

# Toxische microverontreinigingen in de Rijn

Voordracht uit de 14e vakantiecursus in behandeling van afvalwater, 'De Rijn', gehouden op 19 en 20 april 1979 te Delft.

## 1. Inleiding; definitie van zwarte-lijststoffen

Uitgangspunt van deze voordracht is de tekst van het Rijnchemieverdrag waar gesproken wordt over de zgn. 'zwarte-lijststoffen', d.w.z. stoffen waarvan de lozing zo ver mogelijk moet worden teruggebracht. De betreffende tekst luidt:

'De zwarte lijst omvat sommige afzonderlijke stoffen die deel uitmaken van de volgende families en groepen van stoffen die in hoofdzaak moeten worden gekozen op basis van hun toxiciteit, persistentie, bio-accumulatie, met uitzondering van die



DR. P. A. GREVE  
Rijks Instituut voor de  
Volksgezondheid, Bilthoven

stoffen welke biologisch onschadelijk zijn of die snel worden omgezet in biologisch onschadelijke stoffen:

1. Organische halogeenverbindingen en stoffen waaruit in water dergelijke verbindingen kunnen ontstaan.
2. Organische fosforverbindingen.
3. Organische tinverbindingen.
4. Stoffen waarvan is aangetoond dat zij in of via het water een kankerverwekkende werking hebben.
5. Kwik en -verbindingen.
6. Cadmium en -verbindingen.
7. Persistente minerale oliën en uit aardolie bereide persistente koolwaterstoffen.'

Uit de tekst kan men aflezen, dat de drie begrippen 'toxiciteit', 'persistentie' en 'bio-accumulatie' centraal staan bij het aanwijzen van zware-lijststoffen. Sluitende, internationaal aanvaarde definities voor deze begrippen zijn ondanks vele vorderingen op dit gebied nog niet voorhanden, hetgeen gezien de complexiteit van de daarbij opkomende problemen niet verwonderlijk kan zijn. Voor de praktijk zijn echter wel al enige hanteerbare uitspraken te doen: zo zal een stof als endosulfan, die al in concentraties van 1 mg/m<sup>3</sup> vissen kan doden, duidelijk toxisch genoemd moeten worden, en meer in het algemeen zal men kunnen stellen dat de bestrijdingsmiddelen als groep (die immers bedoeld zijn om levende organismen te doden of tenminste te remmen in hun ontwikkeling) minimaal als 'potentieel toxisch' moeten worden gezien. Evenzo zal men, de stroomsnelheid van de Rijn in het oog houdend, een stof als dieldrin die na twee weken nog onveranderd in het water aanwezig is duidelijk onder persistente stoffen rangschikken en zal men

polychloorbifenylen (PCB's) 'bio-accumulerend' moeten noemen wanneer men ziet dat gehalten aan PCB's van enige tiende microgrammen per liter in een oppervlaktewater aanleiding kunnen geven tot gehalten van vele milligrammen per kilo vetweefsel in vissen die in dat water gezwommen hebben (d.w.z. de accumulatiefactor is ca. 10.000).

Tot nu toe zijn ca. 20 stoffen op grond van bovengenoemde criteria tot zwarte-lijststoffen verklaard; een tevens hierbij gebruikt criterium was de kans dat de betreffende stof in het Rijnwater voor zou kunnen komen (voor een stof die niet gesynthetiseerd of verwerkt wordt in het stroomgebied van de Rijn is deze kans uiteraard veel kleiner dan voor een stof waarmee op grote schaal langs de Rijn gewerkt wordt). Op de zwarte lijst komen nu, naast kwik, cadmium en hun derivaten, de volgende stoffen, alle uit de groep van de organochloorverbindingen, voor:

- hexachloorbenzeen (HCB);
- hexachloorcyclohexaan (HCH, met name de  $\alpha$ -,  $\beta$ - en  $\gamma$ -isomeren);
- p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD ('DDT-complex');
- aldrin, dieldrin, endrin, chloordaan;
- endosulfan;
- polychloorbifenylen (PCB's);
- pentachloorfenol (PCP);
- hexachloorbutadieen.

Verwacht wordt dat ca. 200 stoffen in eerste prioriteit op de zwarte lijst zullen worden geplaatst; in principe komen ca. 1500 stoffen in aanmerking om als zwarte-lijststof te worden aangemerkt [1].

In deze voordracht zal een iets wijdere groep van verbindingen aan de orde komen dan hierboven aangeduid, omdat bij de analyse van deze stoffen vaak automatisch informatie verkregen wordt over andere, ver-

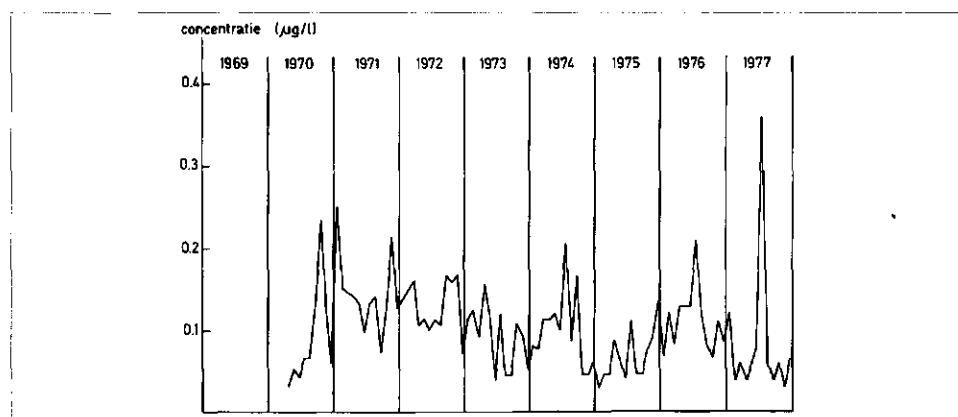
wante stoffen. Daarnaast zal aandacht besteed worden aan zgn. 'groepsparameter' d.w.z. bepalingen die informatie kunnen geven over het voorkomen van groepen van stoffen (o.a. de chloniesteraseremmen, organische fosforesters). Tenslotte zal gesproken worden over stoffen waarvan verwacht kan worden dat zij in de nabije toekomst in het kader van het Rijnchemieverdrag bestudeerd gaan worden. Niet ingegaan zal worden op de zware metalen (kwik, cadmium en hun verbindingen) en op de kankerverwekkende stoffen omdat deze in de voordrachten van resp. de heer De Groot en de heer Zoeteman behandeld zijn. De minerale oliën zijn in deze cursus niet expliciet aan de orde gesteld, maar de behandeling van deze groep stoffen zou een breder bestek vergen dan hier mogelijk is.

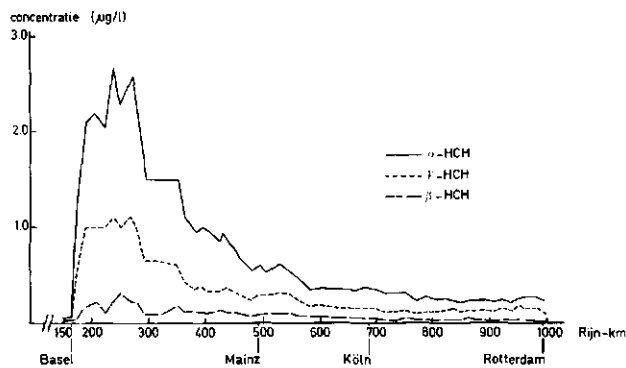
## 2. Voorkomen van de zwarte-lijststoffen en daarmee verwante verbindingen

### 2.1. Hexachloorbenzeen

Hexachloorbenzeen (HCB) wordt gevormd bij de chlorering van diverse koolwaterstoffen; het is meestal een ongewenst bijproduct waarvoor weinig toepassingen bestaan: een zeer beperkt gedeelte wordt gebruikt als fungicide bij de ontsmetting van zaaigras, maar het voorkomen van HCB in de Rijn wordt zeker niet in de eerste plaats door deze landbouwkundige toepassing veroorzaakt. De gehalten (vgl. afb. 1 en ref. [2 - 4]) zijn in de loop van de jaren (de waarnemingen zijn in 1970 begonnen) enigszins afgenomen, maar piekbelastingen komen nog steeds voor (zie bijv. 1977). HCB wordt sterk aan slib gebonden en de verwijdering van HCB tijdens de drinkwaterbereiding of de afvalwaterzuivering is daarom relatief eenvoudig; deze absorptie heeft echter ook het nadeel dat bijv. het Ketelmeer, waar veel sedimentatie plaats vindt, sterk verontreinigd is met HCB, hetgeen o.a. blijkt uit de HCB-

Afb. 1 - Concentratieverloop over 1970-1977 van hexachloorbenzeen (HCB) in de Rijn bij Lobith (maandgemiddelden in microgrammen per liter) [2].





Afb. 2 - Concentratieverloop van  $\alpha$ -,  $\beta$ - en  $\gamma$ -hexachloorcyclohexaan (HCH) over het bevaarbare gedeelte van de Rijn (juni/juli 1974) [2].

gehalten van aldaar gevangen paling die 10 - 15 maal hoger bleken te zijn dan de HCB-gehalten van uit het IJsselmeer afkomstige paling. HCB is bovendien een persistente en sterk stapelende stof, hetgeen bijv. tot uiting komt in de relatief hoge gehalten aan HCB in menselijk weefsel (mediaanwaarde voor Nederland uit 1977-78: 0,98 mg/kg op vetbasis) [5]. Uit het onderzoek over het Nederlandse stroomgebied van de Rijn [3] is gebleken dat in Nederland geen HCB aan de Rijn wordt toegevoegd; gehalten in het water nemen in de richting van de zee zelfs schijnbaar af door sedimentatie van het slib en co-distillatie van het HCB met waterdamp.

## 2.2. Hexachloorcyclohexaan (HCH)

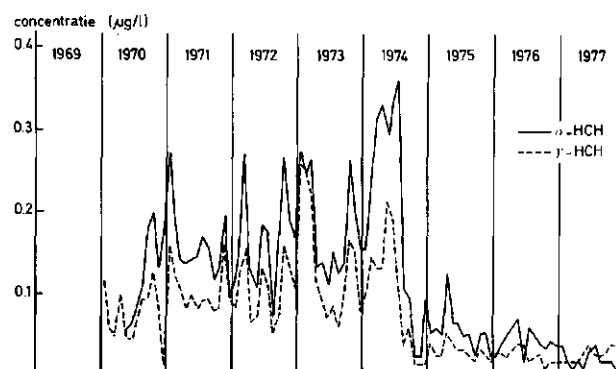
Van deze stof zijn vooral de  $\alpha$ -,  $\beta$ - en  $\gamma$ -isomeren belangrijk. Het  $\gamma$ -isomeer (lindaan) wordt veel gebruikt als insecticide, maar ook hier is gebleken dat de in de Rijn gevonden gehalten hun voornaamste herkomst vinden in industriële lozingen en niet in landbouwkundige toepassingen. De  $\alpha$ - en  $\beta$ -isomeren zijn zo goed als waardelose bijproducten van de synthese; vooral het  $\alpha$ -isomeer, dat in ca. 5 maal zo grote hoeveelheden gevormd wordt als het gewenste  $\gamma$ -isomeer, levert in dit opzicht problemen op. Deze problemen zijn in de loop van de jaren groter geworden omdat vroeger het ruwe isomerenmengsel als insecticide gebruikt mocht worden; deze toepassing is momenteel, althans in West-Europa, voor landbouwkundig gebruik verboden, maar hierdoor ontstonden bij vele fabrieken moeilijkheden de overtoellige isomeren en andere bijproducten op verantwoorde wijze te vernietigen. Dikwijls werden de bijproducten bij gebrek aan beter in de open lucht opgeslagen en door uitloging met het regenwater konden zodoende duidelijk waarneembare hoeveelheden  $\alpha$ -HCH in het oppervlaktewater terecht komen (in Nederland is dit ook

eenmaal, doch buiten het stroomgebied van de Rijn, waargenomen; de betreffende afvalhoop is inmiddels door afgraving verwijderd).

De herkomst van althans een belangrijk gedeelte van de HCH-belasting kon worden vastgesteld uit een bemonsteringstocht die in 1974 onder auspiciën van de Internationale Rijncommissie werd uitgevoerd (afb. 2 en ref. [2]). Interessant in verband met het begrip stapeling is het  $\beta$ -HCH-gehalte: uit afb. 2 is af te lezen dat dit isomeer in de Rijn het minst optreedt; in in humaan vet is dit juist omgekeerd: daar wordt  $\beta$ -HCH in gemiddeld 40 maal zo hoge concentraties als het  $\alpha$ - en het  $\gamma$ -isomeer gevonden (in tropische landen, waar nog veel ruw isomerenmengsel als insecticide gebruikt wordt, is deze verhouding nog verder ten gunste van het  $\beta$ -isomeer verschoven).

Na 1974 zijn de gehalten aan HCH-isomeren in de Rijn sterk gedaald (afb. 3 en ref. [2-4]). De oorzaak hiervan is het feit dat de bovengenoemde lozing bij Basel drastisch werd teruggebracht: dit illustreert tevens op fraaie wijze dat ook zonder officiële regelingen resultaten te behalen zijn zodra eenmaal het probleem als zodanig herkend is. De tot

Afb. 3 - Concentratieverloop over 1970-1977 van  $\alpha$ - en  $\gamma$ -HCH in de Rijn bij Lobith (maandgemiddelden in microgrammen per liter) [2].



1974 gevonden concentraties aan  $\alpha$ -HCH waren, zeker die in de Boven-Rijn tussen Bazel en Mainz, niet onbedenklijk omdat bij deze concentraties in het laboratorium duidelijk reproductieremming bij *Daphnia*'s optrad [6] en omdat  $\alpha$ -HCH slechts gedeeltelijk verwijderd kan worden bij de drinkwaterbereiding.

De analytische methodiek van de HCH's, evenals die van HCB, is onlangs onderzocht in een ringonderzoek waaraan zes bij het werk van de Internationale Rijncommissie betrokken laboratoria deelnamen. Ondanks vrij vergaande verschillen in werkwijze kwamen de resultaten dermate goed overeen dat de uitkomsten als direct vergelijkbaar kunnen gelden, hetgeen de mogelijkheid opent genoemde stoffen in het internationale meetnet van de Commissie op te nemen.

## 2.3. DDT-complex

In tegenstelling tot vele buitenlandse rivieren vertoont de Rijn zeer weinig belasting door DDT en derivaten. Gebruik en synthese van DDT is in Europa sterk teruggelopen en zelfs de lage gehalten die in 1969-1970 incidenteel in de Rijn gevonden werden zijn de laatste jaren niet meer voorgekomen [2-4].

## 2.4. Aldrin, dieldrin, endrin, chloordaan

Van genoemde vier stoffen wordt alleen dieldrin, en bovendien in zeer lage concentraties, in de Rijn aangetroffen [2-4]. In het kader van het Rijnchemie-verdrag zijn deze stoffen dan ook van weinig directe betekenis, maar dit neemt niet weg dat Nederland zelf in het Botlekgebied een belangrijke lozing van dieldrin en verwante stoffen (waaronder ook telodrin en isodrin) heeft. Omdat deze stoffen zich, evenals HCB, sterk aan slib hechten ontstaan problemen wanneer dit slib op het land gebracht wordt en als teeltgrond voor consumptiegewassen wordt gebruikt. Uit bij het RIV in samenwerking met de

Gemeente Rotterdam en het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Haren uitgevoerd onderzoek is gebleken dat met name peen en sommige aardappelsoorten gemakkelijk dieldrin, maar daarnaast ook endrin (de meest populaire vertegenwoordigers van de 'drin'-insecticiden) opnemen waardoor voor consumptie onaanvaardbare produkten worden verkregen. Om deze reden is het zeer zinvol, ook als op dit moment geen acute problemen in de Rijn t.a.v. bovengenoemde stoffen bestaan, dat deze op de zwarte lijst zijn geplaatst en dat de situatie in de Rijn nauwlettend gevolgd wordt.

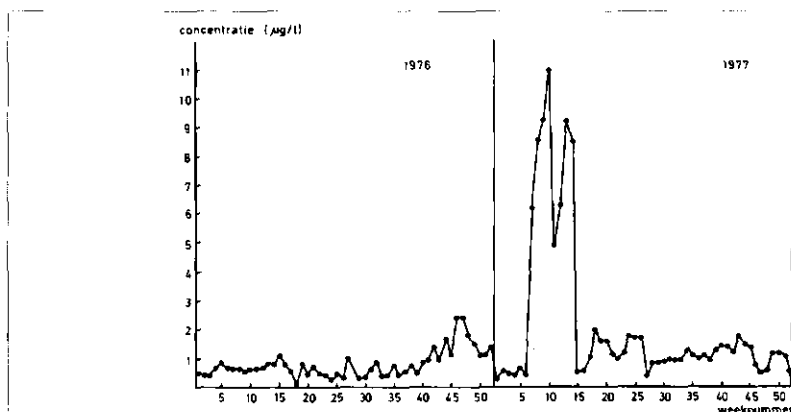
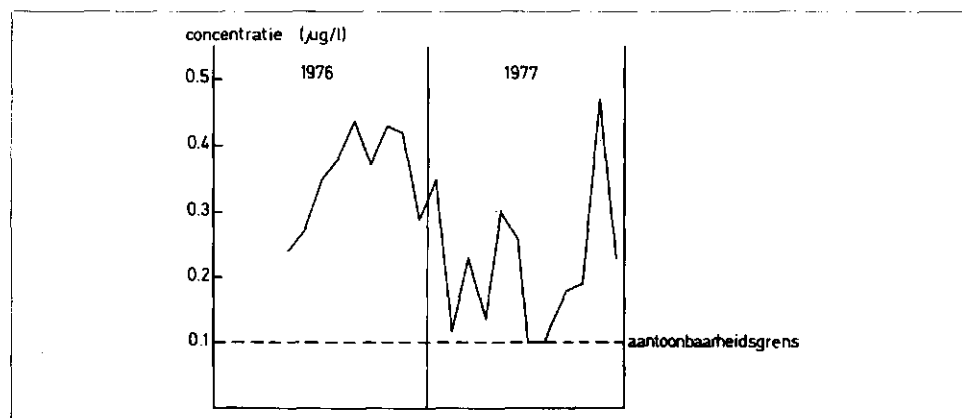
### 2.5. Endosulfan

Nadat in 1969 hoge gehalten aan dit insecticide in de Rijn gevonden waren [7] (gehalten die hoog genoeg geacht moesten worden om de in dat jaar opgetreden massale vissterfte te verklaren) zijn de lozingen zover teruggebracht dat momenteel geen endosulfan meer in de Rijn aantoonbaar is. Al is dus het stroomgebied van de Rijn zo goed als endosulfan-vrij, in kleinere sloten wordt men nog herhaaldelijk geconfronteerd met vissterfte tengevolge van dit insecticide wanneer (tegen de voorschriften in) spuit-apparatuur na gebruik in een sloot uitgespoeld wordt. Het is duidelijk dat dergelijke plaatselijke, maar daardoor niet minder verwerpelijke milieuverontreinigingen met gevaarlijke chemicaliën niet door het Rijnchemie-verdrag bestreden kunnen worden.

### 2.6. Polychloorbifenylen (PCB's)

De PCB's (in feite een mengsel van vele isomeren, afhankelijk van het chloorgehalte en het substitutiepatroon matig tot zeer persistent) worden sinds 1976 regelmatig in de Nederlandse oppervlaktewateren gemeten; de gehalten in de Rijn bij Lobith zijn weergegeven in afb. 4 [2]. Het verloop is grillig, in overeenstemming met het feit dat de lozingen diffuus en sterk wisselend van grootte zijn. Omdat de PCB's

Afb. 4 - Concentratieverloop over 1976-1977 van de polychloorbifenylen (PCB's) in de Rijn bij Lobith (maandgemiddelden in microgrammen per liter, bepaald na perchloreren en teruggerekend naar Aroclor 1260) [2].



Afb. 5 - Concentratieverloop over 1976-1977 van pentachloorfenol (PCP) in de Rijn bij Lobith (in microgrammen per liter, wekelijks bepaald) [8].

qua adsorptiegedrag, persistentie en accumulatie vergelijkbaar zijn met HCB (zie boven) vormt het voorkomen van de PCB's in de Rijn met name een probleem voor de visserij.

### 2.7. Chloorfenolen

Ook de chloorfenolen (19 in totaal) worden sinds 1976 regelmatig bepaald in de Nederlandse oppervlaktewateren [8]; de hoogste concentraties en de grootste verscheidenheid aan chloorfenolen worden weer gevonden in het stroomgebied van de Rijn. Hiervan verdient pentachloorfenol (PCP), ook al gezien het feit dat deze stof expliciet in de zwarte lijst van het Rijnchemie-verdrag is genoemd, aparte aandacht.

Pentachloorfenol wordt op grote schaal gebruikt als houtconserveringsmiddel. Hierdoor zijn, in nog sterkere mate dan dit voor de PCB's het geval is, de bronnen zeer diffuus en moeilijk controleerbaar. Een overzicht over de in 1976-77 gevonden waarden in de Rijn bij Lobith is gegeven in afb. 5 [8]. Duidelijk blijkt dat in het begin van 1977 een piekbelasting is opgetreden, hoogstwaarschijnlijk door een puntlozing. Aangezien een bemonsteringstocht langs de

gehele Rijn, zoals in 1974 uitgevoerd, later nooit meer herhaald is, kan over de herkomst van deze en dergelijke puntlozingen geen informatie verkregen worden. Het is duidelijk dat ondanks de organisatorische moeilijkheden die aan een dergelijke tocht verbonden zijn de verkregen informatie dermate waardevol is dat niet genoeg op regelmatige herhaling van dit onderzoek aangedrongen kan worden. Behalve pentachloorfenol zijn in de Rijn bij Lobith 2-, 3-, 4-monochloorfenol, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- en 3,5-dichloorfenol, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- en 3,4,5-trichloorfenol en 2,3,4,6- en 2,3,5,6-tetrachloorfenol aangetoond [8]. Hoewel deze verbindingen geen zwartlijststoffen in de zin van het Rijnchemie-verdrag zijn moet hun voorkomen wel met aandacht gevolgd worden omdat vele ervan reuk- of smaakbedervende eigenschappen hebben en dus op de grijze lijst thuis horen (vgl. voordracht van de heer Zoeteman). Speciale aandacht verdient ook 2,4,5-trichloorfenol, dat in 80 % van de onderzochte monsters aantoonbaar was en mogelijk een indicator kan zijn voor het voorkomen van het beruchte 2,3,7,8-tetrachloor-p-benzodioxine (TCDD).

### 2.8. Chlooranilines

Chlooranilines vertonen een zekere overeenkomst met de chloorfenolen: zij komen in Rijnwater voor als intermediair en als omzettingsprodukten van o.a. bestrijdingsmiddelen (maar ook van talrijke andere chemicaliën) en de lager gechloroerde vertegenwoordigers van de groep hebben een verslechterende invloed op de smaak van het water. Tot nu toe zijn nog geen chlooranilines op de zwarte lijst geplaatst, maar plaatsing op de grijze lijst lijkt zeker te overwegen. Tabel I geeft een overzicht over een eenmalig in 1971 uitgevoerd onderzoek in enige Nederlandse oppervlaktewateren [9]. Omdat de gevolgde methodiek nog vrij arbeidsintensief was en niet alle chlooranilines goed op deze wijze te

bepalen waren wordt momenteel gewerkt aan een verbeterde methode om deze waar-

TABEL I - Gehalten aan enige chlooranilines in vier Nederlandse oppervlaktewateren (jaargemiddelden over 1971 in microgrammen per liter) [9].

	Rijn bij Lobith	Ketelmeer	Maas bij Eijsden	Twente-kanaal
1-chlooraniline	1,0	0,6	0,2	<0,1
2-chlooraniline	0,2	0,1	<0,1	<0,1
3-chlooraniline	0,4	0,2	<0,1	<0,1
1,4-dichlooraniline	1,5	1,0	<0,1	0,2*

\* Mogelijk afkomstig van het herbicide diuron waarmede destijds ten tijde van het onderzoek incidenteel oppervlaktewateren behandeld werden.

schijnlijk belangrijke groep van verontreinigingen te kunnen gaan volgen.

2.9. Hexachloorbutadien

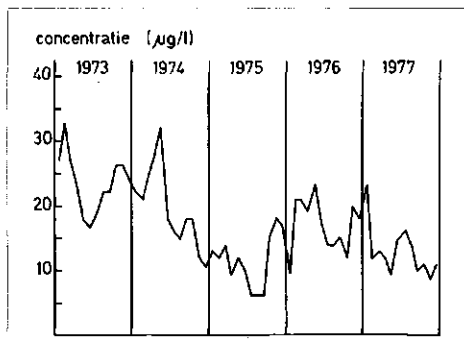
Over het voorkomen van deze stof zijn nog niet veel gegevens beschikbaar. Uit gegevens verzameld gedurende de jaren 1976-78 blijkt dat de concentratie in de Rijn bij Lobith in de loop van 1976/77 toenam van gemiddeld enige tienden microgram per liter tot enige microgrammen per liter (maximumwaarde zelfs 40 µg/l); daarna is een lichte daling gevonden [10]. Hexachloorbutadien wordt, evenals vele andere lagere chloorkoolwaterstoffen (ketenlengte 1-6 Cl-atomen) gevormd bij de synthese van chloorhoudende oplosmiddelen; in dit opzicht bestaat dus verwantschap met het aan het begin van deze paragraaf genoemde hexachloorbenzeen (HCB).

3. Groepsparameters

In het voorgaande is vooral gesproken over een aantal individuele in het kader van het Rijnchemie-verdrag op de zwarte lijst geplaatste chloorhoudende stoffen. Men kan zich echter met recht afvragen of hiermee niet immers veel grotere groep van organische halogeenverbindingen, zoals genoemd in dat verdrag (vgl. Inleiding), wel adequaat afgedekt is en of op den duur, als de zwarte lijst wordt uitgebreid tot de geschatte 200 stoffen van eerste prioriteit, de bepaling van al die individuele stoffen nog wel praktisch hanteerbaar is. Om deze reden is het zinvol te overwegen of bepaalde groepen (of deelgroepen daarvan) niet collectief bepaald kunnen worden. Op deze mogelijkheid, het hanteren van zgn. groepsparameters, wordt in deze paragraaf nader ingegaan.

3.1. Extraheerbaar organisch-gebonden chloor (EOCl)

Alle tot nu toe genoemde organochloorverbindingen zijn relatief weinig polair waardoor zij goed extraheerbaar zijn met organische oplosmiddelen en relatief weinig vluchtig (waardoor concentrering van het extract door indampen mogelijk is zonder



Afb. 6 - Concentratieverloop over 1973-1977 van het extraheerbare organisch-gebonden chloor (EOCl) in de Rijn bij Lobith (maandgemiddelden in microgrammen chloor per liter) [2].

grote verliezen); het zijn met andere woorden dus vooral vet-oplosbare (en daardoor gemakkelijk accumulerende) en althans ten opzichte van verdamping persistente stoffen. Het bepalen van chloor in extracten (die natuurlijk door selectief extraheren vrij moeten zijn van anorganisch chloride) kan daarom een bruikbare algemene maat opleveren voor het voorkomen van de groep organochloorverbindingen waarvan men in het kader van het Rijnchemie-verdrag de lozing zo veel mogelijk wil terugdringen. Bovendien geeft deze groepsparameter een algemene indruk omtrent het voorkomen van xenobiotische verontreiniging, omdat organische chloorverbindingen van natuurlijke oorsprong uiterst zeldzaam zijn. Een laatste voordeel van dit soort bepalingen is dat men dan kan berekenen hoeveel (in kwantitatieve zin) van het extraheerbare organisch-gebonden chloor verklaard kan worden uit de met name bekende individuele stoffen, m.a.w. in hoeverre men de organische chloorbalans 'sluitend' heeft gemaakt. De bepaling van het gehalte aan extraheerbaar organisch-gebonden chloor (EOCl) geschiedt micro-coulometrisch, waardoor het gehalte in absolute grootheden bekend wordt. Hiermee onderscheidt deze para-

meter zich van andere, hieronder te bespreken groepsparameters, waarbij uitdrukking van het gehalte in een standaardstof, dus via een ijking, nodig is. De concentraties aan EOCl in de Rijn bij Lobith zijn weergegeven in afb. 6 [2]. Uit deze afbeelding kan men een langzame teruggang in concentratie aflezen; een duidelijker teruggang is echter waarneembaar in de vrachten (zie tabel II).

TABEL II - Vrucht aan extraheerbaar organisch-gebonden chloor (EOCl) in kilogrammen per dag berekend voor de Rijn bij Lobith (wekelijkse waarnemingen over 1973-1977) ([11], uitgebreid met nieuwe gegevens).

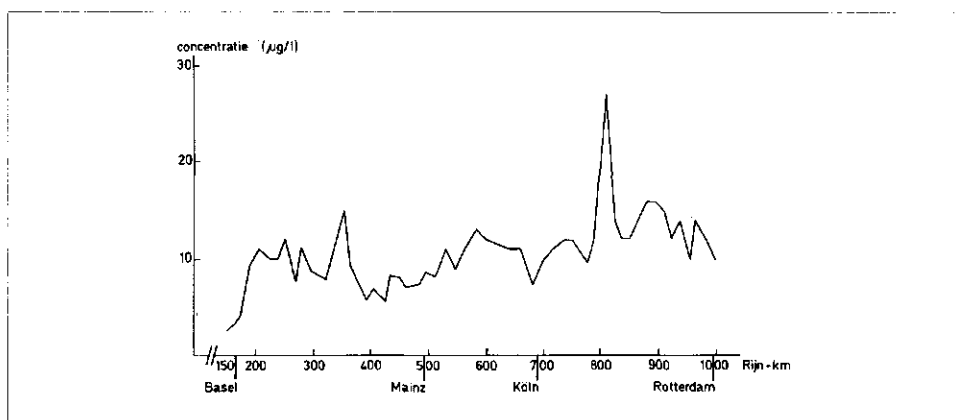
	laagste waarde	hoogste waarde	mediaan-waarde	rekenkundig gemiddelde
1973	1420	5910	3160	3300
1974	1610	7910	3180	3410
1975	940	4150	1970	2050
1976	524	4891	1867	1824
1977	786	3443	2127	2146

Ook hier lijkt dus de voorbereiding van het Rijnchemie-verdrag al een bepaalde sanerende werking te hebben gehad, gecombineerd uiteraard met een algemene grotere zorg voor het milieu. Uit afb. 7 [2] blijkt dat, in tegenstelling tot bijv. de HCH-beasting (zie afb. 2), de EOCl-belasting niet op één bepaalde lozing terug te voeren is. Het voorkomen van de piek na Rijnkilometer 800 kan zowel duiden op onvolledige menging in de rivier (bemonstering in een 'vaan') als op het lozen van een in water snel chloorafsplitsende stof; in het laatste geval zou dus sprake kunnen zijn van een onder de uitzonderingsbepalingen van het Rijnchemie-verdragvallende stof (vgl. Inleiding).

3.2. Cholinesteraseremmers

Het bepalen van de cholinesteraseremmende werking van een waterextract langs biochemische weg is relatief eenvoudig geautomatiseerd uit te voeren [4 en 12].

Afb. 7 - Verloop van de EOCl-concentraties over het bevaarbare gedeelte van de Rijn (juni/juli 1974) [2].



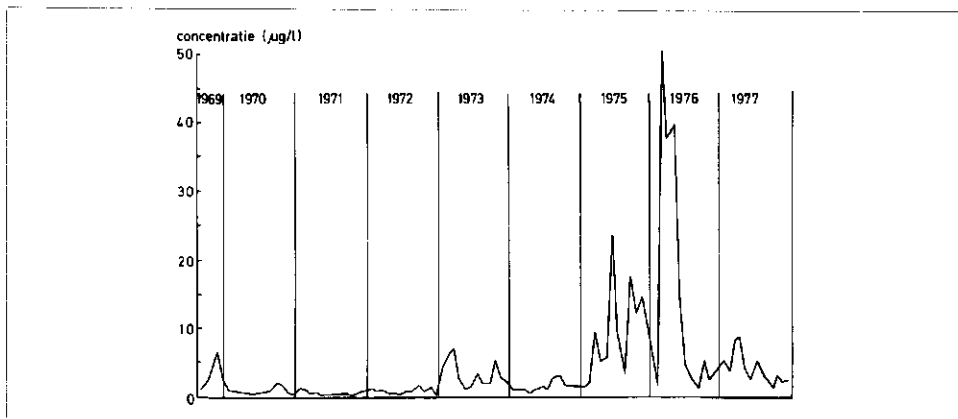
Op deze wijze wordt een grote groep stoffen gezamenlijk bepaald (in dit geval uitgedrukt in de standaardstof paraoxon) door gebruik te maken van hun blokkerende werking op het voor de zenuwgeleiding essentiële enzym cholinesterase. Chemisch gezien is deze groep tamelijk heterogeen, maar een zeer groot gedeelte ervan valt onder de categorie 'organische fosforverbindingen', zoals gedefinieerd in het Rijnchemie-verdrag (zie Inleiding) (niet fosfor bevattende cholinesteraseremmers worden met name aangetroffen in de groep van de carbamaten, die men eigenlijk dus het liefst tesamen met de organische fosforverbindingen op de zwarte lijst opgenomen zou willen zien).

Het verloop van de cholinesteraseremming in de Rijn bij Lobith is gegeven in afb. 8 (ref.[13], aangevuld met nieuwe gegevens).

Uit deze afbeelding blijkt dat een aanzienlijke stijging van de cholinesteraseremming is opgetreden in de jaren 1975-1976; daarna is deze parameter weer in grootte gedaald tot praktisch het oorspronkelijke niveau. De herkomst van deze stijging kon in het kader van een sinds 1970 bestaand, officieel geïnstalleerd samenwerkingsverband tussen de Bondsrepubliek Duitsland en Nederland op het gebied van de milieuhygiëne achterhaald worden, mede ook dankzij het feit dat binnen dit samenwerkingsverband de methodiek voor de bepaling van de cholinesteraseremming al geharmoniseerd was. De identiteit van de verbinding die de stijging van de cholinesteraseremming veroorzaakte kon niet eenduidig vastgesteld worden, wel kon vastgesteld worden dat het niet één van de algemeen gebruikelijke fosforesters betrof.

Het nut van het meten van een groepsparameter wordt hiermee goed geïllustreerd: indien men uitsluitend een aantal bekende met name genoemde organische fosforesters bepaalt komt men per definitie niet nieuwe of experimentele cholinesteraseremmers op

Afb. 8 - Verloop van de cholinesteraseremming over 1969-1977 in de Rijn bij Lobith (maandgemiddelden in microgrammen paraoxonequivalenten per liter) ([13], aangevuld met nieuwe gegevens). [9].



het spoor. Na het vaststellen van de herkomst van de lozing is door overleg met de betrokken firma en daaropvolgende maatregelen ter plaatse een einde gekomen aan de ongewoon hoge cholinesteraseremming.

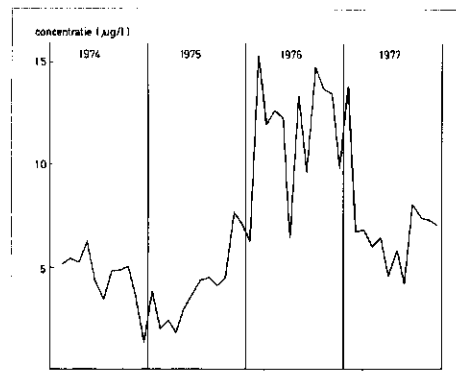
### 3.3. Fenolen

Al vrij lange tijd worden 'fenolen' als groep bepaald door een colorimetrische bepaling met behulp van de 4-amino-antipyrine. Het bezwaar van deze bepaling is dat juist belangrijke stoffen als de monochloorfenolen, 2,4,5-trichloorfenol en pentachloorfenol niet of slecht met dit reagens bepaald kunnen worden, zodat voor het terugdringen van de belasting van de Rijn met deze stoffen weinig steun wordt verkregen van deze groepsparameter. In het kader van deze voordracht zal daarom verder geen aandacht worden geschonken aan de antipyrine-reactie.

### 3.4. Chlooranilines

In tegenstelling tot de hiervoor genoemde 'fenol'-bepaling kan de colorimetrische chlooraniline-bepaling wel bruikbare informatie geven over het voorkomen van enige ons in dit verband van deze voordracht interesserende microverontreinigingen. De hier gekozen standaardstof is 3,4-dichlooraniline (bouwsteen van o.a. de belangrijke herbiciden diuron en linuron); vooral de elektronenzuigende substituenten (Cl, Br, NO<sub>2</sub>) dragen bij aan de gevonden extinctie en in de praktijk is chloor hiervan de belangrijkste [9]. Afb. 9 geeft het verloop van deze parameter in de Rijn bij Lobith weer.

Voor alle groepsparameters geldt dat zij beter in een signaleringsprogramma passen dan in een saneringsbeleid: het naar de stof ongedefinieerde karakter van een groepsparameter maakt deze minder gemakkelijk juridisch hanteerbaar. In een signaleringsprogramma kan men echter juist van het ook het onbekende omvattende kenmerk van



Afb. 9 - Concentratieverloop over 1974-1977 in de Rijn bij Lobith (maandgemiddelden in microgrammen per liter, bepaald als 3,4-dichlooraniline)

een groepsparameter gebruik maken door actie te laten afhangen van afwijking van een 'normaal'-waarde.

## 4. Mogelijke ontwikkelingen voor de nabije toekomst

Wanneer wij ons, in de lijn van de in de inleiding genoemde restricties, hier bepalen tot de organische chloorverbindingen dan kan verwacht worden dat met name de lager-moleculaire organochloorverbindingen waarvan het voorkomen in duidelijk meetbare concentraties steeds vaker vermeld wordt, toenemende aandacht zullen gaan vragen (voorbeelden zijn: tetrachloorkoolstof, chloroform, dichloorpropan, trichlooretheen, tetrachlooretheen, hexachlooretheen, dichloorbenzeen etc.). De relevantie van hun voorkomen van deze stoffen hangt sterk samen met hun vluchtigheid: zelfs als zij gemakkelijk uit het oppervlaktewater verdampen is het probleem niet opgelost, maar alleen verschoven naar een ander milieu-compartiment.

Een speciale groep organochloorverbindingen vormt de chloorethers: naast lagere (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>) chloorethers moet rekening gehouden worden met het voorkomen van langere, polygechloroerde ethers die hoogs waarschijnlijk persistenter zullen zijn. Chemisch gezien behoren ook de chloorbenzodioxines en chloorbenzofuranen tot de gechloroerde ethers en de gevaarlijke eigenschappen van sommige van deze verbindingen zijn te algemeen bekend om hiernogmaals herhaald te worden. Zeer algemeen en samenvattend moet men echter stellen dat het 'domweg' inventariseren en bepalen van organische microverontreinigingen in oppervlaktewater achterhaald moet worden genoemd: het is op dit moment van essentieel belang dat voordeelingen worden gemaakt op het gebied van de risico-evaluatie, omdat alleen op basis hiervan zinvolle, ook economisch verantwoorde saneringsmaatregelen genomen kunnen worden.