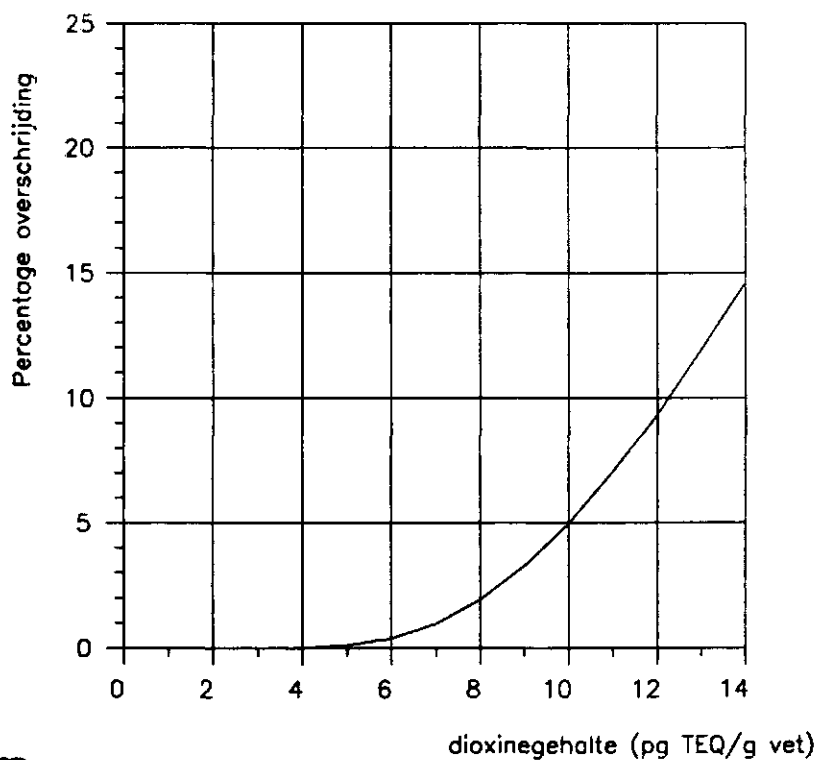
In figuur 7.3 zijn de resultaten weergegeven van een statistische bewerking (RIVM/CWM) van VCP-gegevens in combinatie met de berekende gehalten van dioxines in voedingsmiddelen. Uit deze figuur blijkt dat de gemiddelde dagelijkse inname rond de 1 pg per kg lichaamsgewicht ligt. Verder blijkt dat 99% van de bevolking in de leeftijdskategorie van 20 tot 70 jaar een gemiddelde dagelijkse inname heeft die lager is dan 2,5 pg per kg lichaamsgewicht. Jongere mensen hebben, als gevolg van een ander consumptiepatroon en een relatief hogere consumptie, een hogere inname.



Figuur 7.3 : Inname van dioxines als functie van leeftijd (Liem et al., 1991)

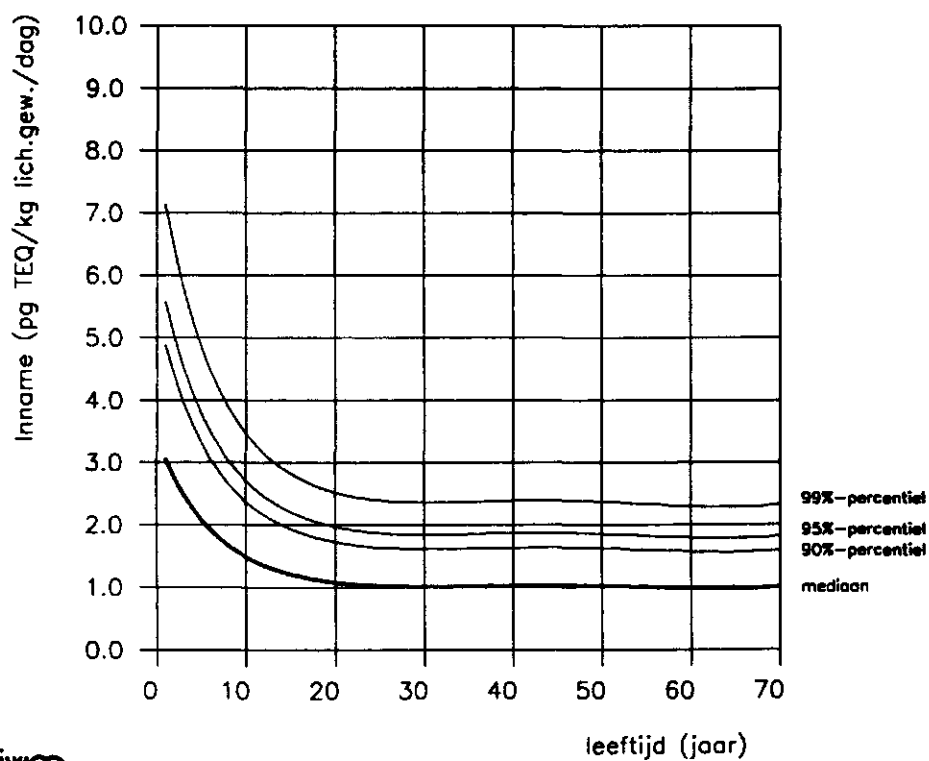
In figuur 7.4 zijn de gevolgen van een verhoogd gehalte van dioxines in rundvet (zuivel en vlees) voor de totale inname via voeding weergegeven. Bij een gehalte van 10 pg TEQ/g vet vindt bij ongeveer 5% van de bevolking een overschrijding plaats van de TDI. Bij een gehalte van 6 pg/g melkvet wordt de norm voor minder dan 1% van de bevolking overschreden.

Bij een verhoging van het dioxinegehalte in rundvet (rundvlees en melkprodukten) tot de huidige Warenwetnorm voor melk (6 pg/g melkvet) zal de gemiddelde dagelijkse inname van de Nederlandse bevolking (20-70 jaar) stijgen tot ca. 2,5 pg TEQ per kg lichaamsgewicht (zie figuur 7.5). In dat geval zal 99% van de bevolking (20-70 jaar) een gemiddelde dagelijkse inname hebben die lager is dan 7,5 pg per kilogram lichaamsgewicht. Van de kinderen onder de 10 jaar zal meer dan 1% een hoger inname hebben dan de nieuwe TDI van 10 pg per kilogram lichaamsgewicht. Bij kinderen onder de vijf jaar zal het overschrijdingspercentage zelfs 10% bedragen.



RIVM
cwm
 Bilthoven

Figuur 7.4 : Percentage van de bevolking dat de TDI zou overschrijden bij verschillende gehalten aan dioxines in melk, boter, kaas en rundvlees (Liem et al. 1991).



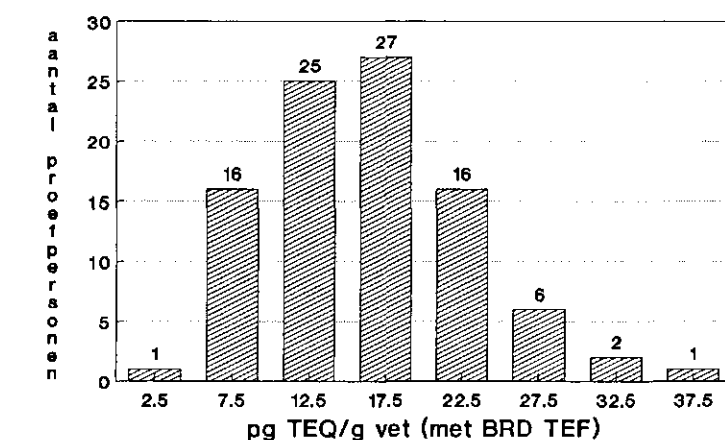
RIVM
cwm
 Bilthoven

Figuur 7.5 : Inname van dioxines als functie van de leeftijd bij een gehalte van 6 pg/g melk- en rundvet (Liem et al., 1991)

7.3 Gehalten van dioxines in menselijk materiaal

Door het Bundesgesundheitsamt (BGA) zijn bij 74 proefpersonen concentraties van dioxines in moedermelk bepaald (Beck et al. 1990). De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in figuur 7.6.

De concentraties zijn berekend met vroegere Duitse TEF's (komen lager uit dan I-TEF's). Het gemiddelde gehalte lag rond de 18 pg TEQ/g vet terwijl het bereik liep van 6 naar 39 pg/g vet. In de figuur 7.6 is het patroon van een normaalverdeling te herkennen die wat naar rechts uitloopt. In hetzelfde onderzoek is gezocht naar eventuele regionale verschillen in de gehalten maar deze werden niet (significant) gevonden. De herkomst van de gehalten in moedermelk moet daarom gezocht worden in een algemene achtergrondblootstelling.



Bron : Bundesgesundheitsamt, 1990

Figuur 7.6 : Gehalten van dioxines in moedermelk in de BRD (Beck et al., 1990)

In 1986 is door de Universiteit van Amsterdam een onderzoek gedaan naar de gehalten van dioxines in 18 moedermelk monsters (van den Berg et al., 1986). De gevonden concentraties lagen tussen 0,7 en 2,9 pg TEQ/g totaal melk met een gemiddelde van 1,7 pg TEQ/g. Met de aanname dat moedermelk gemiddeld 4% vet bevat komt dit neer op gehalten van 17 naar 73 pg TEQ/g melkvet met een gemiddelde van 43 pg TEQ/g melkvet.

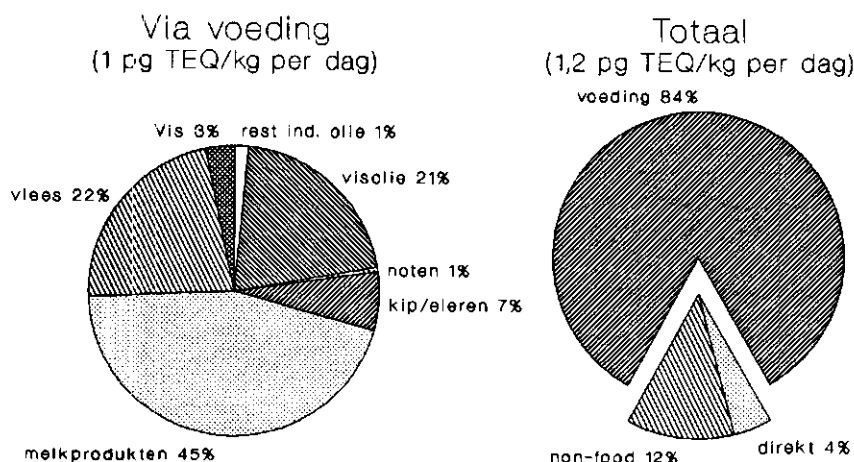
In 1988 zijn door het RIVM 319 moedermelkmonsters verzameld bij 30 kraamcentra (Liem et al., 1989). Hieruit zijn tien samengestelde monsters geanalyseerd op dioxines. De gevonden gehalten lagen tussen 30,6 en 39,6 pg TEQ/g melkvet met een gemiddelde van 34,4 pg TEQ/g melkvet.

Recent is een Nederlands onderzoek verricht naar een mogelijk verband tussen het gehalte van dioxines in moedermelk en het voorkomen van bloedingen bij de zuigeling (Koppe et al., 1991). De hierbij gevonden concentraties in moedermelk van veertien Nederlandse moeders lagen tussen 29 en 93 pg TEQ/g melkvet met een gemiddelde van 59 pg TEQ/g melkvet.

Beck et al. hebben in 1987 literatuurgegevens m.b.t. de concentraties van dioxines in menselijk vetweefsel verzameld. De gevonden concentraties lagen in de range van 10-62 pg TEQ/g. Eigen onderzoek van het BGA leverde een range van concentraties op van 4-80 pg TEQ/g.

7.4 Totale humane blootstelling

De totale humane achtergrondblootstelling is samen met de blootstelling via de voeding weergegeven in figuur 7.7. De gegevens met betrekking tot de directe blootstelling en de blootstelling via non-food produkten zijn afkomstig van Theelen (RIVM). Hierbij is aangenomen dat via non-food produkten een blootstelling kan ontstaan van 0,14 pg TEQ/kg per dag (9,1 pg TEQ/dag).



Figuur 7.7 : Gemiddelde blootstelling aan dioxines (Liem et al, 1991; Theelen, 1991)

Van de totale blootstelling is ongeveer 4% afkomstig van directe blootstelling aan lucht bodem en water. De blootstelling via non-food produkten bedraagt ongeveer 12%. de overige 84% van de blootstelling is afkomstig van voeding. Van de blootstelling via voeding is 45% afkomstig van melkprodukten, 22% van vlees en ook 22% van industriële oliën.

Voor de produkten uit de landbouw is depositie vanuit de atmosfeer de belangrijkste bron van besmetting. Voor vis en visprodukten is vooral de concentratie in het oppervlaktewater van belang. De achtergrondconcentratie in het oppervlaktewater zal voor een deel afkomstig zijn van depositie uit de atmosfeer maar belangrijker zijn de directe lozingen op het oppervlaktewater door de industrie en grensoverschrijdend transport via de grote rivieren.

7.5 Konklusies

Blootstelling van de mens aan dioxines vindt vooral plaats via de voeding (84%). De directe blootstelling via lucht, water en bodem bedraagt slechts 4% van de totale blootstelling. Van de voedingsprodukten zijn vooral melkprodukten, vlees en visolie van belang. Dit betekent dat de humane blootstelling vooral afkomstig van de diffuse milieubelasting als gevolg van de emissie naar lucht van AVI's en als gevolg van de emissie naar oppervlaktewater van diverse bronnen.

Bij de huidige gemiddelde gehalten van dioxines in voedingsmiddelen zal de dagelijkse inname van Nederlandse bevolking de TDI van 10 pg TEQ/kg lichaamsgewicht niet overschrijden. Bij de consumptie van tot de Warenwetnorm gekontamineerd rundvet (vlees en melkprodukten) kan de TDI bij kinderen onder de tien jaar worden overschreden.

In een Duits onderzoek werden gehalten gevonden in menselijk vetweefsel van 4 tot 80 pg TEQ/g vet. De gehalten in moedermelk van Nederlandse moeders bedragen tussen de 30 en de 95 pg TEQ/g melkvet. Door de consumptie van moedermelk zal de TDI bij zuigelingen tijdelijk overschreden worden. Aangezien de TDI een norm is voor levenslange blootstelling zal deze tijdelijke overschrijding echter niet automatische tot effecten leiden.

HOOFDSTUK 8

EVALUATIE EN AANBEVELINGEN

8.1 Inleiding

In de afgelopen jaren zijn de analysetechnieken voor dioxines in diverse matrices sterk verbeterd. De analyse van dioxines is echter nog steeds relatief complex, tijdrovend, duur en gevoelig voor analysefouten (zie 1.2 en 1.3). Slechts een beperkt aantal laboratoria is in staat betrouwbare dioxine-analyses uit te voeren. Mede als gevolg van bovenstaande redenen zijn dioxines niet opgenomen in de landelijke meetnetten waardoor het in Nederland ontbreekt aan systematische metingen in het milieu. De metingen die worden uitgevoerd richten zich vooral op verontreinigde gebieden waarvanuit direct gevaar voor de volksgezondheid op kan treden. Bij het RIVM worden momenteel voorbereidingen getroffen voor een aantal meetprogramma's voor dioxines in het milieu (vooral bodem en lucht). Een onderzoek naar de gehalten van dioxines in voedingsmiddelen is reeds gedeeltelijk afgerond.

De huidige analyses zijn kongeneerspecifieke analyses. Hierbij worden I-TEF's voor de zeventien 2,3,7,8-kongeneren gebruikt voor de beoordeling van de toxiciteit. Gezien het vergelijkbare toxische werkingsmechanisme van enkele vlakke PCB's lijkt het zinvol om deze PCB's mee te nemen in de uiteindelijke bepaling van het gehalte aan TEQ. De TEF-werkgroep heeft reeds een aantal TEF's voor vlakke PCB's voorgesteld en in het voedingsonderzoek zijn vlakke PCB's al meegenomen. (Liem et al., 1991).

De concentraties die tot op heden zijn aangetoond in of berekend voor een aantal milieukompartimenten lopen uiteen over meer dan een orde van grootte (tabel 8.1).

Tabel 8.1 : Overzicht ranges van resultaten van milieumetingen.

KOMPARTIMENT	MIN	MAX	eenheid
Lucht	0,001	0,1	pg TEQ/m ³
depositie	3	130	ng TEQ/(m ² .j)
Waterbodem (Rijn)	10	220	ng TEQ/kg d.s.
Bodem ¹ (0-2 cm)	1	250	ng TEQ/kg d.s.
Biota			
zuivel/vlees	2	14	pg TEQ/g vet
vis : paling	10	50	pg TEQ/g vet
vislever	10	400	pg TEQ/g vet
schelpdieren	50	120	pg TEQ/g vet

8.2 Probleem voor mens en ecosysteem

Als gevolg van de dioxinegehalten in de verschillende milieukompartimenten kunnen vooral problemen ontstaan door bioakkumulatie. Vooral via voedselketens zullen dioxines uiteindelijk terecht komen in de mens. De toelaatbare dagelijkse inname kan hierdoor benaderd of zelfs overschreden worden. Dit laatste zal eerder voor jongeren² plaatsvinden dan voor volwassenen als

¹ exclusief stortplaatsen brandplaatsen en bedrijfsterreinen

² als gevolg van een lager lichaamsgewicht en een ander consumptiepatroon zal de TDI voor jongeren eerder overschreden worden dan voor volwassenen

gevolg van de de consumptie van verontreinigde voedingsmiddelen (bijvoorbeeld melk). Daarnaast zijn er aanwijzingen dat dioxines in het milieu ook negatieve effecten hebben op ecosystemen. Met name toppredatoren zullen hiervan de gevolgen ondervinden.

Genoemde problemen worden vooral veroorzaakt door de diffuse milieubelasting via lucht en water. Daarnaast is er echter ook een andere probleemstroom namelijk de stroom van dioxines naar stortplaatsen via bijvoorbeeld verbrandingsresten en stedelijk afval. Vanuit de stortplaatsen zou verspreiding van dioxines plaats kunnen vinden naar omliggende gebieden wanneer dioxines in de bodem van de stortplaats terecht komen. Hierdoor kan de multifunktionaliteit van deze bodem worden aangetast.

Ondanks het feit dat er slechts een beperkte hoeveelheid gegevens aanwezig is kan met de beschikbare informatie toch een globaal beeld worden verkregen van beide probleemstromen. In de volgende twee paragrafen zullen deze twee typen probleemstromen worden besproken.

8.3 Diffuse milieubelasting

Voor de diffuse belasting van bodem en oppervlaktewater via de lucht is afvalverbranding, verantwoordelijk voor meer dan 80% van de totale emissie naar de lucht, veruit de grootste bron. Andere relatief grote bronnen voor emissies naar de lucht zijn met PCP geïmpregneerd hout (5%) en de metaalindustrie (5%). Gezien over heel Nederland zijn vooral AVI's via depositie de belangrijkste bron voor de diffuse belasting van de bodem. Lokaal kunnen naast AVI's echter ook bronnen zoals kabelbranderijen van belang zijn. Rondom een aantal AVI's is de afgelopen jaren de belasting door depositie van dioxines zodanig hoog geweest dat er problemen zijn ontstaan. Via de route emissie, depositie, gras, koeien, zuivel/vlees was de concentratie in rundvet (rundvleesvet en melkvet) uit verontreinigde gebieden sterk verhoogd. Aangezien de consumptie van rundvet de belangrijkste bron is voor de blootstelling van de mens (ongeveer 50%) is de concentratie in koemelk van direct belang voor een mogelijk gezondheidsrisiko. De voor koemelk gehanteerde norm van van 6 pg TEQ/g melkvet is in het Lickebaertgebied (AVR), rondom de AVI's van Zaandam, Alkmaar en Duiven en rondom de kabelbranderij Culemborg overschreden geweest. In de huidige situatie (: AVI's Zaanstad, Alkmaar gesloten) wordt alleen in het Lickebeartgebied de norm voor dioxines in melkvet nog overschreden.

Het ziet er naar uit dat met het implementeren van de 'Richtlijn Verbranden 1989' de problemen als gevolg van de depositie van dioxines rondom AVI's in 1994 geminimaliseerd zullen zijn. De emissie naar lucht wordt door deze maatregel met 99,8% gereduceerd.

Naast de emissie naar lucht vindt er ook emissie plaats naar water waardoor in Nederland accumulatie van dioxines optreedt in de waterbodem. De accumulatie in de waterbodem wordt voor het grootste deel veroorzaakt door grensoverschrijdend transport via de grote rivieren. Daarnaast zijn lokaal ook bronnen zoals bepaalde typen chemische industrie en tot 1990 bedrijfstakken waarin PCP werd gebruikt van belang. De concentratie van dioxines in de waterbodem is op dit moment dusdanig hoog dat de voorlopige signaalwaarde van 100 ng TEQ/kg plaatselijk fors overschreden wordt. Deze hoge concentraties in de waterbodem kunnen een bedreiging vormen voor aquatische organismen en voor consumenten van deze organismen zoals aalscholvers, visdiefjes, sterns en mensen die relatief veel vis consumeren. Een ander gevaar van de accumulatie in de waterbodem is dat de dioxines via het gebruik van sloot schooningsmateriaal diffuus op de bodem terecht komen.

Door het onderlopen van uiterwaarden kunnen dioxines via verontreinigd zwevend sediment op de bodem worden afgezet. Aangezien uiterwaarden vaak voor de veeteelt worden gebruikt is een onderzoek naar de concentraties van dioxines in de bodem in deze gebieden gestart.

Een groot deel van de dioxines die Nederland via de grote rivieren binnenkomen en in Nederland op het oppervlaktewater worden geloosd, komt in sedimentatiegebieden terecht zoals de Waddenzee. De belangrijkste uitstroom vindt plaats via zwevend stof daarnaast worden jaarlijks grote

hoeveelheden baggerslib in de Noordzee gedumpt. Deze uitstroom naar de Noordzee veroorzaakt een belasting van de mariene ecosystemen en draagt via de visconsumptie ook bij aan de menselijke blootstelling aan dioxines.

Naast de zuivelprodukten zijn ook vlees, vis en visolie bronnen van blootstelling aan dioxines. Mensen die relatief veel vis consumeren vormen daarom een bijzondere risikogroep. Het is daarom aan te bevelen om de concentratie in visserijprodukten regelmatig te controleren.

In Nederland zijn nog geen metingen verricht naar dioxines in baggerslib. Gezien de hoge concentraties in de waterbodem lijkt een onderzoek naar de concentraties in baggerspecie gerechtvaardigd.

Dioxines kunnen in RWZI-slib terecht komen via huishoudens en bedrijven die aangesloten zijn op de betreffende installatie. Voor RWZI-slib geldt net als voor slootschoningsmateriaal dat het gebruik van dit slib als meststof een potentiële diffuse belasting vormt van de bodem. Metingen op lokaties waar gebruik wordt gemaakt van deze materialen als meststof zijn daarom aan te bevelen.

8.4 Dioxines op stortplaatsen

Dioxines accumuleren in de waterbodem, in RWZI-slib, in met PCP behandeld hout en in vlieggas. Een gevaar van de accumulatie is dat de dioxines via de stort van baggerslib lokaal in de bodem terecht kunnen komen. Dit heeft consequenties voor het mogelijk toekomstig gebruik van deze bodem.

Er is een grote hoeveelheid dioxines (meer dan 4 kg TEQ) geaccumuleerd in met PCP behandeld hout. Dit hout zal uiteindelijk voor een gedeelte worden gestort en draagt daarmee bij aan de ongeveer 200 g TEQ welke jaarlijks via huishoudelijk en bedrijfsafval op stortplaatsen terecht komt. Deze 200 g TEQ kan gezien worden als een emissie uit een lokale bron naar de bodem waardoor toekomstige gebruiksmogelijkheden beperkt kunnen worden.

Met vlieggas komt jaarlijks 900 g TEQ direct op stortplaatsen terecht. Voor zover bekend gaat het om mono-deponiën waaruit weinig emissie plaats zal vinden. Gezien de omvang van de stroom dioxines die op deze manier jaarlijks accumuleert op de bodem (3 maal groter dan de totale depositie in Nederland !) is het van groot belang om de daadwerkelijke emissies vanuit deze stortplaatsen te controleren.

8.5 Aanbevelingen

Aan de hand van dit rapport kunnen een aantal aanbevelingen gedaan worden voor verdere ontwikkeling van meetprogramma's :

1. versterking van het meetprogramma waarbij de aannames die gedaan zijn bij de inventarisatie en kwantificering van bronnen in Nederland worden geverifieerd;
2. versterking van het meetprogramma waarbij de via modelberekeningen vastgestelde concentraties in de lucht worden geverifieerd;
3. versterking van het meetprogramma waarbij wordt getracht een beeld te krijgen van de achtergrondconcentraties van dioxines in de bodem;
4. versterking van het programma waarbij de gehalten van dioxines in de Nederlandse waterbodem en vissen, schaal- en weekdieren worden gemeten;
5. kritisch volgen van de concentratie van dioxines in voedingsmiddelen en in de mens;

6. het meten van de gehalten van dioxines in de volgende materialen : verbrandingsresten (slakken, elektrofilteras), residu van additionele rookgasreiniging en baggerslib (en het tegelijkertijd verkrijgen van inzicht in de bestemming en de toepassing van deze materialen);
7. onderzoek naar de mobiliteit van dioxines op stortplaatsen waar de bij punt zes genoemde materialen worden opgeslagen;
9. het meten van gehalten van dioxines in die organismen waarbij negatieve effecten van de huidige blootstelling aan dioxines verwacht worden, met name toppredatoren;
10. onderzoek naar de procesparameters bij installaties waarbij dioxines geëmitteerd worden ten einde optimalisatie te bewerkstelligen van de processen die zich afspelen binnen deze installaties zodat de emissie van dioxines geminimaliseerd kan worden.

LITERATUURLIJST

- Aittola J.P., Viinikainen S. (1989)
"The emission of PCDD/PCDF's and related compounds from co-combustion of RDF with peat and wood chips"
Chemosphere, Vol. 19, p. 353
- Anonymus (1989)
"Dioxin emission from waste incineration plants"
Miljøprojekt nr. 117
- Arthur M.F., Frea J.I. (1989)
"2,3,7,8-Tetrachloro-p-dioxin: Aspects of Its Important Properties and Its Potential Biodegradation in Soils"
Journal of Environmental Quality, Vol. 18, nr. 1, jan-mrt 1989
- Ballschmiter, K., Buchert, H., Niemczyk R. Munder A., Swerev M. (1990)
"Automobile Exhausts versus Municipal Waste Incineration as Sources of the Polychloro-Dibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) found in the Environment"
Chemosphere, Vol. 15, Nr. 7, 1986, p. 901-915
- Beck H., Eckart K., Mathar W. and Wittkowski R. (1987)
"Die belastung des verbrauchers durch dioxine in lebensmitteln und umwelt"
BGA-schriften, nr. 4, p 36-41
- Berende P.L.M. (1990)
"Grondopname door koeien"
IVVO rapportnr. 312
- Berg M., Olie K., Hutzinger O. (1983)
"Uptake and selective retention in rats of orally administered chlorinated dioxins and dibenzofurans from fly-ash and fly-ash extract"
Chemosphere, Vol. 12, p. 537-544
- Berg M. van den, Wielen F.W.M. van der, Olie K. (1986)
"The presence of PCDDs and PCDFs in Human Breast Milk from the Netherlands"
Chemosphere, Vol. 15, p. 693-706
- Berg M. van den (1991)
Persoonlijke mededeling
- Beurskens J.E.M, Winkels H.J., Mol G.A.J., Barreveld H., van Munster G. (1991)
"Geochronology of priority pollutants in a sedimentation area of the river Rhine"
Intern Rapport RIZA, Lelystad.
- Birnbaum L.S., Harris M.W., Crawford D.D., Morrissey R.E. (1987)
"Teratogenic Effects of polychlorinated Dibenzofurans in Combination in C57BL/6N Mice"
Toxicology and Applied Pharmacology, 91, p.246-255
- Bolt F.J.E. van der (1990)
"Physical and chemical properties determining the fate of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans"
Winand Staringcentrum, reportnr 35

- Born J.G.P., Louw R., Mulder P. (1991)
 "Laboratoriumonderzoek naar de vorming van dibenzodioxinen en dibenzofuranen bij afvalverbranding met behulp van modelstoffen"
 Runiversiteit Leiden, CCESRS 91/02
- Bowman R.E., Schantz S.L., Weerasinghe N.C.A., Gross M.L., Barsotti D.A. (1989)
 "Chronic dietary intake of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at 5 or 25 parts per trillion in the monkey: TCDD kinetics and dose-effect estimate of reproductive toxicity"
Chemosphere, Vol.18, p. 243-252
- Bradley J.C., Nichols A.W., Bonaparte K., Campana J.E., Clement R.E., Czuczwa J.M., Roos F.L. de, Lamparski L.L., Nestrack T.J., Patterson D.G. Jr., Phillips D.L., Stanley J.S., Tondeur Y.G., Wehler J.R. (1990)
 "Interlaboratory testing study on 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran isomer standard solutions"
Chemosphere, Vol.20, No.5, 1990, p. 487-493
- Bremmer H.J., (1991)
"Bronnen van dioxines in Nederland"
 RIVM-rapport nr. 730501014
- Bremmer H.J., Hesseling W.F.M. (1991)
"Inventarisatie van processen waarbij dioxines kunnen ontstaan"
 RIVM/TNO, RIVM rapportnr. 730501010
- Brouwer A., Reijnders P.J.H., Koeman J.H. (1989)
 "Polychlorinated biphenyls (PCB)-contaminated fish induces vitamin A and thyrod hormone deficiency in the common seal"
Aquatic Toxicol., 15, p. 99-106
- Bruckmann P., Hackle K.H., (1987)
"Immissionsmessungen von PCDD und PCDF an Orten unterschiedlichen Luftqualität in Hamburg"
 VDI-Bericht 634, Dioxin, VDI-Kolloquium, Mannheim, 1987 Düsseldorf VDI-Verlag GmbH 1987.
- Buck M., Kirschmer P., (1986)
"Immissionsmessungen polychlorierter Dibenso-P-Dioxine und Dibenzofurane in Nordrhein-Westfalen"
 LIS-Berichte Nr.62 Essen 1986.
- Bumpus J.A., Tien M., Wright D., Aust S.D. (1985)
 "Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus"
Science, 228, p. 1434-1436
- Buser H.R., Rappe C. (1978)
 "Identification of substitution patterns in polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran and benzene in the ashes from municipal and industrial incinerators"
Chemosphere, nr. 7, p. 199-211
- Camoni I., Muccio A., Pontecorvo D., Vergori L. (1982)
 "Laboratory investigation for the microbiological degradation of 2,3,7,8-TCDD-p-dioxin in soil by addition of organic compost"
Chlorinated dioxins and related compounds : Impact on the environment.
 p. 95-103, Hutzinger et al. Pergamon Press, Oxford.

- Choudry (1982)
 "Mechanisms in the thermal formation of chlorinated compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxins"
 in "chlorinated dioxins and related compounds" O. Hutzinger et al 1982 p. 275-301
- Cocucci S. et al. (1979)
 "Absorption and translocation of tetrachlorodibenzo-p-dioxin by plants from polluted soil"
Experientia, nr. 35 p. 482-484
- Connell D.W., Miller G.J. (1984)
"Chemistry and ecotoxicology of pollution"
 John Wiley and Sons, New York
- Craane B.L.H.J., Brouwer A., Mourik S. van, Dirksen S., Boudewijn T.J., Berg M. van den (1990)
 "A Comparative laboratory breeding study with cormorants (*Phalacrocorax*) from two dutch colonies with a different degree in contamination"
Dioxin 90, EPRI Seminar, Hutzinger O., Fiedler H., Bayreuth, Ecoinforma Press, p. 207-210
- Crosby D.G., Wong A.S. (1977)
 "Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)"
Science, 195, p. 1337-1338
- Crosby D.G. (1980)
 "Conquering the monster-The photochemical destruction of chlorodioxins"
 in Esposito M.P. et al., Eds., Dioxins, USEPA, Washington DC, 1980
- Czuczwa J.M., Hites R.A. (1984)
 "Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans"
Environmental Science Technology, nr. 18, 444-450
- Czuczwa J.M., McVeety B.D., Hites R.A. (1985a)
 "Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in sediments from Siskiwit lake, Isle Royale"
Chemosphere, Vol. 14, p. 623-626
- Czuczwa J.M., Niessen F., Hites, R.A. (1985b)
 "Historical record of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Swiss lake sediments"
Chemosphere, Vol. 14, p. 1175-1179
- Czuczwa J.M., Hites R.A. (1986)
 "Airborne dioxins and dibenzofurans: Sources and fates"
Environmental Science Technology, nr. 10, 195-200
- Derks H.J.G.M. (1990)
 Persoonlijke mededeling (PAO-kursus, december 1990 "Milieuproblemen door dioxinen en aanverwante stoffen")
- Desideri, A., Domenico, A. di, Vanzati, R. et al. (1979)
Boll. Chim. Farm., 118, 1979, p.274
- Dominico A. di, Viviano G., Zapponi G. (1982)
 "Environmental persistence of 2,3,7,8- TCDD at Seveso"
Chlorinated dioxins and related compounds : Impact on the environment.
 p.105-115, Hutzinger et al. Pergamon Press, Oxford.

- Dulin D., Drossman H., Mill Th. (1986)
 "Products and quantum yields for photolysis of chloroaromatics in water"
Environmental Science and Technology, Vol.20, No.1, 1986, p. 72-77
- Dumler R., Lenoir D., Thoma, H., Hutzinger O. (1990)
 "Thermal formation of polybrominated dibenzofurans and dioxins from decabromodiphenyl ether flame retardant: influence of antimony(III)oxide and the polymer matrix"
Chemosphere, Vol. 20, p. 1867-1873.
- Eberhardt A., Friege H., Schumacher E. (1986)
 "PVC in der Müllverbrennung"
Müll und Abfall, nr. 10, 1986.
- Egmond L. van, Kleijn E.G.M., Voet E. van der (1991)
 "Stofstroomanalyse dioxines in Zuid-Holland"
 in voorbereiding
- Eitzer B.D., en Hites R.A. (1986)
 "Concentrations of dioxins and dibenzofurans in the atmosphere"
Int. J. Envir. Analyt. Chem., 27, p.215-229
- Esposito M.P., Drake H.M., Smith J.A., Owens T.W. (1980)
 "Sources, exposure, transport and control"
Dioxins, Vol. I, Sources exposure and control, EPA-600/2-80-156, Industrial Environmental Research Lab. USEPA, Cincinnati, OH.
- Evers E.H.G., Ree K.C.M., Olie K. (1988)
 "Spatial variations and correlations in the distribution of PCDDs, PCDFs and related compounds in sediments from the river Rhine- Western Europe"
Chemosphere, Vol.17, No.12, p. 2271-2288
- Evers E.H.G., (1989)
 "De vorming van PCDFs, PCDDs en gerelateerde verbindingen bij de oxychlorering van etheen"
 Vakgroep Milieu en Toxicologische Chemie, UvA, december 1989.
- Evers E.H.G., Klammer H.J.C., Laane R.W.P.M., Govers H.A.J. (1991)
 "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran contamination of Estuarine and Coastal North Sea Sediments"
 (in druk)
- Fingerhut M.A., Halperin W.E., Marlow D.A., Piacitelli L.A., Honchar P.A., Sweeney M.H., Greife A.L., Dill P.A., Steenland K., Suruda A.J. (1991)
 "Cancer mortality in workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin"
The New England Journal of Medicine, 324, 212-8
- Freeman R.A., Schroy J.M. (1985)
 "Environmental Mobility of dioxins"
 Eight ASTM Aquatic Toxicology Symposium, Fort Michell KY, April, 1984
- Hagel P. (1990)
 "Het dioxinegehalte in Nederlandse Visserijprodukten"
 Rijksinstituut voor Visserijonderzoek (RIVO), maart 1990

- Hagenmaier H., Beising R. (1989)
"Untersuchung von Kraftwerksrauchgasen auf polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane"
 VGB Kraftwerkstechnik, nr. 69, p. 1024
- Hagenmaier H., Brunner H., Knapp, W., Weberruß U. (1990)
"Untersuchungen von ausgewählten Böden und Pflanzen auf Dioxine und Furane"
 Umweltforschungsplan, Forschungsbericht 107 01 010; UBA-FB 89-157
- Harding D.H. (1982)
"Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans, Ambient Air Guideline"
 Health Studies Service, Special Studies Branch, Ministry of Labor, Ontario, Canada, 1982
- Hill I. (1978)
"Microbial transformations of pesticides"
Pesticide microbiology, Hill I., Wright S.J.L., Academic Press, London
- Hoffman R.V., Eiceman G.A., Long, Y., Collins M.C., Lu M. (1990)
"Mechanism of Chlorination of Aromatic Compounds Adsorbed on the Surface of Fly Ash from Municipal Incinerators"
Environmental Science & Technology, Vol. 24, p. 1635-1641
- Jaarsveld J.A. van, Onderlinden D., (1989)
"Verspreiding van dioxines, dibenzofuranen en zware metalen geëmitteerd door een afvalverbrandingsinstallatie"
 RIVM nr. 738473007, juni 1989.
- Jaarsveld J.A. van (1990)
 Persoonlijke informatie (RIVM)(PAO-kursus, december 1990 "Milieuproblemen door dioxinen en aanverwante stoffen")
- Jaarsveld J.A. van, Schutter M.A.A. (1991)
"Dioxinekaart van Nederland"
 RIVM Rapportnr. 730501036 (in voorbereiding)
- Janssens H., Liem A.K.D., Wegman R.C.C. (1988)
"Polychloorbifenylen, chloorfenolen en hexachloorbenzeen in huishoudelijk afval"
 RIVM nr. 7384473002 januari 1988.
- Jackson D.R., Roulier M.H., Grotta M.H. et al. (1986)
"Solubility of 2,3,7,8-TCDD in contaminated soils"
Chlorinated dioxins and dibenzofurans in perspective
 Rappe et al., Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Jong A.J.P.M. de, Liem A.K.D., Kootstra P.R., Derks H.J.G.M., Klooster H.A. van 't (1990a)
"Dioxinen in vlees en slachtprodukten van slachtdieren uit het Lickebaartgebied en de omgeving van kabelbranderijen te Culemborg"
 RIVM-rapport nr. 730501004, mei 1990
- Jong A.P.J.M. de, Berg S. van den, Liem A.K.M., Berg R. van den, Klooster H.A. van 't (1990b)
"Onderzoek naar het dioxinegehalte in grond van weilanden in het Lickebaartgebied"
 RIVM rapportnr. 730501011, juni 1990

- Jong A.P.J.M. de, Berg S. van den, Marsman J.A., Hartog R.S. den, Boer A.C. de, Liem A.K.D., Berg S. van den, Kootstra P.R., Hoogerbrugge R., Klooster H.A. van 't (1991a)
"Dioxinegehalte in grond van weilanden in de omgeving van de afvalverbrandingsinstallatie te Zaandam"
 RIVM rapportnr. 730501021, januari 1991
- Jong A.P.J.M. de, Liem A.K.D., Hoogerbrugge R., Klooster H.A. van 't (1991b)
"Analyse van dioxinen in koemelk"
Chemisch Magazine, juni/juli 1991
- Kahn P.C., Gochfield M., Nygren M., Hansson M., Rappe C., Velez H., Ghent-Guenther T., Wilson W.P. (1988)
"Dioxins and dibenzofurans in blood and adipose tissue of agent orange exposed Vietnam veterans and matched controls"
JAMA, nr. 25, 1661-1667
- Karasek F.W., Viau A.C., Guiochon G., Gonnord M.F. (1983)
"Gaschromatographic Massspectrometric study on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorobenzenes from Polychlorovinylchloride in Municipal Incinerator"
Journal of Chromatography, 270, p. 227-234.
- Kearney P.C., Woolson E.A., Insensee A.R., Helling C.S. (1972)
"Persistence and metabolism of chlorodioxins in soils"
Environmental Science and technology, nr. 6, p. 1017-1019
- Kimbrough R.D., Falk H., Stehr P., Fries, F. (1984)
"Health implications of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) contamination of residential soil"
Journal of Toxicology Environmental Health, nr. 14, p. 47-93
- Kimbrough R.D. (1984)
"The epidemiology and toxicology of TCDD"
Bulletin of Environmental Health Perspect, nr. 5, p. 273-277
- Kociba, R.J., Keyes D.G., Beyer, J.E., Careon R.M., Wade C.E., Dittenber D.A., Kalnins R.P., Frauson L.E., Park C.N., Barnard S.D., Hummel R.A., Humiston C.G. (1978)
"Result of a Two Year Chronic Toxicity and Oncogeneticity Study of 2,3,7,8-Tetrachloro-p-dioxin in Rats"
Toxicology and Applied Pharmacology, 46, 1978, p.279-303
- Kootstra P.R., Liem A.K.D., Hoogerbrugge R., Jong A.P.J.M. de (1991a)
"Monitoring van dioxinen in koemelk in risikogebieden. Deelrapport III."
 RIVM rapportnr. 730501030, maart 1991
- Kootstra P.R., Liem A.K.D., Hoogerbrugge R., Jong A.P.J.M. de (1991b)
"Monitoring van dioxinen in koemelk in risikogebieden. Deelrapport IV."
 RIVM rapportnr. 730501033, juli 1991
- Koppe J.G., Pluim H.J., Olie K., Wijnnen J. van (1991)
"Borstvoeding, PCB's en dioxinen"
Tijdschrift Kindergeneeskunde, 59, nr.1, p. 9-15
- Leer, E.W.B. de, Verbeek, A. (1990)
"Dioxinen en huisvuilverbranding mogelijkheden tot verbetering"
 TNO publikatienr. P90/027, juni 1990

- Liem A.K.D., Jong A.P.J.M. de, Marsman J.A., Boer A.C. den, Groenemeijer G.S., Korte G.A.L de, Wegman R.C.C., Greve P.A. (1989)
"Bestrijdingsmiddelen en industriële contaminanten in moedermelk - deelrapport 1 : polychloorbifenylen, dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen"
 RIVM rapportnr. 638815001
- Liem A.K.D. (1990)
 Persoonlijke mededeling (PAO-kursus, december 1990 "Milieuproblemen door dioxinen en aanverwante stoffen")
- Liem A.K.D., Jong A.P.J.M., Knaap A.G.A.C., Brinkmann F.J.J., Theelen R.M.C., Derks H.J.G.M., Klooster H.A. van 't (1990)
"Onderzoek dioxinen in enkele grond- en slibmonsters uit de Bommelerwaard"
 RIVM rapportnr. 730501007, mei 1990
- Liem A.K.D., Wijnen J.H. van, Olie K., Zorge J.A. van (1991)
"Soil contamination with PCDDs and PCDFs of small (illegal) scrap wire and scrap car incineration sites"
 RIVM rapportnr. 638803001
- Liem A.K.D., Theelen R.M.C., Slob W., Wijnen H.van (1991)
"Dioxinen en planaire PCB's in voeding. Gehalten in voedingsprodukten en inname door de Nederlandse bevolking"
 RIVM rapportnr. 730501034
- Ligon W.V.Jr., Dorn S.B., May R.J., Allison, M.J.
 "Chlorodibenzofuran and Chlorodibenzo-p-dioxin Levels in Chilean, Mummies Dated to About 2800 Years before present"
Environmental Science & Technology
- Lipsky D. (1989)
 "Assessment of Potential Health Hazards Associated with PCDD and PCDF Emissions from a Municipal Waste Combuster"
 in Paustenbach D.J., The Risk Assessment of Environmental and Human Health Hazards: A Textbook of Case Studies, John Wiley & Sons, New York, 1989
- Louw R. (1990)
 "De chemie van 'dioxines"
PAO-kursus, december 1990 "Milieuproblemen door dioxinen en aanverwante stoffen"
- Luckas B., Oehme M. (1990)
 "Characteristic contamination levels for polychlorinated hydrocarbons, dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in bream from the river Elbe"
Chemosphere, Vol. 21, Nr 1-2, p. 79-89
- Lustenhouwer J.W.A., Olie K., Hutzinger O. (1980)
 "Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and related compounds in incinerator effluents: a review of measurements and mechanisms of formation"
Chemosphere, 9, p. 501
- Marklund S., Rappe C., Tysklind M., Egeback K.E., (1987)
 "Identification of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Exhausts from cars Run on Leaded Gasoline"
Chemosphere, Vol. 16, p.29-36

- Marklund S., Andersson R., Tysklind M., Rappe C. (1989)
"Emissions of PCDDs and PCDFs from a PVC-fire in Holmsund, Sweden"
Chemosphere, Vol.18, p. 1031
- Marklund S., Andersson, R., Tysklind, M. et al. (1990)
"Emissions of PCDD's and PCDF's in gasoline and diesel fueled cars"
Chemosphere, Vol.20, No.5, 1990, p. 553-561
- Matsumura F., Quensen J., Tsushimoto G. (1983)
"Microbial degradation of TCDD in a model ecosystem"
Human and Environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds, Tucker et al., p. 191-219, Plenum Press, New York
- Matthijssen A.J.C.M., Berg R. van den, Derks H.J.G.M., Jaarsveld J.A. van, Jong A.P.J.M. de, Slob W., Theelen R.M.C., Sein A.A. (1990a)
"Evaluatie van de relaties van dioxine-emissiemetingen aan de OLAF-Leeuwarden met gehalten in grond en melk in de omgeving"
RIVM nr. 730501027, februari 1991
- Matthijssen A.J.C.M., Jaarsveld J.A. van, Sein A.A. (1991b)
"Evaluatie van de dioxine-emissie van de afvalverbrandingsinstallatie te Weurt"
RIVM nr. 730501032
- Mocarelli P., Marocchi A., Brambilla P., Gerthoux P., Young D.S., Mantel N. (1986)
"Clinical laboratory manifestations of exposure to dioxin in children. A six years study of the effects of an environmental disaster near Seveso, Italy"
Journal of the American Medical Association, nr. 256, p. 2687-2695
- Mocarelli P., Needham L.L., Marocchi A., Patterson D.G. Jr., Brambilla P., Gerthoux P.M., Meazza L., Carreri V. (1991)
"Serum concentrations of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and test results from selected residents of Seveso, Italy"
Journal of Toxicology and Environmental Health, 32, p. 357-366
- Nagelhout D., Wieringa K., Joosten J.M. (1989)
"Afval 2000- een verkenning van de toekomstige afvalverwijderingsstructuur"
RIVM rapportnr. 738605002
- Nakono T., Tsuji M., Okuno T. (1990)
"Distribution of PCDDs, PCDFs and PCBs in the atmosphere"
Atm. Envir., 24A, 1361-1368
- National Agency of Environmental Protection, Denmark (1990)
"Emissions from fireplaces and stoves"
Environmental project no. 149/1990
- National Research Council of Canada (1981)
"Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins : Criteria for their effects on Man and his Environment"
NRCC 18574, Ottawa, Canada, 1981
- NATO-CCMS (1988)
"Formation of dioxins and related compounds in industrial processes"

- Nebert D.W. (1989)
 "The Ah locus: genetic differences in toxicity, cancer, mutation, and birth defects"
Toxicology, p. 153
- Neubert D., Meister, R. (1987)
 "Mutagenic and Carcinogenic Potential and Potency of PCDDs and PCDFs"
VDI-Berichte, nr. 634, p. 443
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1984)
 "2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD, dioxin)"
Current Intelligence Bulletin, nr. 40, NIOSH, Washington DC.
- Norris L.A. (1981)
 "The movement, persistence and fate of phenoxy herbicides and TCDD in the forest"
Residue Review, nr. 80, p. 65-135
- O'Keefe P.W., Hilker D.R., Smith R.M., Aldous K.M., Donnelly R.J., Long D., Pope D.H. (1986)
 "Nonaccumulation of chlorinated dioxins and furans by goldfish exposed to contaminated sediment and flyash"
Bulletin of Environmental Contamination Toxicology, nr. 36, p. 452-459
- Obermeier et al. (1990)
Warmer Bulletin, nr. 25, p. 19, 1990
- Olie K., (1990)
 "Dioxine en verwante verbindingen, andere ervaringen"
PAO-kursus, december 1990 "Milieuproblemen door dioxinen en aanverwante stoffen"
- Olie K., et al (1983)
Chemosphere 12 627-636.
- Olling M., Derks H.J.G.M., Berende P.L.M., Vugt F. van, Liem A.K.D., Jong A.P.J.M. de (1990)
"De toxicokinetiek van polychloor-dibenzo-p-dioxinen en -furanen in de lacterende koe (I)"
 RIVM-rapportnr. 328904001
- Ott, M.G., Olson R.A., Cook M.D., Bond G.G. (1987)
 "Cohort Mortality Study of Chemical Workers With Potential Exposure to the Higher Chlorinated Dioxins"
Journal of Occupational Medicine, Vol. 29, No.5, mei 1987, 422-428.
- Peterson L.A., Ross P.F. Osheim D.L., Nelson H.A.(1983)
 "PCB Residues in a Lactating Beef Cow and Calf"
Bull. Environm. Contam. Toxicol., nr 31, p. 263
- Podoll R.T., Jaber H.M., Mill Th. (1986)
 "Tetrachlorodibenzodioxin: Rates of Volatilization and Photolysis in the Environment"
Environmental Science and Technology, Vol.20, No.5, 1986, p. 490-492
- Pols H.B. (1988)
"Het voorkomen van gechloreerde dioxines en dibenzofuranen op rioolwaterzuiveringsinstallaties"
 DBW/RIZA notanr. 88.004
- Puri R.K., Kapila S., Lower W.R., Yandera A.F. (1990)
 ""
Dioxin 90, Vol. 1, p. 493-496

- Personlijke mededeling (RIVM)
 Sein A.A. (1991)
- RIVM rapport nr. 738473006, juni 1989
"Onderzoek naar emissies afvalverbrandingsinstallaties"
 Sein A.A., Sluijmers J.J., Verhagen E.J.H. (1989)
- Chemosphere, Vol. 13, p. 975
 "Octanol-water partition coefficients of chlorinated dioxins and dibenzofurans by reversed-phase HPLC using several C₁₈ columns"
 Sarma L.P., Hodge P.E., Webster G.R.B. (1984)
- Toxicology, Vol. 21, p. 51-88
 development of toxic equivalency factors (TEFs)"
 and related compounds : Environmental and mechanistic considerations which support the
 "Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Dibenzo-p-dioxins (PCDDs), Dibenzofurans (PCDFs),
 Safe S., Phil D. (1990)
- CPM-TNO nr. 370\89
"Verkenning herverwerkend kunststofcomponenten kabels"
 Rottveel (1989)
- Bundesgesundheitsbl., nr. 3, 1990
 "Risikobewertung von Dioxinen in Innerräumen"
 Rotard W. von (1990)
- Concept TNO-rapport.
"Dioxinen in de metaalindustrie"
 Roosenburg et al. (1990)
- Toronto, 1989.
Proceedings 9th international symposium on chlorinated dioxins and related compounds
 "Dioxins and cancer mortality-reanalysis of the BASF cohort"
 Rohleder, F. (1989)
- Science, Vol. 251, 8 februari, p. 624-626
 "Dioxin Risks Revisited"
 Roberts L. (1991)
- Schijte Milieu- en Toxicologische Chemie, Universiteit van Amsterdam, december 1984
benzodibenzofuranen (PCDF)"
"Potentiele Industriële Bronnen van Polychloorbiphenyl (PCDD) en Polychloordi-
 Ree, K. (1984)
- Chemosphere, Vol. 21, nr. 1-2, p. 43-50
 "products"
 "Levels of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in commercial detergents and related
 Rappe C., Andersson R., Lundström K., Wiberg, K. (1990)
- Chemosphere, Vol. 16, p. 1775-1780
 "PCDDs and PCDFs in environmental samples air, particulates, sediments and soil"
 Rappe C., Kjeller L.O. (1987)
- Environmental Toxicol. Chem. nr. 2, 261-268.
 "Oxidative degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin by microorganisms"
 Quesen J.F., Matsumura F. (1983)

- Quensen J.F., Matsumura F. (1983)
 "Oxidative degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin by microorganisms"
Environmental Toxicol. Chem. nr. 2, 261-268.
- Rappe C., Kjeller L.O. (1987)
 "PCDDs and PCDFs in environmental samples air, particulates, sediments and soil"
Chemosphere, Vol. 16, p. 1775-1780
- Rappe C., Andersson R., Lundström K., Wiberg, K. (1990)
 "Levels of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in commercial detergents and related products"
Chemosphere, Vol. 21, nr. 1-2, p. 43-50
- Ree, K. (1984)
"Potentiele Industriële Bronnen van Polychloordibenzo-p-dioxines (PCDD) en Polychloordibenzodibenzofuranen (PCDF)"
 Scriptie Milieu- en Toxicologische Chemie, Universiteit van Amsterdam, december 1984
- Roberts L. (1991)
 "Dioxin Risks Revisited"
Science, Vol. 251, 8 februari, p. 624-626
- Rohleder, F. (1989)
 "Dioxins and cancer mortality-reanalysis of the BASF cohort"
Proceedings 9th international symposium on chlorinated dioxins and related compounds,
 Toronto, 1989.
- Roodenburg et al. (1990)
"Dioxinen in de metaalindustrie"
 Concept TNO-rapport.
- Rotard W. von, (1990)
 "Risikobewertung von Dioxinen in Innenräumen"
Bundesgesundheitsbld., nr. 3, 1990
- Rotteveel (1989)
"Verkenning herverwerking kunststofcomponenten kabelafval"
 CPM-TNO nr. 370/89
- Safe S., Phil D. (1990)
 "Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs), Dibenzofurans (PCDFs),
 and related compounds : Environmental and mechanistic considerations which support the
 development of toxic equivalency factors (TEFs)"
Toxicology, Vol. 21, p. 51-88
- Sarna L.P., Hodge P.E., Webster, G.R.B. (1984)
 "Octanol-water partition coefficients of chlorinated dioxins and dibenzofurans by reversed-
 phase HPLC using several C₁₈ columns"
Chemosphere, Vol. 13, p.975
- Sein A.A., Sluijmers J.J., Verhagen E.J.H. (1989)
"Onderzoek naar emissies afvalverbrandingsinstallaties"
 RIVM rapport nr. 738473006, juni 1989
- Sein A.A. (1991)
 Persoonlijke mededeling (RIVM)

- Shara M.A., Stohs S.J. (1987)
 "Biochemical and toxicological effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) congeners in female rats"
Arch. Environ. Contam. Toxicol., nr. 16, p. 599-606
- Schechter A., Startin, J.R., Rose, M., Wright C., Parker I., Woods D., Hansen H., (1990)
 "Chlorinated dioxin and dibenzofuran levels in human milk from Africa, Pakistan, Southern Vietnam. the southern U.S. and England"
Chemosphere, Vol. 20, 7-9, p. 919-925
- Sierig G. (1987)
 "Dioxinemissionen an einer Müllverbrennungsanlage; Interpretation von Messergebnissen"
Müllverbrennung und Umwelt 2
 EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 1987, p. 617-630
- Slooff W., Bremmer H.J., Janus J.A., Matthijsen A.J.C.M. (1990)
 "Basisdocument chloorfenolen"
 Rapportnr. 710401003
- Stehr P.A., Stein G., Falk E., Sampson E., Smith S.J., Steinberg K., Webb K., Ayres S., Schramm W., Donnell H.D., Gedney W.B. (1986)
 "A pilot epidemiological study of possible health effects associated with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin contaminations in Missouri"
Arch. Environ. Health, nr. 41, p. 16-22
- Tanabe S. (1988)
 "PCB Problems in the Future: Foresight from Current Knowledge"
Environmental Pollution, nr. 50, p. 5-28
- TAUW (1988)
 "Literatuuronderzoek naar emissies van kabelafbranderijen"
- TAUW (1990)
 "Onderzoek naar de dioxinen emissies van de slibverbrandingsinstallatie Amsterdam"
 rapportnr. 3146731
- Theelen R.M.C., van der Heijden C.A., Sangster B. (1990a)
 "Dioxinen, milieu en gezondheid"
Nederlands Tijdschrift voor Geneeskunde, 134, nr.13, 1990, p.627-631
- Theelen R.M.C. (1990b)
 Persoonlijke mededeling (PAO-kursus, december 1990 "Milieuproblemen door dioxinen en aanverwante stoffen")
- Theisen J., Funcke W., Balfanz E., König J. (1989)
 "Determination of PCDFs and PCDDs in fire accidents and laboratory combustion tests involving PVC-containing materials"
Chemosphere, Vol. 19, p. 423
- Thibodeaux L.J. (1984)
 "A fate and transport model for 2,3,7,8-TCDD in fly ash on soil and urban surfaces"
Hazardous Waste Mater., nr.2, 225-235, 1985

- TNO (1984)
 "Het probleem van een niet zo fijne groep stoffen"
TNO-Projekt, Extra, nr.4, 1984, p. 175-178
- Tong H.Y., Gross M.L., Schechter A., Monson S.J., Dekin A. (1990)
 "Sources of dioxins in the environment: second stage study of PCDD/Fs in ancient human tissue and environmental samples"
Chemosphere, Vol. 20, p. 987-992
- Townsend, D.I. (1983)
 "Change of isomer ratio and fate of polychlorinated-p-dioxins in the environment"
Chemosphere, Vol. 12, p. 637
- Tschirley F.H. (1986)
 "Dioxin"
Scientific American, nr. 254, p. 29-35
- Turkstra E., Pols H.B. (1986)
"Inventarisatie naar het voorkomen van PCDD en PCDF in afvalwater en sediment"
 Rijkswaterstaat, oktober 1986
- US-EPA (1987)
"The national dioxin study"
 Tiers 3,5,6 en 7, EPA 440/4-87-003, Washington DC.
- Verbeek A., en Kiers, A. (1986)
 "Emissieaspecten bij roosterovens en wervelbedovens : Verbranding van huishoudelijk en vergelijkbaar afval"
I²-Procesttechnologie, nr. 3, 1986
- Verhoog W. en Dulfer J.W., (1990)
"Dioxinen en andere microverontreinigingen in Industriële Afvalwaterlozingen"
 Stichting Reinwater, 1990
- Vikelsee J. (1989)
 "National Environmental research institute denmark report 1989"
- Visalli J. (1987)
 "A comparison of dioxin, furan and combustion gasdata from testprograms at three MSW incinerators"
Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 37, 12, p. 1451-1463
- Vogg H., Stieglitz L. (1986)
 "Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators"
Chemosphere, Vol. 15, 9-12, p. 1373-1378, 1986
- Ward C.T., Matsumura F. (1978)
 "Fate of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in a model aquatic ecosystem"
Arch. Environ. Contam. Toxicol., nr. 7, p. 349-357
- Weidenbach T., Kerner, I. en Radek D. (1984)
 "Dioxin- die chemische Zeitbombe"
 Verlag Kieperheuer & Witsch ISBN 3 462 016393

- Werkgroep toxiciteitsequivalenten (1988)
"Voorstel tot een methode voor de beoordeling van de toxiciteit van mengsels van gehalogeneerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen"
 advies, maart 1988
- WHO (1989)
"Environmental Health Criteria 88"
 IPCS International Programme on Chemical Safety
- Wipf H.K., et al. (1980)
 "Field trials of photodegradation of TCDD on vegetation after spraying with vegetable oil"
 in Esposito M.P., et al., Eds., Dioxins, USEPA, Washington DC, 1980.
- Zober A., Messerer P., Huber P. (1990)
 "Thirty-four-year mortality follow-up of BASF employees exposed to 2,3,7,8-TCDD after the 1953 accident"
Int. Arch. Occup. Environ. Health, (1990) 62, p. 139-157
- Zorge J.A. van, Wijnen J.H. van, Theelen R.M.C., Olie K., Berg M. van den (1989)
 "Assesment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by use of toxicity equivalency factors (TEF)"
Chemosphere, Vol. 19, p. 1881-1895
- Zorge J.A. van (1990)
 Persoonlijke mededeling (PAO-kursus, december 1990 "Milieuproblemen door dioxinen en aanverwante stoffen)
- Zorge J.A. van (1991)
 Persoonlijke informatie

AFKORTINGENLIJST

2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8 gesubstitueerd tetrachloordibenzo-p-dioxine
Ah	arylhydrocarbon hydroxylase
AVI's	afvalverbrandingsinstallatie's
CCRX	coördinatie-commissie voor de metingen van radioactiviteit en xenobiotische stoffen
Cl ₂	elementair chloor
DBE	dibroomethaan
DCE	dichloorethaan
EROD	ethoxyresorufine-o-deëthylase enzym
GC/MS	gaschromatografie/massaspectrometrie
GEM	gemiddeld
HPLC	high performance liquid chromatography
I-TEF	internationale toxiciteitsequivalentiefactor
I-TEQ	internationale toxiciteitsequivalenten
Kow	octanol-water scheidingscoëfficiënt
LD ₅₀	lethale dosis voor 50% van de populatie
MAX	maximaal
MIN	minimaal
NB	noorderbreedte
NEL	no-effect level
PAK's	polyaromatische koolwaterstoffen
PCB's	polychloorbifenylen
PCDD's	polychloordibenzo-p-dioxines
PCDF's	polychloordibenzofuranen
PCP	pentachloorfenol
PVC	polyvinylchloride
RV	richtlijn verbranden
RWZI	rioolwaterzuiveringsinstallatie
TDI	toelaatbare dagelijkse inname
TEF	toxiciteitsequivalentiefactor
TEQ	toxiciteitsequivalenten
VCP	voedselconsumptiepeiling
WHO	world health organisation