

**RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN**

Rapport nr. 710401005

BASISDOCUMENT CHLOORBENZENE

W. Slooff, H.J. Bremmer, J.M. Hesse
en A.J.C.M. Matthijsen (eds.)

April 1991

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat-
Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen en Risicobeheersing.

Verzendlijst Basisdocument Chloorbenzenen

- 1 Directoraat-Generaal voor Milieubeheer - Directie Stoffen en
Risicobeheersing
- 2 Directeur-Generaal voor Milieubeheer
- 3 Plv. Directeur-Generaal voor Milieubeheer
- 4 Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 5 Plv. Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 6 Hoofddirecteur Gezondheidszorg
- 7 Hoofddirecteur Gezondheidsbescherming
- 8 Dr. J.H. Dewaide, Directeur Drinkwater, Water, Bodem (DGM)
- 9 Drs. C.J. van Kuijen, Directeur Stoffen en Risicobeheersing (DGM)
- 10 Mr. G.J.R. Wolters, Directeur Lucht (DGM)
- 11- 20 Dr. J.A. van Zorge (DGM)
- 21 Ir. J.W. Corver (DGM)
- 22- 26 Ing. R. Faassen (DBW/RIZA)
- 27 Dr. K.R. Krijgsheld (DGM)
- 28- 32 Drs. L.H.H. van Vliet (LNV)
- 33 Drs. C.H.T. Vijverberg
- 34 Ing. A.P.P. "Donders" (BMRO)
- 35 H. Huls (Bayer Nederland BV)
- 36 Dr. C. Brenninkmeijer (Hendrix' Voeders BV)
- 37 Ir. W. Broer (Duphar BV)
- 38 Dr. W. ten Berge (DSM)
- 39 Ir. A.P. Gaasbeek (Shell Nederland BV)
- 40 Ir. H.J.D. Lans (ICI Holland BV)
- 41 F. Peters (Luxan)
- 42 Mr. A.M. de Voogd (Bayer Nederland BV)
- 43- 47 Dr. W.J. Bontinck (ECETOC)
- 48 Dr. P.C. Noordam (DGA)
- 49 Ing. C.J. Prins (CBS)
- 50 Dr. Ir. G. Kleter (HIGB)
- 51 Depôt van Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 52 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
- 53 Ir. F. Langeweg
- 54 Drs. C.A. van der Heijden
- 55 Ir. A.H.M. Bresser
- 56 Dr. Ir. C. van de Akker
- 57 Dr. H.A. van 't Klooster
- 58 Drs. A.G.A.C. Knaap
- 59 Dr. P.G.N. Kramers
- 60 Dr. H.A.M. de Kruijf
- 61 Drs. L.H.M. Kohsiek
- 62 Dr. D. Onderdelinden
- 63 Ir. P.K. Koster (CIMI)
- 64- 68 Laboratorium voor Ecotoxicologie
- 69 Bibliotheek ACT
- 70 Bibliotheek CML
- 71 Bibliotheek ECO/LWD
- 72 Bibliotheek LOC
- 73 Bibliotheek LAE
- 74 Bibliotheek LBG
- 75 Bibliotheek LGM
- 76 Bibliotheek LLO
- 77 Bibliotheek RIN
- 78-79 Bibliotheek RIVM
- 80- 94 Reserve-exemplaren t.b.v. DGM

95-114 Auteurs

115 - Bureau Projecten- en Rapportenregistratie

115-125 Bureau Rapportenbeheer

Titel	Basisdocument chloorbenzenen
Trefwoorden	Basisdocument, chloorbenzenen, pentachloorbenzenen, hexachloorbenzenen, bodem-, water- en lucht- kwaliteit, normen, meetmethoden, meetstrategieën, bronnen, emissies, produktie, verspreiding, omzetting, concentraties in het milieu, humane toxiciteit, ecotoxiciteit, bestrijdingstechnieken en -kosten, bedrijfseconomische gevolgen, risico-analyse
Samenvatting	Dit rapport bevat een systematisch overzicht en een kritische evaluatie van de belangrijkste gegevens over de prioritair stoffgroep chloorbenzenen ten behoeve van het effectgericht milieubeleid
Datum publikatie	April 1991
Opdrachtgever	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directie Stoffen en Risico-beheersing (VROM/SR)
Programmacoördinator	Dr. A.G.J. Sedee
Projectcoördinator	Dr. J.A. van Zorge
Begeleidingscommissie	Dr. J.A. van Zorge (vz.), Ir. J.W. Corver, Dr. K.R. Krijgsheld, Drs. C.H.T. Vijverberg, Ing. R. Faasen (DBW/RIZA) en Drs. L.H.H. van Vliet (L&V)
Uitvoerende organisatie	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) met medewerking van het Koninklijk Ingenieurs en Architectenbureau Haskoning en het Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM)
Programmaleider	Dr. W. Slooff (RIVM/BPB)
Deelprojectleiders	Ing. H.J. Bremmer, Drs. J.M. Hesse en Drs. A.J.C.M. Matthijsen
Auteurs	Dr. W. Slooff, Ing. H.J. Bremmer, Drs. J.M. Hesse en Drs. A.J.C.M. Matthijsen (eds.), Ir. R. van den Berg, H.J.Th. Bloemen, Drs. H.C. Eerens, Drs. J.M. Hesse, Ir. J. Hrubec, H. Janssens, Dr. F.A.A.M. de Leeuw, Ir. A.M.A. van der Linden, Dr. Ir. J.P.G. Loch, Dr. Ir. W.J.G.M. Peijnenburg, Dr. G.J.A. Speijers, Dr. J. Struijs, Ir. J.F.M. Versteegh (allen RIVM), Ir. J.C. Jumelet, Ir. J.M.A. van der Velde, Drs. J.J. Verburgh (allen Haskoning)
Toetsingscommissie	Ir. F. Langeweg (vz.), Drs. C.A. van der Heijden (plv. vz.), Ir. A.H.M. Bresser, Dr. Ir. C. van de Akker, Dr. H.A. van 't Klooster, Drs. A.G.A.C. Knaap, Dr. P.G.N. Kramers, Dr. H.A.M. de Kruijf, Dr. D. Onderdelinden

INHOUD

VERZENDLIJST	iii
INHOUDSOPGAVE	v
SAMENVATTING	vii
INLEIDING	1
 1. <u>Stofeigenschappen en bestaande normen</u>	 3
1.1. Stofeigenschappen	3
1.1.1. Naamgeving, molecuulstructuur en registratienummers	3
1.1.2. Fysisch-chemische basisgegevens	3
1.2. Normen en richtwaarden	4
1.2.1. Bodem en grondwater	4
1.2.2. Oppervlaktewater en waterbodem	4
1.2.3. Lucht	6
1.2.4. Voeding en drinkwater	8
1.2.5. Overig	9
2. <u>Productie, toepassingen, bronnen en emissies</u>	10
2.1. Productie en toepassingen	10
2.1.1. Productie	10
2.1.2. Toepassingen	10
2.2. Bronnen en emissies	11
2.2.1. Bestrijdingsmiddelenindustrie	12
2.2.2. Farmaceutische industrie	13
2.2.3. Overige chemische industrie	14
2.2.4. Textielindustrie	16
2.2.5. Houtverduurzamingsindustrie	16
2.2.6. Wasserijen	17
2.2.7. Diffuse bronnen	17
2.2.8. Grensoverschrijdende emissies	20
2.2.9. Stedelijk afval	21
2.2.10. Zuiveringsslib	22
2.3. Samenvatting en conclusies	22
3. <u>Verspreiding en omzetting</u>	24
3.1. Speciatie	24
3.2. Gedrag in bodem	25
3.2.1. Verspreiding	25
3.2.2. Omzetting	28
3.3. Gedrag in oppervlaktewater	31
3.3.1. Verspreiding	31
3.3.2. Abiotische omzetting	33
3.3.3. Biodegradatie	35
3.4. Gedrag in lucht	37
3.4.1. Depositie	37
3.4.2. Omzetting	39
3.5. Gedrag in biota	42
3.6. Samenvatting en conclusies	42
4. <u>Concentraties, fluxen en blootstellingsniveaus</u>	44
4.1. Meetmethoden	44
4.1.1. Grond	44
4.1.2. Water	45
4.1.3. Lucht	45
4.2. Achtergrondconcentraties	47
4.3. Voorkomen in bodem en grondwater	47
4.3.1. Voorkomen in de bodem	47
4.3.2. Voorkomen in grondwater	48
4.4. Voorkomen in water en waterbodem	49
4.4.1. Rijkswateren	49
4.4.2. Niet-Rijkswateren	52
4.4.3. Waterbodem	52

4.5. Voorkomen in lucht	53
4.5.1. Binnenlucht	53
4.5.2. Buitenlucht	55
4.6. Voorkomen in voeding en drinkwater	58
4.6.1. Voeding	58
4.6.2. Drinkwater	59
4.7. Fluxen in het milieu	59
4.8. Blootstellingsniveaus	62
4.9. Samenvatting en conclusies	63
5. <u>Effecten</u>	66
5.1. Humane toxiciteit (zie bijgevoegde appendix)	66
5.1.1. Kinetiek en metabolisme	66
5.1.2. Toxiciteit	69
5.1.3. Genotoxiciteit	76
5.1.4. Carcinogeniteit	77
5.2. Ecotoxiciteit - aquatische organismen	79
5.2.1. Accumulatie	79
5.2.2. Toxiciteit	79
5.3. Ecotoxiciteit - terrestrische organismen	81
5.3.1. Accumulatie	81
5.3.2. Toxiciteit	81
5.4. Landbougewassen en landbouwhuisdieren	82
5.4.1. Landbougewassen	82
5.4.2. Landbouwhuisdieren	83
5.5. Samenvatting en toxicologische advieswaarden	84
5.5.1. Humane toxiciteit	84
5.5.2. Ecotoxiciteit - aquatisch milieu	89
5.5.3. Ecotoxiciteit - terrestrisch milieu	92
6. <u>Emissiebeperkende maatregelen</u>	94
6.1. Toepassing van chloorbenzenen	94
6.1.1. Bestrijdingsmiddelenindustrie	94
6.1.2. Overige chemische industrie	95
6.1.3. Textielindustrie	95
6.1.4. Schoonmaakmiddelen en desinfectantia	96
6.1.5. Overige bedrijfstakken	97
6.1.6. Diffuse emissies	97
6.1.7. Stedelijk afval	98
6.1.8. Zuiveringsslib	99
6.2. Samenvatting en conclusies	99
7. <u>Evaluatie</u>	101
7.1. Overschrijding van de huidige normen en richtwaarden	101
7.1.1. Bodem en grondwater	101
7.1.2. Oppervlaktewater en waterbodan	101
7.1.3. Lucht	102
7.2. Risico's en risicogroepen	102
7.2.1. Risico's voor de mens	102
7.2.2. Risico's voor ecosystemen	105
7.3. Milieukwaliteitsdoelstellingen	108
7.4. Meetstrategieën	109
7.5. Haalbaarheid van milieukwaliteitseisen	110
7.6. Conclusies en aanbevelingen	110
Bijlage A: Afleiding indicatieve maximaal toelaatbare risico-niveau's voor Ecosystemen	111
8. <u>Referenties</u>	116

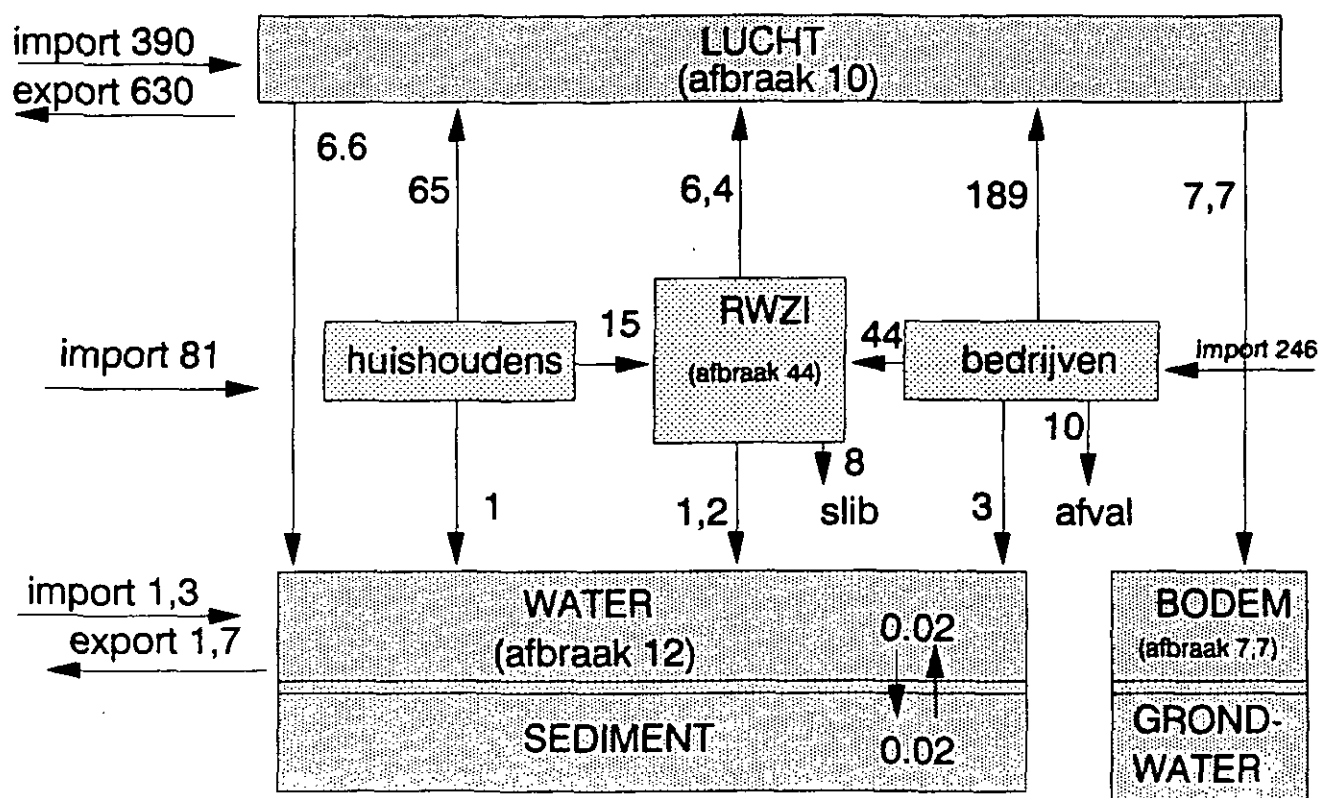
SAMENVATTING

Dit document omvat gegevens over chloorbenzenen inzake de bronnen en verspreiding, de risico's op basis van vergelijking van blootstellingsniveaus en schadelijke concentraties. Daarnaast worden technische mogelijkheden gegeven om deze risico's te reduceren.

De chloorbenzenen vormen een groep van in totaal 12 verbindingen. Deze verbindingen worden gekenmerkt door een basisstructuur die bestaat uit een benzeenring, waaraan één tot alle zes waterstofatomen zijn vervangen door chlooratomen. Chloorbenzenen zijn milieuvreemd: zij worden veelal door chloring van benzeen door de mens geproduceerd, maar kunnen mogelijk ook worden gevormd door samenvoeging van deelstromen afvalwater en/of door afbraak van gechloreerde koolwaterstoffen. In Nederland zijn er normen en richtwaarden voor bodem en grondwater en voor oppervlaktewater en waterbodem.

Industriële produktie van chloorbenzenen vindt in Nederland niet plaats. Wel komt bij één proces hexachloorbenzeen als bijproduct vrij (430 ton per jaar), dat als afval wordt geëxporteerd. Het verbruik van chloorbenzenen bedraagt ca. 1800 ton per jaar, waarvan ca. 1000 ton per jaar aan monochloorbenzeen als oplosmiddel. De belasting van het milieu in Nederland is over het algemeen de laatste jaren afgenomen. De totale emissie naar bodem, water en lucht aan chloorbenzenen bedroeg in 1987 respectievelijk 2; 7,5 en 370 ton per jaar. Daarnaast wordt jaarlijks 740 ton chloorbenzenen als afval geproduceerd. Kwantitatief en kwalitatief is 1,4-dichloorbenzeen de meest belangrijke congeneer. De belangrijkste emissie van dit chloorbenzeen vindt diffuus plaats naar de lucht (ruim 260 ton per jaar), vnl. als gevolg van het gebruik van luchtverfrissers; waaronder begrepen urinoirblokken. Een overzicht van de fluxen in het milieu is gegeven in figuur A.

De snelheid waarmee chloorbenzenen in het milieu worden afgebroken varieert van enkele dagen tot enkele jaren, afhankelijk van de mate van chlorering en de matrix en milieuomstandigheid.



Figuur A Schematisch overzicht van de emissies van 1,4-dichloorbenzeen in Nederland, de bijdragen vanuit het buitenland, en de stromen in het Nederlandse milieu (in tonnen, jaarbasis 1987)

Gegevens over het voorkomen van de chloorbenzenen in het milieu zijn niet compleet. Ook zijn er veelal onvoldoende toxicologische gegevens beschikbaar om maximaal toelaatbare concentraties af te leiden. Ofschoon derhalve een stellige uitspraak inzake de risico's van chloorbenzenen niet mogelijk is, zijn er voldoende aanwijzingen om te veronderstellen dat de risico's verbonden aan de huidige blootstellingsniveaus beperkt zijn.

* Voor de mens ligt voor zover bekend de toxicologisch maximaal aanvaardbare orale dosis minimaal een factor 100 boven het actuele blootstellingsniveau. Aangenomen wordt dat dit ook geldt voor die chloorbenzenen waarvoor onvoldoende toxiciteitsgegevens beschikbaar zijn om een advieswaarde te onderbouwen, mits deze chloorbenzenen niet carcinogeen zijn en geen genotoxisch werkingsmechanisme hebben.

Betreffende de inhalatoire blootstelling zijn de toxicologische gegevens onvoldoende om advieswaarden af te leiden. De no-effect-levels, zoals die experimenteel op basis van dierproeven zijn vastgesteld voor de lagere

gechloreerde benzenen ($100-2000 \text{ mg.m}^{-3}$), liggen echter meer dan een miljoen keer boven het gemiddeld blootstellingsniveau in de buitenlucht. Ook voor die chloorbenzenen waarvoor geen effectgegevens voorhanden zijn lijkt gezien de beperkte bronsterktes het risico beperkt. Het grootste risico lijkt gekoppeld te zijn aan 1,4-dichloorbenzeen. Dit congeneer komt in de hoogste concentratie in lucht voor en wordt, zij het met een beperkte bewijslast, als een carcinogene stof met een drempelwaarde beschouwd. Indicatieve schattingen wijzen echter uit dat dit risico eveneens beperkt is. Rekening houdende met de autonome ontwikkeling, waarin de emissie van 1,4-dichloorbenzeen verder terug zal lopen (ca. 350 ton in 1985, ca. 260 ton in 1987, ca. 100 ton in 1988 en 0-80 ton in de 90-er jaren) door een verminderd gebruik is het risico van 1,4-dichloorbenzeen verwaarloosbaar.

* Methoden voor het afleiden van toxicologische advieswaarden voor ecosystemen zijn thans in discussie.

Voor water zijn er onvoldoende gegevens om een maximaal toelaatbaar risico af te leiden. Teneinde een indicatie te geven werd een modificatie van de EPA-methode toegepast, waarbij waarden werden afgeleid op basis van chronische experimentele gegevens en chronische structuur-activiteitsrelaties. Indien voor het vaststellen van een streefwaarde uitgegaan zou worden van 1% van deze indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus, dan liggen de concentraties in het Nederlands oppervlaktewater veelal niet hoger dan deze streefwaardeniveaus.

Voor het sediment werden op basis van de voor water voorgestelde indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus waarden afgeleid op basis van voor sediment geldende partitie-coëfficiënten. Gehalten in sediment zijn voornamelijk voor hexachloorbenzeen beschikbaar. Deze liggen landelijk veelal minimaal een factor 1000 onder de indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus. Op grond van de stoffeigenschappen (hexachloorbenzeen is relatief sterk accumulatief) wordt aangenomen dat de risico's van de overige congenen eveneens beperkt zijn. Opgemerkt dient te worden dat het huidige voorstel voor het gehalte aan hexachloorbenzeen (M-lijst) in de waterbodem ($0,004 \text{ mg.kg}^{-1}$) aanzienlijk lager is dan de in dit rapport afgeleide advieswaarde (6 mg.kg^{-1}).

Voor bodem zijn m.b.v. de gemodificeerde EPA-methode indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus berekend voor een aantal di- en trichloorbenzenen. Voor de overige congenen werd een indicatieve waarde afgeleid op grond van evenwichtspartitiecoëfficiënten. Evenals voor sediment zijn

voor grond alleen gehalten voor hexachloorbenzeen voorhanden en ook hier wordt, mede op basis van stofeigenschappen, aangenomen dat de risico's beperkt zijn.

Op basis van berekeningen lijkt het optreden van doorvergiftiging via voedselketens niet waarschijnlijk.

Gelet op autonome ontwikkelingen zullen de blootstellingsniveaus en daarmee de risico's van chloorbenzenen in de naaste toekomst verder afnemen. De noodzaak van het treffen van aanvullende maatregelen voor een verdergaande reductie van de emissies lijkt op basis van de thans ingeschatte risico's niet aanwezig.

INLEIDING

In Nederland is het milieubeleid op rijksniveau in de eerste plaats gericht op het bereiken en het handhaven van een zodanige milieukwaliteit, dat de gezondheid en het welbevinden van de mens en de instandhouding van dieren, planten, goederen en vormen van gebruik in algemene zin zijn gewaarborgd (Indicatief Meerjaren Programma Milieubeheer, 1986-1990). Bij gebrek aan toereikende kennis is het voorlopig echter niet mogelijk om de beoogde algemene milieukwaliteit volledig te omschrijven. Daarom is de aandacht in eerste instantie gericht op factoren waarvan wordt aangenomen dat deze een groot risico inhouden, zoals milieugevaarlijke stoffen. Van de vele stoffen die van belang zijn vanwege emissie of gebruik is een selectie gemaakt en een lijst van prioritaire stoffen opgesteld. Voor de meeste van deze prioritaire stoffen worden zogenaamde basisdocumenten opgesteld.

Basisdocumenten omvatten stofs- of stofsgroepsgewijs gegevens over de bronnen en het verspreidingspatroon (bodem, water, lucht, biota), de risico's van heersende en de te verwachten concentraties voor mens, (onderdelen van) ecosystemen en materialen, alsmede de technische mogelijkheden en de bedrijfseconomische gevolgen van een reductie van deze risico's. Deze informatie dient als wetenschappelijke basis voor het formuleren van het effectgericht beleid. Dit beleid is gericht op het bereiken van een zo groot mogelijke risico-reductie, waarbij als einddoel de streefwaarde geldt. Deze waarde is die concentratie in het milieu waarbij geen nadelige effecten (effecten waarvan het risico verwaarloosbaar wordt geacht) voor mens, plant, dier en materialen optreden. Indien de streefwaarde niet binnen een redelijke termijn kan worden gehaald, dan wordt voor een beperkte periode een grenswaarde vastgesteld, waarbij de risico's gelegen zijn tussen het maximaal toelaatbare en streefwaardniveau. Bij het vaststellen van de grenswaarde zijn naast de mogelijke risicoreductie ook economische en maatschappelijke factoren bepalend. Dit document beperkt zich tot het aandragen van informatie benodigd voor het beleidsmatig vaststellen van genoemde milieukwaliteitseisen; tevens kan de verstrekte informatie resulteren in een globale taakstelling voor de emissie-reducties per bronsoort. De onderdelen van dit document bevatten derhalve geen beleidsstandpunt.

Basisdocumenten worden onder verantwoording van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) opgesteld. Bij de tot standkoming van dit rapport werd bijgedragen door het Koninklijk Ingenieurs- en Architectenbureau Haskoning, terwijl ook door het Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM) een aandeel werd geleverd. Bij de voorbereiding zijn overheid, bedrijfsleven en vertegenwoordigers van wetenschappelijke instituten betrokken. Zo is het document integraal getoetst op inhoudelijke aspecten door een Toetsingscommissie van het RIVM, terwijl de begeleiding werd verzorgd door een Begeleidingsgroep met medewerk(st)ers van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Dienst Binnenwateren (DBW/RIZA) en het Ministerie van Landbouw en Visserij. Het bedrijfsleven leverde middels het Dwarsverband Basisdocumenten van het Bureau Milieu en Ruimtelijke Ordening van VNO/NCW belangrijke, deels vertrouwelijke, informatie. Indien er sprake is van verschillen in inzicht kan een addendum, opgesteld onder verantwoording van het Dwarsverband, aan het document worden toegevoegd. Deze mogelijkheid bestaat ook voor milieugroeperingen via de Stichting Natuur en Milieu. In een later stadium geeft de Gezondheidsraad een beknopt advies over het document, inclusief de eventuele addenda.

Dit document gaat over chloorbenzenen, een groep van in totaal 12 verbindingen gekenmerkt door een basisstructuur die bestaat uit een benzeenring, waaraan één tot alle zes waterstofatomen zijn vervangen door chlooratomen. Chloorbenzenen worden door de mens geproduceerd, veelal door chlorering van benzeen, maar kunnen mogelijk ook worden gevormd door samenvoeging van deelstromen afvalwater en/of door afbraak van gechloreerde koolwaterstoffen. In beginsel worden alle chloorbenzenen geëvalueerd. Conform de opdracht zijn vooral accenten gelegd op de diffuse bronnen, de ecotoxiciteit en emissiebeperkende maatregelen. Met betrekking tot de effectonderdelen (met name de humane toxicologie) zal conform de wens van de opdrachtgever zoveel mogelijk worden uitgegaan van de reeds bestaande recente overzichtsartikelen; de oorspronkelijke literatuur wordt alleen geraadpleegd indien er sprake is van inconsistente gegevens c.q. conclusies in de overzichtsartikelen en indien specifieke gegevens gebruikt worden voor de afleiding van de toxicologische advieswaarden.

1. STOFEIGENSCHAPPEN EN BESTAANDE NORMEN

1.1. STOFEIGENSCHAPPEN

1.1.1. Naamgeving, molecuulstructuur en registratienummers

Van de twaalf chloorbenzenen (chloorcongeneren) zijn de namen en molecuulformules in tabel 1.1. samengevat.

Tabel 1.1. Naamgeving, molecuulgewicht, molecuulformule en Chemical Abstracts Service (CAS)-registratienummer (NIOSH, 1983) van de chloorbenzenen

Naam van de verbinding (Engelse naam: chlorobenzene)	Afkorting	Molgewicht	Molecuulformule	CAS
monochloorbenzeen	MCB	112,56	C_6H_5Cl	108-90-7
1,2-dichloorbenzeen	1,2-DCB	147,01	$C_6H_4Cl_2$	95-50-1
1,3-dichloorbenzeen	1,3-DCB	147,01	$C_6H_4Cl_2$	541-73-1
1,4-dichloorbenzeen	1,4-DCB	147,01	$C_6H_4Cl_2$	106-46-7
1,2,3-trichloorbenzeen	1,2,3-TCB	181,41	$C_6H_3Cl_3$	87-61-6
1,2,4-trichloorbenzeen	1,2,4-TCB	181,41	$C_6H_3Cl_3$	120-82-1
1,3,5-trichloorbenzeen	1,3,5-TCB	181,41	$C_6H_3Cl_3$	108-70-3
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	1,2,3,4-TeCB	215,86	$C_6H_2Cl_4$	634-66-2
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	1,2,3,5-TeCB	215,86	$C_6H_2Cl_4$	634-90-2
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	1,2,4,5-TeCB	215,86	$C_6H_2Cl_4$	95-94-3
pentachloorbenzeen	PeCB	249,35	C_6HCl_5	608-93-5
hexachloorbenzeen	HCB	284,80	C_6Cl_6	118-74-1

1.1.2. Fysisch-chemische basisgegevens

In tabel 1.2. zijn enkele milieu-relevante basisgegevens vermeld.

Tabel 1.2. Fysisch-chemische en organoleptische eigenschappen van chloorbenzenen (Mackay en Shiu, 1981; Verschueren, 1983; Kamlet et al., 1988)

Verbinding	Smeltpunt (°C)	Kookpunt (°C)	Dichtheid (lucht = 1) (g/cm³)	Dampdruk (25 °C) (Pa)	Oplosb. (20 °C) (mg/l)	Log. Kow	Herkenningsdrempel water (µg/l)	Herkenningsdrempel lucht (mg/m³)
MCB	-45	132	3,9	1580	500	2,8	100	1- 10
1,2-DCB	-18	180	5,1	196	144	3,3	10	305
1,3-DCB	-25	173	5,1	307	125	3,4	20	
1,4-DCB	53	174	5,1	90	83	3,5	30	90-180
1,2,3-TCB	53	218	6,3	28	17	3,8	10	
1,2,4-TCB	17	213	6,3	61	30	3,9	5	
1,3,5-TCB	63	208	6,3	28	25	4,0	50	
1,2,3,4-TeCB	48	254		5	4,3	4,3	20	
1,2,3,5-TeCB	55	240		10	3,5	4,3	400	
1,2,4,5-TeCB	139	244		0,7	0,6	4,4	130	
PeCB	86	277		2,2	0,56	4,8	60	
HCB	230	322	9,8	0,0015	0,005	5,4	3000	

* De geurdrempel (concentratie die door 50% van een pannel wordt onderscheiden van geurvrije lucht) ligt een factor 5-10 lager. 1,4-DCB geeft echter al bij 1 mg.m⁻³ een "aangename frisse geur"

1.2. NORMEN EN RICHTWAARDEN

1.2.1. Bodem en grondwater

Voor de beoordeling van de concentratieniveaus in de bodem is in een concept van de Leidraad Bodemsanering (VROM, 1988) een toetsingskader aangegeven (tabel 1.3.). De hierin genoemde richtwaarden moeten niet worden gezien als normen, maar als een beoordelingskader.

Tabel 1.3. Toetsingstabel voor de beoordeling van de concentratieniveaus van chloorbenzenen in de bodem

Verbinding	Grond (mg.kg^{-1} d.s.)			Grondwater ($\mu\text{g.l}^{-1}$)		
	A	B	C	A	B	C
Chloorbenzenen (individueel) *		1	10	0,01 (d)	0,5	2
Chloorbenzenen (totaal)		2	20		1	5

A = referentiewaarde

B = toetsingswaarde ten behoeve van nader onderzoek

C = toetsingswaarde ten behoeve van saneringsonderzoek

* = dichloorbenzeen, trichloorbenzeen, tetrachloorbenzeen en hexachloorbenzeen: 0,01 mg/kg droge stof

d = de referentiewaarde voor een goede bodemkwaliteit onderschrijdt de gangbare detectielimiet. Het gegeven getal geeft een indicatie van de gangbare detectielimiet

In het Milieuprogramma Voortgangrapportage 1988-1991 (MPV88, 1987) zijn de referentiewaarden voor di-, tri-, tetra- en pentachloorbenzeen per individuele stof $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ droge stof. Deze waarden gelden voor een bodem met 10% organische stof. Bij deze of een lagere waarde wordt de bodem als multifunctioneel beschouwd, hetgeen wil zeggen dat er geen als nadelig te waarden effecten van deze stoffen worden verwacht.

Teneinde het grondwater te beschermen tegen verontreinigende stoffen, is volgens een EEG-richtlijn (1980) directe of indirecte lozing verboden van organische halogeenvverbindingen en stoffen waaruit in water dergelijke verbindingen kunnen ontstaan.

1.2.2. Oppervlaktewater en waterbodem

In de Derde nota waterhuishouding (1989) worden de algemene milieukwaliteit (kwaliteitsdoelstelling 2000) voor water en waterbodem en de toetsingswaarde en signaleringswaarde voor de waterbodem aangegeven. Voor de meting en toetsing van de algemene milieukwaliteit wordt een onderscheid gemaakt tussen stoffen op de M-lijst en de I-lijst (tabel 1.4.). De M-lijst bevat

de meest relevante probleemstoffen waarvoor regelmatige meting van de gehalten noodzakelijk is.

Tabel 1.4. Normen voor de algemene milieukwaliteit van water (totaalgehalte in $\mu\text{g/l}$) en waterbodem (omgerekend naar de standaardbodem met 10% organische stoffen 25% slut; mg/kg)

Verbinding	M-lijst		I-lijst		Voorlopige toetsingswaarde waterbodem	Voorlopige signaleringswaarde waterbodem
	water	water-bodem	water	water-bodem		
Dichloorbenzenen			2			
Trichloorbenzenen			0,4	0,3		
Tetrachloorbenzenen			0,2	0,3		
Pentachloorbenzenen				0,3	0,3	0,5
Hexachloorbenzenen		0,004			0,02	0,5

Op korte termijn zullen de normen voor oppervlaktewater en waterbodem uit de Derde nota waterhuishouding worden vervangen (zie par. 1.2.1.)

Volgens het Besluit kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren (Staatsblad 606, 1983) mag oppervlaktewater, bestemd voor de produktie van drinkwater, aan extraheerbaar organisch gebonden chloor maximaal $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cl bevatten. Volgens dit besluit is de norm voor hexachloorbenzenen $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$ en voor het totaal van een tiental met name genoemde organochloor-pesticiden $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Teneinde de normen van het Besluit kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren en het Waterleidingbesluit (1984) parallel te laten lopen is in de Staatscourant (Staatscourant 143, 1989) een voorstel gepubliceerd om het tiental voornoemde bestrijdingsmiddelen uit te breiden naar alle bestrijdingsmiddelen. Conform de normen voor drinkwater in het Waterleidingbesluit wordt de norm voor de overige bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater, bestemd voor de produktie van drinkwater, per afzonderlijke stof $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ en voor het totaal van de bestrijdingsmiddelen $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Voor schelpdierwater geldt dat schelpdieren niet mogen worden gekenmerkt door een onnatuurlijke smaak en dat de concentratie aan gehalogeneerde organische stoffen in het schelpdierwater of in het schelpdiervlees geen schadelijke effecten mogen veroorzaken op schelpdieren en hun larven (Staatsblad 606, 1983; afgeleid van de EEG-richtlijn, 1975).

In het Milieuprogramma 1989-1992 (MPV-89, 1988) is recentelijk een aanzet gegeven voor adviesnormen voor de waterbodem, waarbij als uitgangspunt dient dat de algemene milieukwaliteit waterbodem en de referentiewaarde bodemkwaliteit (tabel 1.1.) in principe een identiek beschermingsniveau aangeven. Voor de algemene milieukwaliteit van de waterbodem mag het gehalte aan penta- en hexachloorbenzeen $2,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ bedragen en het gehalte aan extraheerbare organohalogeenvverbindingen $5.500 \mu\text{g.kg}^{-1}$. De voorlopige C-waarde voor de waterbodem, de waarde waarboven onderzoek naar de noodzaak van sanering urgent is, is voor penta- en hexachloorbenzeen gesteld op $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$ en voor extraheerbare organohalogeenvverbindingen op $20.000 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Europese Gemeenschap

Voor de vereiste kwaliteit van schelpdierwater geldt voor gehalogeneerde organische stoffen als grenswaarde dat de concentratie van elke stof in het schelpdiervlees niet een niveau mag overschrijden dat schadelijke effecten veroorzaakt op de schelpdieren en hun larven. Als richtwaarde geldt dat de concentratie van elke stof in het schelpdiervlees zodanig beperkt moet zijn dat zij bijdraagt tot een goede kwaliteit van de schelpdierprodukten (EEG, 1979).

Canada

De normen voor chloorbenzenen in oppervlaktewater in Canada zijn vermeld in tabel 1.5.

Tabel 1.5. Normen voor chloorbenzenen ($\mu\text{g.l}^{-1}$) in oppervlaktewater in Canada

Verbinding	Concentratie	Verbinding	Concentratie
MCB	15	1,3,5-TCB	0,65
1,2-DCB	2,5	1,2,3,4-TeCB	0,10
1,3-DCB	2,5	1,2,3,5-TeCB	0,10
1,4-DCB	4	1,2,4,5-TeCB	0,15
1,2,3-TCB	0,9	PeCB	0,030
1,2,4-TCB	0,5	HCB	0,0065

1.2.3. Lucht

De kwaliteitseisen op de werkplek en voor de buitenlucht zijn gegeven in respectievelijk tabel 1.6. en 1.7.

Tabel 1.6. Luchtkwaliteit op de werkplek [MAC-waarden, tijdgewogen gemiddelde (TGG) gedurende 8-uur per dag, in totaal 40 uur per week] in mg per m³

Land	MAC-waarde	Opmerkingen	Referentie
Nederland	350	MCB	Nationale MAC-lijst (1989)
	300	1,2-DCB	
	450	1,4-DCB	
	40	1,2,4-TCB	WvD (1988)
	150	1,4-DCB; voorstel	
	0,03	HCB; voorstel	WvD (1989)
W-Duitsland	230	MCB	TNO (1977)
	5	MCB; 30 min.; basiswaarde	
	15	MCB; 30 min.; toelaatbare waarde	
	450	1,4-DCB	
O-Duitsland	50	MCB	TNO (1977)
	150	1,2-DCB	
	200	1,4-DCB	
VS	350	MCB	TNO (1977)
	300	1,2-DCB; plafondwaarde	
	350	1,4-DCB	
USSR	50	MCB	TNO (1977)
	0,1	MCB; 24 uur; basiswaarde	
	0,1	MCB; 20 min.; toelaatbare waarde	
	20	1,2-DCB	
CSSR	20	1,4-DCB	
	200	MCB	TNO (1977)

Tabel 1.7. Normen voor chloorbenzenen in de buitenlucht (MIC-waarden; mg.m⁻³; IDC, 1985)

Land	Norm	Opmerkingen
W-Duitsland	5	gemiddelde waarde; mag eenmaal per 4 uur 30 minuten worden overschreden
	15	"maximale" waarde gedurende 30 minuten
U.S.S.R.	0,1	daggemiddelde
	0,1	"maximale waarde"; meetduur maximaal 20 minuten

In West-Duitsland (TA-Luft, 1986) geldt voor monochloorbenzeen en 1,4-dichloorbenzeen een maximale emissieconcentratie van 100 mg.m^{-3} bij een emissie van meer dan 2 kg per uur en voor 1,4-dichloorbenzeen een maximale emissieconcentratie van 20 mg.m^{-3} bij een emissie van meer dan 0,1 kg per uur.

1.2.4. Voeding en drinkwater

Voor chloorbenzenen in voeding zijn in Nederland geen normen vastgesteld. In drinkwater is volgens het Waterleidingbesluit (1984) aan afzonderlijke bestrijdingsmiddelen (waaronder hexachloorbenzeen) maximaal $0,1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ toegestaan en aan het totaal van bestrijdingsmiddelen en hun afbraakprodukten $0,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

Conform een EEG-richtlijn mag drinkwater aan gehalogeneerde koolwaterstoffen maximaal $1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ per afzonderlijke stof bevatten.

De WHO (1984) hanteert de volgende richtlijnwaarden:

- monochloorbenzeen, een Aanvaardbare Dagelijkse Inname (ADI) van 1,5-15 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag en voor drinkwater, gebaseerd op de "reukdrempelwaarde", een richtwaarde van $3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ en een grenswaarde van 5-50 $\mu\text{g.l}^{-1}$;
- 1,2-dichloorbenzeen, een ADI van 1,4-14 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag en voor drinkwater, gebaseerd op de reukdrempelwaarde, een richtwaarde van $0,3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ en een grenswaarde van 5-50 $\mu\text{g.l}^{-1}$;
- 1,4-dichloorbenzeen, een ADI van 1,4-14 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag en voor drinkwater een richtwaarde van $0,1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ en een grenswaarde van 5-50 $\mu\text{g.l}^{-1}$;
- hexachloorbenzeen, in drinkwater een richtwaarde van $0,01 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

De ADI voor pentachloorbenzeen bedraagt 1,17 mg.kg^{-1} lichaamsgewicht. Over de ADI voor hexachloorbenzeen is verschil van mening. De IARC hanteert een ADI van $0,6 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht en de WHO heeft deze ADI in 1978 ingetrokken en zegt dat de blootstelling zo laag mogelijk moet zijn.

1.2.5. Overig

Volgens de Wet Chemische Afvalstoffen wordt afval als chemisch afval aangemerkt als de concentratie aan organische halogeenverbindingen groter is dan 5 g.kg^{-1} .

Volgens de Bestrijdingsmiddelenwet mag in een aantal hooggechloreerde bestrijdingsmiddelen ten hoogste 0,1% hexachloorbenzeen voorkomen en volgens de Produktschapsverordening mag varkensvoeder maximaal $20 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ en ander veevoeder $30 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ bevatten.

Volgens de Residubeschikking is het maximaal toegestane gehalte aan hexachloorbenzeen in melk 8, in vlees en ei 200, in aardappel 20 en in groente $50 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Contaminantenboekje, 1987).

2. PRODUKTIE, TOEPASSINGEN, BRONNEN EN EMISSIES

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van produktie, toepassingen, bronnen en emissies van alle 12 chloorbenzenen. Een uitgebreide beschrijving van de in dit hoofdstuk geschetste problematiek wordt gegeven in Haskoning (1989).

2.1. PRODUKTIE EN TOEPASSINGEN

2.1.1. Produktie

In Nederland worden geen chloorbenzenen geproduceerd (telefonische bedrijfsinformatie). Bij één industrieel proces ontstaan grote hoeveelheden HCB als afvalstof. Produktieprocessen van chloorbenzenen worden beschreven in Haskoning (1989).

In tabel 2.1. wordt een overzicht gegeven van het handelsvolume van chloorbenzenen in Nederland. In de tabel is het verbruik berekend uit import- en exportgegevens en produktiegegevens van de industrie.

2.1.2. Toepassingen

In tabel 2.2. wordt een overzicht gegeven van de huidige toepassingen van chloorbenzenen in Nederland (Haskoning, 1989).

Tabel 2.1. Handelsvolume van chloorbenzenen in Nederland (ton/jaar, 1987)

Stof	Import	Export	Produktie	Verbruik
MCB	ca. 1600	ca. 600	0	1000
1,2-DCB	-	-	0	30
1,3-DCB	-	-	0	332
1,4-DCB	354	28	0	326
1,2,3-TCB	-	-	0	5
1,2,4-TCB	-	-	0	160
1,3,5-TCB	-	-	0	5
1,2,3,4-TeCB	-	-	0	0
1,2,3,5-TeCB	-	-	0	0
1,2,4,5-TeCB	-	-	0	0
PeCB	-	-	0	0
HCB	-	-	430*	0

* Komt vrij als afvalstof tijdens een produktieproces
- Import- en exportgegevens niet bekend

Tabel 2.2. Overzicht van het verbruik (ton) van chloorbenzenen in Nederland (1987)

Verbinding	Toepassing	Verbruik	Industrietak
MCB	grondstof productie	ca. 350	bestrijdings-
	organotinverbindingen		middelenindustrie
	grondstof productie	262	bestrijdings-
	tetradifon		middelenindustrie
	oplosmiddel productie	42	bestrijdings-
	dichlobenil		middelenindustrie
	grondstof productie	100	farmaceutische
	specialité's		industrie
	oplosmiddel productie	ca. 160	overige chemische
	isocyanaten		industrie
	diversen	ca. 90	
		totaal ca. 1000	
1,2-DCB	oplosmiddel productie	30	farmaceutische
	specialité's		industrie
		totaal 30	
1,3-DCB	grondstof productie	332	bestrijdings-
	chloorfenvinyl		middelenindustrie
		totaal 332	
1,4-DCB	toiletblokjes, urinoir-	326	horeca en
	tabletten, mottenballen		huishoudens
		totaal 326	
1,2,3-TCB		totaal ca. 5	
1,2,4-TCB	grondstof productie	159	bestrijdings-
	tetradifon		middelenindustrie
	carrier textielkleur-	0,5	textielindustrie
	stoffen		
		totaal 160	
1,3,5-TCB		totaal ca. 5	
TeCB		totaal 0	
PeCB		totaal 0*	
HCB		totaal 0*	

* 430 ton/jaar komt vrij als afvalstof in de overige chemische industrie

2.2. BRONNEN EN EMISSIES

Op basis van de toepassingen van chloorbenzenen in Nederland en een DWB/RIZA studie betreffende onder andere het voorkomen van mono- en hexachloorbenzenen in industrieel afvalwater (Van Starkenburg en Van Luin, 1985) zijn mogelijke bronnen van chloorbenzenen geselecteerd.

Het bleek dat in een aantal bedrijfsgroepen chloorbenzenen niet als grondstof worden toegepast en dat emissies van chloorbenzenen niet voorkomen of verwaarloosbaar klein zijn. Deze bedrijfsgroepen zijn de verf-

en drukinktindustrie, metaalindustrie, lederindustrie, papier- en kartonindustrie, lijm- en kleefmiddelenindustrie, koelwater-, veevoederindustrie, rubberindustrie, ziekenhuizen, vet-, margarine- en zuivelindustrie. Bovenstaande bedrijfsgroepen worden in deze studie niet besproken (zie hiervoor Haskoning, 1989). In deze paragraaf worden de overige geselecteerde bronnen besproken.

2.2.1. Bestrijdingsmiddelenindustrie

In de bestrijdingsmiddelenindustrie worden in Nederland chloorbenzenen gebruikt als grondstof voor syntheses en als oplosmiddel (tel. bedr. inf.; De Bruin, 1986).

Monochloorbenzeen wordt toegepast als grondstof bij de produktie van organotinverbindingen (fentin). Het jaarlijks verbruik voor de produktie van organotinverbindingen wordt geschat op 350 ton MCB (tel. bedr. inf.).

De emissie van MCB naar oppervlaktewater zal naar verwachting verwaarloosbaar klein zijn. In de lozingsvoorschriften voor afvalwater van het betrokken bedrijf worden chloorbenzenen niet genoemd. Het afvalwater wordt regelmatig gecontroleerd door Rijkswaterstaat. Specifieke analyses op chloorbenzenen worden echter niet uitgevoerd, wel wordt de somparameter EOCl gemeten. Emissies van MCB naar lucht worden geschat op ca. 50 kg MCB per jaar (tel. bedr. inf.).

In 1987 werd voor de produktie van het bestrijdingsmiddel tetradifon 262 ton MCB en 159 ton 1,2,4-TCB gebruikt (tel. bedr. inf.). Tijdens de produktie vindt een emissie van MCB naar lucht plaats van ca. 12 ton per jaar. Er vindt geen meetbare emissie van 1,2,4-TCB naar lucht plaats (tel. bedr. inf.). De emissie van chloorbenzenen naar oppervlaktewater is kleiner dan 3 kg per jaar. Bij de produktie van tetradifon komen vloeibare afvalstoffen vrij waarin zich 130 ton MCB en 57 ton DCB bevinden. De afvalstoffen worden als chemisch afval afgevoerd en verbrand bij AVR Chemie.

Bij de produktie van het herbicide dichlobenil (dichloorbenzonitril) wordt MCB toegepast als oplosmiddel. Het verbruik in 1987 werd geschat op 42 ton (tel. bedr. inf.). Bij de produktie van het bestrijdingsmiddel chloorfenvinfos (Birlane) werd in 1987 in Nederland 332 ton 1,3-DCB verbruikt (tel. bedr. inf.). Rijkswaterstaat en het betrokken bedrijf hebben (afzonderlijk) onderzoek verricht naar chloorverbindingen in het afvalwater van de lokatie waar de produktie van dichlobenil en chloorfenvinfos plaatsvindt. De geschatte emissies van chloorbenzenen zijn:

- DCB, alle drie isomeren zijn aangetroffen, totaal ca. 100 kg per jaar;
- TCB, ca. 110 kg 1,2,4-TCB per jaar en ca. 30 kg 1,2,3-TCB per jaar;
- TeCB, ca. 25 kg per jaar.

De andere chloorbenzenen werden niet aangetroffen of de emissie was kleiner dan 10 kg per jaar. De emissies van chloorbenzenen naar lucht worden geschat op maximaal 10 kg MCB en 50 kg 1,3-DCB per jaar. In tabel 2.3. is een overzicht gegeven van de afvalstoffen en de emissies in de bestrijdingsmiddelenindustrie.

Tabel 2.3. Afvalstoffen en emissies in de bestrijdingsmiddelenindustrie in ton/jaar (1987)

Bestrijdings- middel	Chloor- benzeen	Verbruik	Emissie			Afval
			bodem	water	lucht	
Organotin	MCB	350			0,05	
Tetradifon	MCB	262			12	130
	1,2,4-TCB	159			0	
	DCB	0				57
	som chloor- benzenen			<0,003		
Dichlobenil	MCB	42		0*	0,01*	
Chloorfenvinvos	1,3-DCB	332		0,1*	0,05*,**	
	1,2,4-TCB	0		0,11*		
	1,2,3-TCB	0		0,03*		
	TeCB	0		0,025*		

* emissie van de lokatie waar onder andere dichlobenil en chloorfenvinvos wordt geproduceerd

** som dichloorbenzenen

2.2.2. Farmaceutische industrie

In de farmaceutische industrie werd door één bedrijf in 1989 ca. 100 ton MCB gebruikt als grondstof bij de productie van specialité's. Van deze hoeveelheid werd ca. 60 ton omgezet als grondstof, ca. 30 ton werd afgevoerd als chemisch afval, de emissie naar lucht bedroeg ca. 9,5 ton en de emissie naar water ca. 0,5 ton. In hetzelfde bedrijf werd in 1989 als oplosmiddel 30 ton 1,2-DCB gebruikt. Van deze hoeveelheid werd ca. 25 ton afgevoerd als chemisch afval, de emissie naar lucht bedroeg ca. 4,75 ton, de emissie naar water ca. 0,25 ton.

In 1986 is een onderzoek uitgevoerd naar de kwaliteit van het afvalwater van de farmaceutische industrie in het kader van het onderzoeksproject

"Operationalisering van de begrippen best uitvoerbare en best bestaande technieken" (VROM en DBW/RIZA, 1986). In het onderzoek werden emissies naar oppervlaktewater geregistreerd. Het onderzoek omvatte vijf grote produktiebedrijven en twee formuleerbedrijven. Op basis van bovenstaand onderzoek werd geschat dat bij één van de vijf bedrijven jaarlijks ca. 2 ton 1,3-DCB werd geloosd op het oppervlaktewater. Bij een ander bedrijf werd MCB aangetroffen in het afvalwater. Na interne zuivering van het afvalwater werd geen emissie van MCB naar oppervlaktewater meer geregistreerd. Het is tot op heden niet duidelijk wat de oorsprong was van het aangetroffen 1,3-DCB (tel. bedr. inf.). Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn dat 1,3-DCB wordt gevormd door afbraak van aanwezige verbindingen of vorming uit chloor- en benzeenhoudende verbindingen.

In het slib van een zuiveringsinstallatie van een farmaceutisch bedrijf werd 1,3,5-TCB en MCB aangetoond. Per jaar komt ca. 600 kg 1,3,5-TCB en ca. 100 kg MCB vrij. Chloorbenzenen worden niet toegepast, er vinden wel chlooreringsprocessen plaats. Aangenomen wordt dat chloorbenzenen gevormd worden als bijproduct tijdens het produktieproces.

Met behulp van het model TIMAS (Ros en Van de Poel, 1989) kan uit de hoeveelheden MCB en 1,3,5-TCB in het slib, een indicatie van de emissies naar lucht en oppervlaktewater worden gegeven (tabel 2.4.).

Tabel 2.4. Berekende water- en luchtemissies van een RWZI bij een farmaceutisch bedrijf met bekende slibvracht

	Slib	Emissie	
		water	lucht
MCB	100 kg	50 kg	1300 kg
1,3,5-TCB	600 kg	30 kg	400 kg

2.2.3. Overige chemische industrie

MCB wordt toegepast als oplosmiddel bij de produktie van isocyanaten (tel. bedr. inf.). Het verbruik van MCB in 1987 voor deze toepassing bedroeg 160 ton (tel. bedr. inf.).

Op basis van metingen van Rijkswaterstaat in de periode 1986 tot 1988 kan berekend worden dat jaarlijks ca. 50 kg MCB op oppervlaktewater wordt geloosd (tel. inf. Rijkswaterstaat).

Tijdens het produktieproces vindt op diverse plaatsen een emissie van MCB naar lucht plaats. De totale emissie van MCB naar lucht bedraagt ca. 80 ton per jaar. Uit een eerste onderzoek is gebleken dat de 50% van de huidige emissie naar lucht vrijkomt bij de scrubbers (tel. bedr. inf.).

Ca. 50 ton MCB wordt als chemisch afval afgevoerd, terwijl ca. 30 ton MCB wordt teruggewonnen. Het verkregen produkt bevat ca. 10 tot 50 mg MCB per kg isocyaan als verontreiniging. De totale hoeveelheid MCB die als verontreiniging in isocyaan aanwezig is bedraagt minder dan 100 kg per jaar.

Tijdens de produktie van kunststoffen uit isocyanaten komt MCB vrij, dat als verontreiniging aanwezig is. De isocyaan wordt geïmporteerd uit Portugal. Bij de produktie van kunststoffen worden geen chloorbenzenen toegepast. Er vindt emissie naar oppervlaktewater plaats van ca. 10 kg per jaar (tel. bedr. inf.).

Bij de produktie van tetrachloormethaan (tetra) en tetrachloorethyleen (per) komt jaarlijks 600 ton chloorhoudend afval vrij (tel. bedr. inf.). Chloorbenzenen worden in dit produktieproces niet toegepast. Tetra en per worden in één produktieproces tegelijkertijd gevormd. Het chloorhoudende afval bevat ca. 70% (430 ton) hexachloorbenzenen, ca. 25% hexachloorbutadien en ca. 5% hexachloorethaan. De gehele hoeveelheid afval wordt opvangen, gedestilleerd, gekristalliseerd en in vaste vorm opgeslagen in stalen vaten en afgevoerd naar een daarvoor ingerichte stortplaats in een zoutmijn in West-Duitsland. Het kristalliseren vindt plaats onder koeling met water. Het afvalwater wordt naar een zuiveringsinstallatie met actieve kool geleid. Het gezuiverde water wordt geloosd op het oppervlaktewater. De emissie van HCB naar oppervlaktewater bedraagt ca. 3 kg per jaar (tel. bedr. inf.). De emissie naar lucht bedraagt ca. 75 kg per jaar (tel. bedr. inf.). De produktie van tetrachloormethaan en tetrachloorethyleen wordt (is?) in het voorjaar van 1990 beëindigd (tel. bedr. inf.).

DBW/RIZA heeft in 1984/1985 onderzoek gedaan naar de aanwezigheid van chloorkoolwaterstoffen in het afvalwater van zes bedrijven uit de chemische industrie. De onderzoeksresultaten zijn niet gepubliceerd vanwege de bescherming van bedrijfsinformatie (tel. inf. DBW/RIZA). Uit het onderzoek kwam naar voren dat onder andere chloorbenzenen in het afvalwater aanwezig waren, terwijl deze verbindingen niet als oplosmiddel of grondstof in het produktieproces werden toegepast. Tevens werd in enkele gevallen gevonden dat de concentratie aan chloorbenzenen in het effluent groter was dan in het influent. De totale jaarvrachten naar water uit de produktieprocessen

van de onderzochte bedrijven voor 16 chloorkoolwaterstoffen, waaronder chloorbenzenen, lagen tussen 1 en 300 kg. De onverwachte aanwezigheid van chloorbenzenen in industrieel afvalwater wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de vorming van chloorbenzenen tijdens het productieproces dan wel door afbraak van gechloreerde aromaten.

2.2.4. Textielindustrie

In de textielindustrie wordt 1,2,4-trichloorbenzeen toegepast als drager voor het aanbrengen van kleurstoffen op polyestertextiel. Draggers worden toegepast om een goede hechting te krijgen tussen polyestervezels en disperse kleurstoffen. De functie van de drager (carrier) is om een verschuiving te verkrijgen van de kristallijne naar een meer amorse structuur van de vezel zodat de kleurstof dieper de vezel binnendringt en zich beter verspreidt. Carriers worden momenteel alleen nog toegepast bij het verven van wol/polyestermengsels. Andere mengsels worden geleverd met behulp van o.a. het HT-proces (Hoge Temperatuur-proces) waarbij carriers niet nodig zijn. Hierdoor is het verbruik van trichloorbenzeen in Nederland de laatste jaren sterk afgenomen (VROM, 1987; tel. bedr. inf.). Vaak zijn de carriers al door de producent aan de kleurstof toegevoegd (als zog. egalisator).

Het verbruik van 1,2,4-TCB in de textielindustrie wordt momenteel geschat op maximaal ca. 500 kg per jaar (tel. bedr. inf.). Het gebruik van trichloorbenzeen leidt tot emissies naar voornamelijk lucht en in mindere mate naar water. Tijdens het drogen van de textiel verdampt naar schatting 70% van de carriers terwijl ca. 30% achterblijft in het verfbad. De emissie van 1,2,4-TCB naar lucht bedraagt maximaal 350 kg per jaar. Uitgaande van 100% lozing van het verfbad op het riool en een zuiveringsrendement van 90% (vergelijk met andere chloorbenzenen; CUWVO, 1986) in rioolwaterzuiveringsinstallaties, betekent dit een emissie naar oppervlaktewater van 15 kg per jaar. Deze emissie zou geringer kunnen zijn aangezien verscheidene bedrijven het afvalwater zuiveren voordat op het riool geloosd wordt.

2.2.5. Houtverduurzamingsindustrie

In de houtverduurzamingsindustrie in Nederland worden geen chloorbenzenen toegepast (tel. bedr. inf.; VROM, 1986a). In onderzoek van Van Starkenburg en Van Luin (1985) werd in het afvalwater van één van de twee onderzochte

impregneerbedrijven MCB aangetroffen. Op basis van de gemeten concentratie en het gemiddelde debiet werd een jaarvrucht van 1,8 ton MCB berekend. HCB werd in het afvalwater van beide bedrijven niet aangetoond. De aanwezigheid van MCB in het afvalwater valt niet te verklaren uit het gebruik van verduurzamingsmiddelen. In het onderzoek werd tevens pentachloorfenol in het afvalwater aangetoond. De jaarvruchten bij de 2 bedrijven bedroegen resp. 6,6 en 10 g per jaar.

2.2.6. Wasserijen

In wasserijen worden in Nederland geen chloorbenzenen toegepast (VROM, 1986b). In het onderzoek van Van Starckenburg en Van Luin (1985) werd in het afvalwater van de onderzochte wasserij MCB aangetroffen in concentraties van 2,6 en 27 mg.l^{-1} . Het ging hierbij om een wasserij waarbij zowel chemisch als nat werd gewassen. De aangetroffen hoeveelheden MCB zouden wellicht afkomstig kunnen zijn van de aangeboden bedrijfskleding. Op basis van de gemeten concentraties werd voor het onderzochte bedrijf een emissie van MCB naar water berekend van ca. 1 ton per jaar. Deze berekende waarde kan niet zonder meer worden geëxtrapoleerd naar de ca. 850 wasserijen in Nederland (tel. inf. DBW/RIZA).

De vraag blijft wat de herkomst is van MCB in het afvalwater. In chemische wasserijen wordt gewassen in organische oplosmiddelen, met name perchloor-ethyleen. Het oplosmiddel wordt na afloop in de wasserij geregenereerd via destillatie. Het residu wordt verwijderd en verwerkt als chemisch afval. In chemische wasserijen treden derhalve in theorie geen emissies naar water op. Bij nat-wasserijen treden juist voornamelijk emissies naar water op. De aanwezigheid van chloorbenzenen in het afvalwater kan veroorzaakt worden door de aanwezigheid van chloorbenzenen in het te reinigen materiaal.

2.2.7. Diffuse bronnen

- Schoonmaakmiddelen en desinfectantia

In schoonmaakmiddelen en desinfectantia worden geen chloorbenzenen toegepast met uitzondering van 1,4-DCB in desinfectantia. 1,4-DCB wordt toegepast in toiletblokjes, urinoirtabletten en mottenballen. De toepassing van 1,4-DCB in luchtverfrissers (aerosolen) is in de 80-er jaren gereduceerd tot nul. De toepassing van 1,4-DCB in mottenballen is eveneens

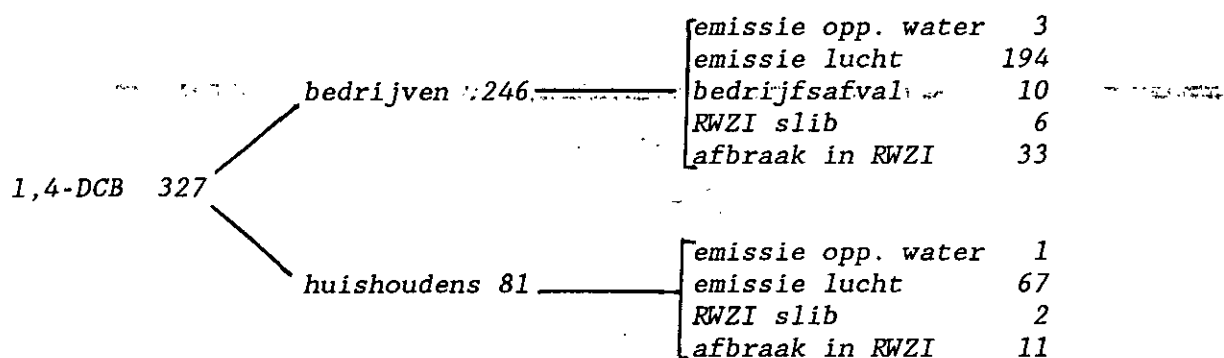
sterk gedaald. Het verbruik van 1,4-DCB in mottenballen bedroeg slechts enkele procenten van de totale hoeveelheid.

Informatie uit de bedrijfstakken en van producenten met betrekking tot het verbruik van 1,4-DCB enerzijds en de door het CBS geregistreerde import-hoeveelheden anderzijds komen met elkaar overeen. Het verbruik van 1,4-DCB in Nederland in 1987 wordt geschat op 326 ton.

De toepassing van 1,4-DCB als desinfectiemiddel is de laatste jaren sterk gedaald. Leveranciers en verbruikers van 1,4-DCB nemen aan dat het verbruik van 1,4-DCB in 1989 ongeveer 100 ton bedraagt (tel. bedr. inf.). Op basis van informatie van verwerkers van 1,4-DCB kan geschat worden dat ca. 75% van het 1,4-DCB wordt verbruikt door hotels, restaurants enz. en ca. 25% door particuliere huishoudens. Bij hotels, restaurants, openbare toiletten e.d. wordt naar schatting 10 ton per jaar 1,4-DCB uit toiletblokjes en urinoirtabletten met bedrijfsafval afgevoerd (tel. bedr. inf.). 10 Ton per jaar komt overeen met ca. 4% van het verbruik.

Toiletblokjes bevatten ca. 10-20% 1,4-DCB en daarnaast was-actieve stoffen. Urinoirtabletten en mottenballen bestaan voor bijna 100% uit 1,4-DCB (Van Dongen et al., 1988; tel. bedr. inf.). De 1,4-DCB-vrije toiletblokjes en urinoirtabletten bestaan uit was-actieve stoffen waaraan een parfum is toegevoegd (tel. bedr. inf.).

In onderzoek naar diffuse bronnen (CUWVO, 1986) is de emissie van chloorbenzenen door inwoners gemeten (zie 2.2.7.3 Huishoudens/bedrijven). Op basis van deze gegevens en het gedrag van 1,4-DCB in een RWZI (hoofdstuk 3.3.) kunnen afvalstoffen en emissies van 1,4-DCB worden berekend (figuur 2.1.).



Figuur 2.1. Afvalstoffen en emissies van 1,4-DCB uit toiletblokjes en urinoirtabletten (ton per jaar, 1987)

- Vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen

Tijdens de produktie van tetrachloormethaan en tetrachloorethyleen (zie 2.2.3.) ontstaat HCB als ongewenst bijproduct. Het lijkt niet onmogelijk dat in de produkten verontreinigingen van chloorbenzenen kunnen voorkomen.

Informatie van producenten en groothandelaren van vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen geeft aan dat het onwaarschijnlijk is, maar niet uit te sluiten, dat chloorbenzenen als verontreiniging aanwezig zijn in vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen. Volgens de produktspecificaties bevatten de verbindingen minder dan 10 ppm (parts per million) overige chloorverbindingen. Dit zijn grotendeels andere vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen. De fractie hoogkokende stoffen bedraagt maximaal 10 ppm (tel. bedr. inf.).

Uit onderzoek (Bremmer et al., 1988) blijkt dat de emissie van vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen naar water geschat wordt op 1.500-2.000 ton per jaar. Dit betekent dat de totale emissie van chloorbenzenen uit vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen naar water maximaal 20 kg per jaar bedraagt.

- Afbraak en omzetting

Afbraak en omzetting van bepaalde bestrijdingsmiddelen kan in theorie resulteren tot de vorming van chloorbenzenen. In Nederland worden jaarlijks ca. 600 ton chloorbenzeen-derivaten gebruikt als bestrijdingsmiddelen in de land- en tuinbouw (Bremmer et al., 1988). Op basis hiervan kan worden geschat dat door het gebruik van bestrijdingsmiddelen een diffuse emissie van chloorbenzenen plaatsvindt van maximaal 2 ton per jaar. Bij een uit- en afspoeling van 2,5% vindt een diffuse emissie naar oppervlaktewater plaats van maximaal 50 kg per jaar.

Vorming van chloorbenzenen uit andere verbindingen bij kamertemperaturen is niet waarschijnlijk. In afvalwater zal bijvoorbeeld elektrofile substitutie van chloor aan benzeen niet plaatsvinden.

- Huishoudens en bedrijven

De mogelijkheid bestaat dat restanten chloorbenzenen aanwezig zijn in produkten (bv. kunststoffen, textiel, vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen). Indien dit het geval is, vindt via huishoudens en bedrijven een diffuse emissie van chloorbenzenen plaats. De chloorbenzenen die vrijkomen door afbraak/omzetting en mogelijk uit produkten worden meegenomen onder diffuse bronnen huishoudens en bedrijven.

Huishoudens: De emissiefactoren per inwoner zijn afkomstig van onderzoek van de STORA (1985) en van Van Luin (1984). De woning-gerelateerde emissies per inwoner zijn in tabel 2.5. weergegeven. Deze waarden wijken niet sterk af van die recentelijk gevonden door Teurlinckx (1989): 1,2,4-TCB en 1,3,5-TCB lagen beneden de detectiegrens, waardoor geen vrachtberekening mogelijk is. Betreffende 1,3-DCB, TeCB's en PCB kan worden gesteld dat emissies via huishoudelijk afvalwater ten gevolge van directe toepassing in huishoudens hoogstwaarschijnlijk verwaarloosbaar zijn.

Tabel 2.5. Emissies van chloorbenzenen via huishoudelijk afvalwater in Nederland in 1987 in ton* (extrapolatie naar CUWVO, 1986)

	MCB	1,2-DCB	1,4 DCB	1,2,3-TCB	HCB
Totale emissie	0,125	0,600	15,660	0,030	0,0045
- w.v. direkt naar opp. water	0,006	0,030	0,783	0,002	0,0002
- w.v. naar rwzi	0,119	0,570	14,877	0,029	0,0043
- w.v. naar opp.vl. water	0,024	0,057	0,298	0,003	0,0002
Totale belasting opp. water	0,030	0,087	1,081	0,005	0,0004

* uitgaande van 15 mln. inwoners en 95% aansluitingen op RWZI (TNO, 1989).

Bedrijven: Uit de gegevens van Van Starckenburg en Van Luin (1985) over de niet besproken bedrijfstakken en gegevens over het aantal bedrijven per bedrijfstak kan worden aangenomen dat de diffuse emissie van chloorbenzenen door bedrijven grofweg in dezelfde orde van grootte ligt als de diffuse emissie door huishoudens.

2.2.8. Grensoverschrijdende emissies

Wat de Rijn en de Maas betreft, zijn slechts gegevens bekend over de aanwezigheid van di-, tri-, tetra- en hexachloorbenzenen (Rijkswaterstaat, 1980-1988). Gezien het feit dat de diffuse emissies door bedrijven en huishoudens van mono-, tri- en pentachloorbenzenen (PCB wordt niet commercieel geproduceerd) zeer gering zijn, lijkt het aannemelijk te stellen dat grensoverschrijdende emissies van genoemde stoffen verwaarloosbaar zijn. De aanvoer van chloorbenzenen via grensoverschrijdende beken is buiten beschouwing gelaten, gezien het relatief geringe debiet ten opzichte van dat van de Rijn en Maas (< 1%). De grensoverschrijdende emissies van chloorbenzenen zijn weergegeven in tabel 2.6.

Tabel 2.6. Schatting van de grensoverschrijdende emissies van chloorbenzenen via oppervlaktewater in 1987 (ton)

Verbinding	Emissie
1,2-DCB	2
1,3-DCB	2
1,4-DCB	2
TCB's	3
TeCB's	0,1
HCB	0,2

2.2.9. Stedelijk afval

Jaarlijks komt in Nederland ca. 5,7 miljoen ton huishoudelijk afval vrij. Het wordt aangeboden als zakkenvuil (4,3 miljoen ton), als glas via glasbakken (0,2 miljoen ton), als oud papier via verenigingen en scholen (0,5 miljoen ton) en als grof huishoudelijk afval (0,7 miljoen ton). Daarnaast wordt door gemeenten en door particuliere inzamelaars 1,8 miljoen ton afval bij kleine bedrijven (winkels, kantoren e.d.) en de dienstensector opgehaald. Het totale ingezamelde afval heeft diverse bestemmingen, te weten storten, verbranden en hergebruik (Cornelissen, 1987).

In een onderzoek naar de aanwezigheid van gechloreerde aromaten in zakkenvuil (Janssens et al., 1988) werd het afval gescheiden in een aantal fracties. In fracties waar mogelijk chloorbenzenen werden verwacht werd het gehalte van o.a. hexachloorbenzenen bepaald. De omvang van de steekproef was beperkt. Als wordt aangenomen dat stedelijk afval eenzelfde concentratie HCB bevat als zakkenvuil kan uit deze gegevens worden afgeleid dat jaarlijks ca. 1,5 mg hexachloorbenzenen per ton stedelijk afval wordt aangevoerd. Op basis hiervan kan berekend worden dat jaarlijks 11,3 kg HCB via het stedelijk afval wordt afgevoerd. In paragraaf 2.2.7. is aangegeven dat naar schatting 10 ton 1,4-DCB uit toiletblokjes en urinoirtabletten met bedrijfsafval wordt afgevoerd.

Door Sein (1989) zijn luchtemissies van HCB bepaald bij drie verbrandingsinstallaties. Uit dit onderzoek werd berekend dat de totale emissie van HCB naar de lucht via verbrandingsinstallaties ca. 10 kg per jaar bedroeg. Tevens werd berekend dat ca. 50 kg per jaar via vlieggas wordt afgevoerd. Geconcludeerd wordt dat de emissie van HCB, en hoogstwaarschijnlijk ook van andere chloorbenzenen, door verbranding van stedelijk afval zeer gering is.

2.2.10. Zuiveringsslib

DWB/RIZA (1985) heeft onderzoek uitgevoerd naar hexachloorbenzeen in zuiveringsslib bij 6 rioolwaterzuiveringsinstallaties. Uit de resultaten van dit onderzoek en aanvullend literatuuronderzoek blijkt dat het gemiddelde HCB-gehalte in zuiveringsslib $0,01-0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ bedraagt. Van de totale hoeveelheid zuiveringsslib in Nederland (ca. 0,6 Mton d.s.) belandt, via hergebruik, uiteindelijk 60 % diffuus op de bodem en wordt ca. 40% gecontroleerd gestort (CBS, 1988). Uitgaande van een gemiddeld gehalte van $0,1-0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ HCB in zuiveringsslib betekent dit een jaarlijkse diffuse bodembelasting van minder dan 20 kg. In 2.2.7. is aangegeven dat RWZI-slib naar schatting in totaal ca. 8 ton 1,4-DCB bevat.

2.3. **SAMENVATTING EN CONCLUSIES**

In Nederland vindt industriële productie van chloorbenzenen niet plaats; bij één proces komt HCB als bijproduct vrij. De toepassing van chloorbenzenen beperkt zich, met uitzondering van 1,4-DCB, tot de bestrijdingsmiddelenindustrie (MCB, 1,3-DCB en 1,2,4-TCB), de farmaceutische industrie (MCB, 1,2-DCB) en in mindere mate tot de textielindustrie (1,2,4-TCB). 1,4-DCB wordt toegepast in toiletblokjes, urinoirtabletten en motteballen in de horeca en in huishoudens;

Een overzicht van het verbruik en de emissies van chloorbenzenen naar bodem, water, lucht en afval (bestemming) is gegeven in tabel 2.7.

Kwantitatief treedt de belangrijkste emissie naar de lucht op, in totaal ca. 370 ton per jaar. De grootste bijdrage hierin wordt geleverd door de emissie van 261 ton per jaar 1,4-DCB ten gevolge van het gebruik van toiletblokjes en urinoirtabletten en door de emissie van 80 ton per jaar MCB die vrijkomen bij de productie van isocyanaat.

De emissie van chloorbenzenen naar oppervlaktewater bedraagt ca. 7,5 ton per jaar en wordt voor meer dan de helft veroorzaakt door de toepassing van 1,4-DCB in toiletblokjes en urinoirtabletten.

De diffuse emissie van chloorbenzenen naar bodem bedraagt ca. 2 ton per jaar (exclusief atmosferische depositie) en wordt veroorzaakt door afbraak van bestrijdingsmiddelen.

Tabel 2.7: Overzicht van verbruik en emissies van chloorbenzenen (ton per jaar; 1987). Atmosferische depositie is hierin niet opgenomen

Verbinding	Bron	Aantal bronnen	Verbruik	Emissie			Afval	Bestemming afval
				bodem	water	lucht		
MCB	- bestrijdingsmiddelen-industrie	4	654			12,1	130	verbr. AVR
	- farmaceutische ind.	1	100		0,55	10,8	30	chem. afval
	- overige chemische industrie	1	250		0,05	80	50	chem. afval
1,2-DCB	- farmaceutische ind.	1	30		0,25	4,75	25	chem. afval
	- huishoudens	>1.000			0,087			
	- bedrijven	>1.000			0,087			
1,3-DCB	- bestrijdingsmiddelen-industrie	1	332		0,1**	0,05	57**	verbr. AVR
	- farmaceutische ind.	1			2			
1,4-DCB	- huishoudens	>1.000			1	67	2	slib
	- bedrijven	>1.000			3	194	6	slib
	- huishoudens/bedrijven		326				10	stort
1,2,3-TCB	(zie tabel 2.2.)		5					
1,3,5-TCB	(zie tabel 2.2.)		5					
	- farmaceutische ind.				0,03	0,4		
1,2,4-TCB	- bestrijdingsmiddelen-industrie		159		0,11			
	- textielindustrie		0,5			0,35		
HCB	- overige chem. ind.	1				0,075	430	export
Chloorbenzenen	- land- en tuinbouw	>1.000		2				

* hoeveelheden kleiner dan 50 kg per jaar zijn niet vermeld

** som van dichloorbenzenen

Bij een aantal industrietakken werd in het afvalwater chloorbenzenen aangetroffen als gevolg van vorming van chloorbenzenen tijdens het productieproces of door afbraak van gechloreerde aromaten.

3. VERSPREIDING EN OMZETTING

3.1. SPECIATIE

Chloorbenzenen zijn matig tot slecht wateroplosbaar en gedragen zich als hydrofobe stoffen. De hydrofobiciteit, uitgedrukt als $\log K_{ow}$, loopt op met het aantal chlooratomen aan de ring, van bijna 3 voor MCB tot meer dan 5 voor het zeer slecht oplosbare HCB (zie tabel 1.2.). In de waterfase vertoont de laatste verbinding een affiniteit voor biota en slib/sediment, die eveneens orden van grootte uitstijgt boven die van de lager gechloreerde benzenen.

In rivierwater van de Rijn- en Maasdelta is de fractie van opgelost PeCB en HCB meestal groter dan de fractie die in de particulaire vorm wordt meegevoerd. In het menggebied van dit estuarium werd echter het tegenovergestelde waargenomen (Duinker en Hillebrand, 1979). In het sediment is de concentratie sterk afhankelijk van de deeltjesgrootte: in fijne deeltjes was het gehalte ruim twee orden van grootte hoger dan in de grove deeltjes. Duinker et al. (1982) berekenen op grond van meetgegevens in het estuarium van de Elbe dat PeCB voor ca. 45% en HCB voor bijna 80% geadsorbeerd is aan het gesuspendeerde materiaal.

De dampspanning van chloorbenzenen neemt af met het aantal chlooratomen, van ca. 1500 Pa voor MCB (Mackay en Shiu, 1981) tot een waarde voor HCB die 3-à 5 orden van grootte lager wordt geschat. Aangezien de oplosbaarheid van chloorbenzenen eveneens sterk afneemt met het aantal chloorsubstituenten, is de Henry-constante (H, berekend uit het quotiënt dampspanning/oplosbaarheid) weinig afhankelijk van het aantal chlooratomen. Met uitzondering van HCB blijkt dat voor de overige chloorbenzenen de Henry-constante binnen de range van 100 tot 1000 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ligt (Mackay en Shiu, 1981). In tabel 3.1. wordt de lucht/water distributiecoëfficiënt, berekend als H/RT ($= C_{\text{lucht}} / C_{\text{water}}$), voor de verschillende chloorbenzenen weergegeven. Het blijkt dat voor nagenoeg alle chloorbenzenen met 1 t/m 4 Cl, de distributiecoëfficiënt ligt tussen 0,05 en 0,15. Echter 1,2,3,5-TeCB en PeCB zijn vluchtiger (respectievelijk 0,3 en 0,4) en HCB is aanzienlijk minder vluchtig (0,034). Mackay en Shiu (1981) geven voor HCB een Henry-constante die ruim een orde van grootte lager uitkomt dan in tabel 3.1. is uitgerekend (5 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). De distributiecoëfficiënt zou dan eveneens lager zijn (0,002).

Tabel 3.1. Henry-constanten (H) en distributiecoëfficiënten (H/RT) van chloorbenzenen

Verbinding	Henry-constante (Pa. m ³ .mol ⁻¹)	Distributiecoëfficiënt (dimensieloos)
MCB	356,1	0,146
1,2-DCB	200,0	0,082
1,3-DCB	361,2	0,148
1,4-DCB	161,1	0,066
1,2,3-TCB	306,0	0,126
1,2,4-TCB	367,3	0,151
1,3,5-TCB	202,9	0,083
1,2,3,4-TeCB	261,1	0,107
1,2,3,5-TeCB	604,9	0,248
1,2,4,5-TeCB	261,1	0,107
PeCB	977,7	0,401
HCB	82,6	0,034
	(5,0) *	(0,002) *

* zie tekst

In de atmosfeer komen chloorbenzenen in het algemeen in gasvormige toestand voor. Als vuistregel geldt dat verbindingen met een dampdruk van meer dan 10^{-4} Pa voor minimaal 80% in de gasfase voorkomen (Wittlinger en Ballschmiter, 1987). Bij analyse van aerosolmonsters kon geen of nauwelijks chloorbenzenen aangetoond worden (Atlas en Giam, 1988).

3.2. GEDRAG IN BODEM

Het gedrag van chloorbenzenen in de bodem wordt bepaald door de interactie van de volgende processen: uitspoeling (transport), sorptie en desorptie, vervluchtiging, chemische en biologische omzetting en gebonden residuvorming.

3.2.1. Verspreiding

Vervluchtiging vanuit de bodem kan voor chloorbenzenen gering geacht worden tenzij deze voorkomen op zeer geringe diepte (De Greef et al., 1986). Beall (1976) vond voor HCB een verlies door verdamping vanuit de 0-2 cm laag in 2 weken van 55%, maar vanuit de 2-4 cm laag werd in 19 maanden geen enkele afname gevonden. Kilzer et al. (1979) en Wilson et al. (1981) geven aan dat vervluchtiging vanuit de bodem in het algemeen één orde grootte langzamer verloopt dan vanuit water. In kolomonderzoek werd in water-onverzadigde

bodemprofielen een verdamping van 2-6% geconstateerd voor 1,4-DCB (Lagas et al., 1986). Door Wilson et al. (1981) is voor MCB in kolomproeven 27-54% vervluchtiging waargenomen en door Piwoni et al. (1986) zijn voor MCB en 1,4-DCB percentages van respectievelijk 14 en 21% bepaald, terwijl voor 1,2,4-TCB een vervluchtiging van 89% werd berekend. Marinucci en Bartha (1979) vonden 2-40% voor vervluchtiging van 1,2,3- en 1,2,4-TCB uit de bodem in een batchproef waarbij de vervluchtiging afnam bij een hoger organische stofgehalte van de bodem. Scheunert et al. (1985) rapporteren voor plant/bodem-labtoetssystemen vervluchtigingspercentages van 3,5% voor HCB, 8,4% voor PeCB en 23% voor 1,2,4-TCB.

De sorptie in het systeem bodem/water wordt beschreven door de bodem/water-verdelingscoëfficiënt K_{bw} . De grootte van K_{bw} hangt af van de stof-eigenschappen (par. 3.1.) en het organisch stofgehalte van de bodem. Indien het organisch stofgehalte van de bodem kleiner is dan 0,1% is de sorptie laag en voor een belangrijk deel afhankelijk van het specifieke oppervlak van de bodem. De sorptie van chloorbenzeenmoleculen wordt gezien als een vorm van hydrofobe sorptie (Enfield en Bengtsson, 1988; Matthess, 1989; Schwarzenbach en Westall, 1985):

$$K_{bw} = f_{oc} \times a \times K_{ow}^b \dots\dots\dots Ia$$

of:

$$\log K_{bw} = \log f_{oc} + A + b \times \log K_{ow} \dots\dots\dots Ib$$

waarin:

f_{oc} = de fractie organisch koolstof

a, b, A = constante ($A = \log a$)

K_{ow} = de octanol/water-verdelingscoëfficiënt

Schwarzenbach en Westall (1981) vinden in een studie met MCB, 1,4-DCB, 1,2,4-TCB, 1,2,3-TCB, 1,2,4,5-TeCB en 1,2,3,4-TeCB voor A de waarde 0,49 en voor b de waarde 0,72. Voor vier chloorbenzenen in verschillende sedimenten en bodemmaterialen is de relatie Ib gegeven in figuur 3.1.

De mobiliteit van chloorbenzenen in de bodem wordt aangegeven als een vertraging van de transportsnelheid ten opzichte van de transportsnelheid van water:

$$v_w = R \times v_s \dots\dots\dots II$$

waarin:

v_w, v_s = de transportsnelheid van water resp. stof

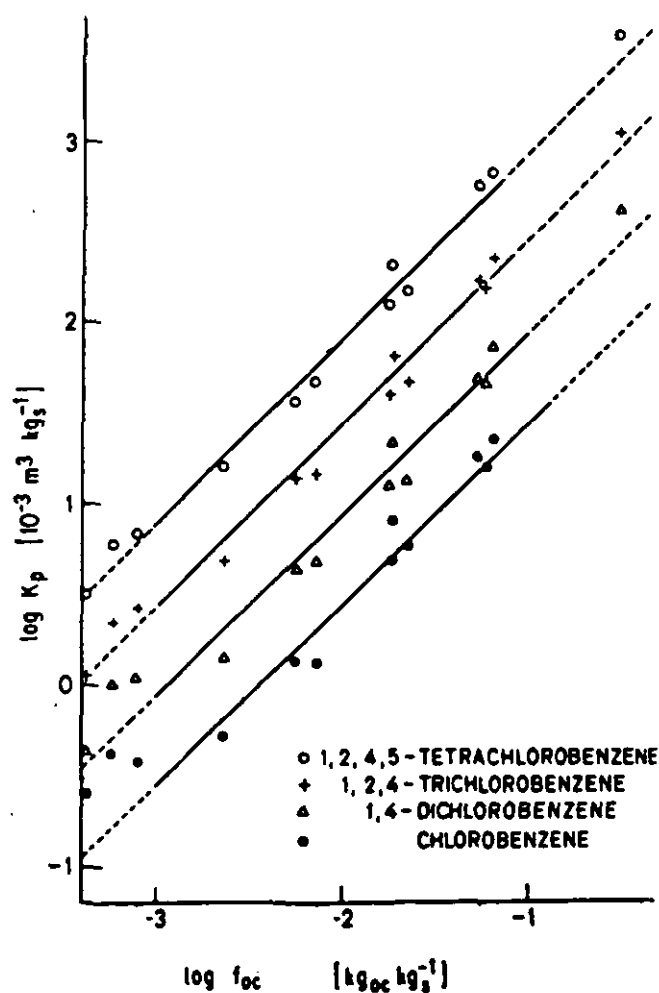
R = de vertragsingsfactor

met $R = 1 + K_{dw} \times \rho / \theta$

waarin: ρ = de droge volumieke massa van de bodem

θ = het volumieke vochtgehalte

De vertragsingsfactor voor alle chloorbenzenen kan met behulp van de formules Ia,b en II worden uitgerekend. Voor een grond met 1% organisch koolstof (ca. 1,7% organische stof) in de bodem varieert de vertragsingsfactor van ca. 10 voor MCB tot 1000 voor HCB.



Figuur 3.1. De bodem-water-verdelingscoëfficiënt (K_{dw}) als functie van het organische stofgehalte (Schwarzenbach en Westall, 1981)

3.2.2. Omzetting

- Abiotische omzetting

Over chemische afbraak zijn geen gegevens bekend. Aangenomen wordt dat deze processen niet significante bijdragen aan de omzetting. Voor zover er steriele proeven zijn uitgevoerd is geen omzetting waargenomen (Isensee et al., 1976; Marinucci en Bartha, 1979; Wilson et al., 1983). Hetzelfde geldt voor fotolyse van chloorbenzenen.

- Biotische omzetting

Biologische omzetting van chloorbenzenen in de bodem is voor de bovengrond met name voor hoger gechlloreerde benzenen onderzocht en in grondwater vooral voor lager gechlloreerde benzenen. Biologische omzetting is voor vrijwel alle congenen aangetoond. In het algemeen worden de lager gechlloreerde benzenen (t/m trichloor) vooral aerob omgezet en kunnen de

hoger gechlloreerde benzenen vanaf dichloor anaerob worden omgezet. Mineralisatie en/of gebruik als koolstof- en energiebron is in het algemeen beschreven voor reinkultures en alleen voor aerobe omzetting van MCB (Reineke en Knackmuss, 1984; Oldenhuis et al., 1989), de DCB's (1,2-: Haigler et al., 1988; 1,3-: De Bont et al., 1986; 1,4-: Schraa et al., 1986; Spain en Nishino, 1987; Schwarzenbach et al., 1983) en 1,2,3- en 1,2,4-TCB's (Oldenhuis et al., 1989; Marinucci en Bartha, 1979; Van der Meer et al., 1987).

Anaerob zijn geen omzettingen in grond of grondwater beschreven. Voor anaerob slib of sediment is de anaerobe omzetting beschreven van HCB (Tiedje et al., 1987; Fathepure et al., 1988), de drie TCB-isomeren (naar DCB's) en de vervolgreactie van de DCB-isomeren naar MCB (Bosma et al., 1988). Persistentie van 1,4-DCB in anaerob grondwater over een periode van tenminste 20 jaar is door Barber (1988) beschreven. Verspreiding van dergelijke minder hydrofobe chloorbenzenen is dan zeer aannemelijk.

Omzetting van de tri- en hoger gechlloreerde benzenen in aerobe bodems is in het algemeen zeer langzaam. Weinig aandacht is hierbij besteed aan de omzettingskinetiek. Voor HCB zijn halfwaardetijden van 1 tot 6 jaar gerapporteerd (Beck en Hansen, 1974; Freitag et al., 1974), maar er zijn ook studies waarin omzetting niet werd waargenomen (Isensee et al., 1976; Kloskowski et al., 1981). Beck en Hansen (1974) geven voor PeCB een halfwaardetijd van 0,5-1 jaar. Voor TCB's zijn gegevens beschikbaar voor de

1,2,4-isomeer: 3 jaar (Marinucci en Bartha, 1979), 120 dagen (Haider et al., 1974) en 11-87 dagen (Kincannon en Sin Lin, 1986) en voor de 1,2,3-isomeer: 9 jaar (Marinucci en Bartha, 1979). Voor een mengsel van 1,2- en 1,4-DCB vonden Haider et al. (1974) een halfwaardetijd van 2 jaar, maar Kincannon en Sin Lin (1986) 7-18 dagen en ook de resultaten van Wilson et al. (1981) wijzen op korte halfwaardetijden.

De omzetting van de lager gechlorideerde benzenen is met name onderzocht voor infiltratiesystemen (oever- en afvalwaterinfiltratie). In het algemeen geldt dat MCB, de DCB's en 1,2,4-TCB verdwijnen, vermoedelijk door omzetting. Afhankelijk van de omstandigheden blijkt de omzettingssnelheid sterk te variëren, met halfwaardetijden van uren tot jaren. Verklaringen hiervoor kunnen in de beschikbaarheid van zuurstof, primaire koolstofbronnen en nutriënten worden gezocht (Barber et al., 1988; Bouwer en McCarty, 1983). In kolomproeven die snelle infiltratiesystemen simuleren, werden onder aerobe omstandigheden hoge verwijderingspercentages waargenomen in betrekkelijk korte percolatietijden (Hutchins et al., 1983 en 1984; Wilson et al., 1981; Bouwer et al., 1981; Piwoni et al., 1986). Deze omzetting wordt niet altijd in de veldsituatie teruggevonden (Bouwer et al., 1984). Bosma et al. (1988) melden een snelle biodegradatie van zowel MCB, 1,2- als 1,4-DCB onder aerobe omstandigheden bij duininfiltratie. Ook uit gegevens van oeverinfiltratie van rivierwater blijkt dat aerobische snelle omzetting van 1,4-DCB optrad (halfwaardetijd dagen-weken), maar onder denitrificerende omstandigheden trad geen omzetting op (Schwarzenbach et al., 1983). Deze resultaten zijn door Kuhn et al. (1985) in kolomstudies bevestigd, waarbij de halfwaardetijd varieerde van uren tot dagen.

MCB, de DCB's en 1,2,4-TCB werden na lange adaptatietijden (10-500 dagen) onder aerobe omstandigheden zowel in batchsystemen als kolomproeven afgebroken met halfwaardetijden van uren tot dagen in de aanwezigheid van acetaat als primair substraat (Bouwer en McCarty, 1981 en 1982), maar geen van deze verbindingen werd onder anoxische (methanogene - Rittman et al., 1980 of denitrificerende - Bouwer en McCarty, 1983) omstandigheden omgezet. Van de aerobe omzetting van MCB en 1,3- en 1,4-DCB werd aangetoond dat het mineralisatie betrof.

Voor omzetting in grondwater rapporteren Wilson et al. (1983 en 1986) sterk variërende halfwaardetijden van 0,1 tot 2 jaar voor MCB in verschillende aquifermaterialen. Roberts et al. (1980) konden geen omzetting van MCB in aquifermateriaal aantonen. Swindoll et al. (1988) stelden een langzame

omzetting van MCB en TCB's in grondwater vast.

Samengevat geldt dat aerobe omzetting in bodem en grondwater van chloorbenzeencongeneren met maximaal drie chloorsubstituenten is aangetoond (met een lagere snelheid bij een toenemend aantal chloorsubstituenten). Onder anoxische omstandigheden is in bodem en grondwater geen omzetting van de tri- of lager gechloreerde benzenen aangetoond en is het gedrag van hoger gechloreerde niet onderzocht. In sedimenten is evenwel onder anaerobe omstandigheden de omzetting van hoger gechloreerde benzenen vanaf di- tot en met hexachloorbenzeen mogelijk. De aerobe omzettingssnelheden in de bodem variëren sterk en blijken vooral afhankelijk van nog niet nader onderzochte parameters als primaire substraten en nutriënten. Na een lange adaptatiefase kunnen zeer hoge omzettingssnelheden worden bereikt.

Voor de aerobe biologische omzetting zijn twee routes aan te geven: vorming van catecholen met twee hydroxygroepen (door een dioxygenase) of vorming van fenolen (door een monooxygenase). Anaeroob speelt vooral reductieve dechlorering met vorming van lager gechloreerde benzenen een rol, met MCB als eindproduct.

Over de relatie tussen omzetting en temperatuur en zuurgraad zijn geen gegevens beschikbaar. Hetzelfde geldt voor de invloed van het bodemtype. Hoewel in rein- en ophopingscultures een hoge graad van mineralisatie wordt gevonden voor de verschillende chloorbenzenen (tot 48% voor MCB - Haider et al., 1974; en tot 43% voor DCB's - Spain en Nishino, 1987; Haider et al., 1974; Haigler et al., 1988) blijken deze in de bodem aanmerkelijk minder hoog. Als maxima zijn voor bodemincubatieproeven 27% voor MCB, 6% voor DCB's en 33% voor TCB's gerapporteerd (Haider et al., 1974). In kolomproeven stelden Bouwer en McCarty (1981) percentages van 48, 34 en 63% vast voor respectievelijk MCB, 1,3- en 1,4-DCB.

Gegevens over gebonden residuvorming (deel van de stof dat niet met behulp van uitputtende organische oplosmiddelenextractie van de grond vrijgemaakt kan worden) zijn beperkt beschikbaar. Scheunert en Korte (1986) vonden in een bodem/plant-toets (1 wk) dat de gebonden residuvorming toenam met een afnemend aantal chloorsubstituenten: 0,7% voor HCB, 1,1% voor PeCB en 3,5% voor 1,2,4-TCB. Vergelijkbare percentages werden ook voor langduriger incubatie gevonden (Scheunert et al., 1985). Deze percentages zijn echter gering vergeleken met die gevonden voor bv. chloorfenolen.

3.3. GEDRAG IN OPPERVLAKTEWATER

3.3.1. Verspreiding

Vervluchtiging van chloorbenzenen vanuit de waterfase speelt een dominerende rol als verdwijningsmechanisme. Dit geldt met name voor kunstmatige watersystemen zoals een rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI). Met het model Simpletreat is het lot van 1,4-DCB berekend in een RWZI (Struijs, 1989), bij geen afbraak, bij biodegradatie en bij snelle biodegradatie (tabel 3.2.). De resultaten stemmen goed overeen met beproevingen op laboratoriumschaal (Topping, 1987).

Tabel 3.2. Verwijderingsberekeningen (%) van 1,4-dichloorbenzenen uit afvalwater in een RWZI

Mate van functioneren	Afbraak	Oppervlakte- water	Slib	Lucht.
Overbelasting, lage temperatuur	0	18	15	67
Normale belasting	57	6	13	24
Lage belasting	75	2	13	10

Onder natuurlijke omstandigheden is afhankelijk van de waterdiepte, transport naar de atmosfeer meestal snel ten opzichte van andere processen die het lot van chloorbenzenen in water bepalen. Gemiddeld overeen jaar schatten Schwarzenbach et al. (1979) een massatransport-coëfficiënt (k) van 1 cm per uur voor 1,4-DCB in het meer van Zürich. Dit impliceert dat in een oppervlaktewater met een voor Nederland relevante diepte (1-4 m) een halfwaardetijd kan worden berekend van enkele dagen. Tabel 3.3. geeft een overzicht van k -waarden en halveringstijden voor de chloorbenzenen bij 20 °C, berekend met de Henry-constante (zie tabel 3.1.) volgens het model van Liss en Slater (1974).

De experimenteel verkregen halveringstijd voor de DCB's bedraagt ca. 2 dagen (Canton et al., 1985) en voor HCB 10 uur in 10 cm diep water en bij een windsnelheid van $1,7 \text{ m.s}^{-1}$ (Sugiura et al., 1984). Hellmann (1987) berekent, op grond van resultaten van modelexperimenten, dat van HCB, indien geloosd in Basel, na 6 dagen (bij Lobith) 21% verdampt moet zijn. Het concentratieverloop van di- en trichloorbenzenen op verschillende lokaties voor de Nederlandse kust in de periode 1983-1984 (Van de Meent et al., 1985) suggereert een niet te verwaarlozen rol van zeewater/lucht-uitwisseling ten opzichte van menging van rivier- en zeewater.

Tabel 3.3. Massa-transportcoëfficiënten (cm per uur) en halfwaardetijden (in uren) van vervluchtiging bij verschillende waterdiepten.

Verbinding	k	Waterdiepte		
		0,1 m	1 m	4 m
MCB	2,04	3,4	34	140
1,2-DCB	1,74	4,0	40	160
1,3-DCB	1,78	3,9	39	160
1,4-DCB	1,72	4,0	40	160
1,2,3-TCB	1,60	4,3	43	170
1,2,4-TCB	1,61	4,3	43	170
1,3,5-TCB	1,57	4,4	44	180
1,2,3,4-TeCB	1,46	4,8	48	190
1,2,3,5-TeCB	1,49	4,7	47	190
1,2,4,5-TeCB	1,46	4,8	48	190
PeCB	1,39	5,0	50	200
HCB	1,17	5,9	59	240

Duinker en Hillebrand (1979) vonden dat in het menggebied PeCB en HCB zich conservatief gedragen; de concentratie neemt lineair af met toenemende saliniteit. Uitwisseling van deze verbindingen tussen de opgeloste en gesuspenderde fase kon niet worden aangetoond. De gemeten concentraties in sedimenten van zoet water en de estuarine menggebieden zijn waarschijnlijk het gevolg van de aanvoer van op zwevende deeltjes geadsorbeerd materiaal waarvan een gedeelte sedimenteert. De door Duinker en Hillebrand (1979) gerapporteerde waarden worden door hen verklaard door (a) menging van fluviale en mariene deeltjes, (b) sedimentatie, beginnend in het zoetwaterstroomgebied en zich uitstrekkend tot in het menggebied en (c) resuspensie.

Adsorptie aan zwevende deeltjes en transport naar het sediment zal in zoet water een grotere rol spelen naarmate de chloreringsgraad hoger is. Wegman en Hofstee (1982) vonden voor de verhouding tussen de concentraties van HCB in sediment en water in de Boven Merwede een waarde van 1300 en in het Ketelmeer van 1200 kg^{-1} droge stof. Deze experimenteel verkregen partitioecoëfficiënt is ca. een factor 5 lager dan men zou verwachten op grond van de K_{ow} van HCB en het organisch koolstofgehalte van het sediment wanneer dat op ca. 5% wordt geschat. Sugiura et al. (1984) rapporteren een partitioecoëfficiënt van 2627 in een experimentele vijver (organisch koolstofgehalte van het sediment niet vermeld).

3.3.2. Abiotische omzetting

Hydrolyse van chloorbenzenen onder milieuomstandigheden is onwaarschijnlijk; kwantitatieve gegevens betreffende hydrolysesnelheden werden dan ook niet in de literatuur aangetroffen.

De snelheid van oxidatie door reactie met fotochemisch gevormde hydroxyl-radicalen, blijkt voor MCB gelijk te zijn aan $4 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Farhataziz en Ross, 1977; Mansour et al., 1985). Door Mansour et al. is bovendien voor 1,2-DCB een reactiesnelheidsconstante van $3 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ gemeten, terwijl voor beide chloorbenzeen-isomeren de reactiesnelheid met fotochemisch gevormde peroxyradicalen ca. 10 maal zo laag blijkt te zijn.

Door Anbar en Neta (1967) zijn de volgende reactiesnelheden voor oxidatie door reactie met fotochemisch gevormde gehydrateerde electronen gerapporteerd:

- MCB : $5,0 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- 1,2-DCB: $4,7 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- 1,3-DCB: $5,2 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- 1,4-DCB: $5,0 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Uitgaande van een $[\text{OH}^\cdot]$ van $10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Mansour et al., 1985), een $[\text{e}^-_{\text{aq}}]$ van $1,1 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ per mg opgelost organisch koolstof (DOC) per liter oppervlaktewater (Breugem et al., 1985) en een gemiddelde DOC-concentratie in Nederlandse wateren van $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, kunnen voor de Nederlandse situatie halfwaardetijden van ca. 300 dagen voor beide processen worden berekend. De reactiesnelheden van de hoger gechlореerde benzenen zijn naar verwachting van dezelfde orde grootte. De hier genoemde processen zullen dus geen belangrijke bijdrage leveren aan de verwijdering van chloorbenzenen uit het aquatisch milieu.

Kwantitatieve gegevens over oxidatie door fotochemisch gegenereerd singulet zuurstof, werden niet in de literatuur aangetroffen. Wel is door Scully en Hoigné (1987) aannemelijk gemaakt dat ook de snelheid van dit proces voor chloorbenzeen-isomeren verwaarloosbaar laag zal zijn.

Directe fotochemische omzettingen zijn uitgebreid bestudeerd door Boule et al. (1985, 1987), Crosby en Hamadmad (1971), Dime (1983), Sugiura et al. (1984) en Tissot et al. (1984). Met name voor de lager gechlореerde benzeenderivaten blijkt het belangrijkste fotochemisch omzettingsproces fotohydrolyse te zijn. Zo wordt MCB kwantitatief omgezet in fenol, terwijl

bestraling van de verschillende di- en trichloorbenzenen leidt tot vorming van mono- dan wel dichloorfenol. Wel is in deze laatste gevallen duidelijk sprake van een substituent-effect. Naast de waarde en de plaats van de substituenten blijken ook conjugatie-effecten de fotolysesnelheid sterk te beïnvloeden; electron-donerende groepen blijken de fotolyse te versnellen, terwijl electronzuigende groepen vertragend werken. Gaande van MCB naar de verschillende isomeren van TCB neemt de kwantumopbrengst dan ook sterk af. In het geval van de hoger gechlorideerde benzeen-derivaten werkt het grote aantal electronzuigende Cl-atomen dermate deactiverend voor de fotohydrolyse, dat de fotochemisch geïnduceerde dechlorering (reductie) van de aromaatring, de overhand krijgt: bestraling van TeCB leidt tot de vorming van een mengsel van TCB en trichloorfenol, terwijl bestraling van PeCB en HCB leidt tot vorming van respectievelijk TeCB en PeCB. De kwantumopbrengsten nemen langzaam toe gaande van TeCB naar HCB.

Fotochemische omzettingssnelheden, onder milieumomstandigheden kunnen worden geschat op basis van de volgende gegevens. Door Crossland en Wolff (1985) is voor PCP een reactiesnelheidsconstante van $0,15 - 0,34 \text{ dag}^{-1}$ gemeten in een 1 meter diepe plas; qua watersamenstelling vergelijkbaar met Nederlands oppervlaktewater. Verder zijn door Boule et al. (1985) de volgende kwantumopbrengsten gemeten voor respectievelijk MCB, 1,2-, 1,3- en 1,4-DCB, 1,2,4- en 1,3,5-TCB en PCP: $0,1$; $0,02$; $0,06$; $0,01$; $0,002$; $0,006$ en $0,015$. De door Sugiura et al. (1984) gepubliceerde gegevens betreffende fotolysesnelheden van HCB en PCP wijzen uit dat HCB 450 x langzamer wordt omgezet dan PCP, hetgeen wordt veroorzaakt door de geringe overlap tussen het zonnenspectrum en het UV-absorptiespectrum van HCB. Door het combineren van enerzijds de gemeten kwantumopbrengsten van verschillende chloorbenzenen en PCP onder laboratoriumcondities en anderzijds de veldgegevens van Crossland en Wolff kunnen, na correctie voor de gemiddelde waterdiepte, de snelheden van de directe fotochemische omzettingen in Nederlandse oppervlaktewateren worden berekend. Bovendien is het mogelijk om door interpolatie, de fotolysesnelheden van de verschillende tetra- en penta-chloorbenzenen te schatten. De geschatte halfwaardetijden zijn respectievelijk voor MCB 2-5 dagen, 1,2- en 1,4-DCB 12-28 dagen, 1,3-DCB 3-7 dagen, TCB's 50-110 dagen en TeCB's, PeCB en HCB meer dan 150 dagen.

3.3.3. Biodegradatie

Over de biologische afbraak van chloorbenzenen in zuurstofarme en aerobe omstandigheden is weinig gepubliceerd. In het algemeen kan worden gesteld dat chloorbenzenen moeilijker door aerobe micro-organismen worden afgebroken dan chloorfenolen. Analooq aan de chloorfenolen wordt de aerobe biologische afbraak problematischer met een toenemend aantal chlooratomen aan de aromatische ring. Microbiële afbraak van chloorbenzenen onder aerobe omstandigheden is alleen aangetoond voor MCB (Bartholomew en Pfaender, 1982), 1,2- (Haigler et al., 1988), 1,3- (De Bont et al., 1986) en 1,4-DCB (Spain en Nishino, 1987; Schraa et al., 1986) en 1,2,4-TCB (Bartholomew en Pfaender, 1983; Van der Meer et al., 1987). 1,4-DCB breekt gemakkelijk af in een OECD(1981)/EEG(1984) screeningtest (Topping, 1987; Canton et al., 1985) en in een RWZI op laboratoriumschaal (Topping, 1987). De andere dichloor-isomeren bleken niet afbreekbaar in de screeningtest (Canton et al., 1985) hetgeen verklaard kan worden uit de lange enzym-inductietijden; zoals waargenomen door (Haigler et al., 1988).

Aangenomen wordt dat de afbraak begint door de omzetting tot het overeenkomstige catechol via dioxigenase-enzymen, waardoor ringsplitsing mogelijk wordt, gevolgd door mineralisatie. Hiervoor is nodig dat twee aangrenzende plaatsen niet gesubstitueerd zijn met chlooratomen. Derhalve kunnen hexa-, penta-, 1,2,3,5-tetra-, 1,2,4,5-tetra- en 1,3,5-trichloorbenzenen waarschijnlijk niet aeroob worden afgebroken.

Onder anaerobe omstandigheden kan de door specifieke bacteriën gekatalyzeerde "reductieve dechlorering" plaats vinden. Deze omzetting is van groot belang aangezien een chlooratoom wordt vervangen door een waterstofatoom en de verbinding omgezet wordt tot een aëroob beter afbreekbaar produkt. Anders dan bij aerobe biodegradatie verloopt reductieve dehalogenering aan de aromatische ring gemakkelijker naarmate de chloreringsgraad hoger is. Fathepure et al. (1988) vonden binnen 3 weken volledige omzetting van HCB in anaeroob zuiveringsslib. De reactie verloopt via de, waarschijnlijk instabiele, tussenprodukten 1,2,4,5-TeCB en PeCB. De laatste verbinding werd voornamelijk omgezet tot het stabiele 1,3,5-TCB, hoewel ook 1,2,4-TCB werd gevormd dat langzaam werd gereduceerd tot DCB's.

In een ander experiment werd de reductieve dechlorering van alle TCB's tot MCB aangetoond in kolommen gevuld met anaeroob sediment afkomstig van de Rijn bij Wageningen (Bosma et al., 1988). De reactie kwam pas op gang na

een adaptatietijd die varieerde van 3 maanden voor 1,2,3-TCB tot 6 maanden voor 1,3,5-TCB. Na ruim een jaar bleek dat in dit sediment alle DCB's vlot werden omgezet tot MCB. Tevens bleek dat dechlorering van DCB's slechts optreedt indien er geen TCB's meer aanwezig zijn, hetgeen eveneens een aanwijzing is voor de voorkeur van deze micro-organismen voor hoger gechlloreerde benzenen.

Ook indirect kan worden afgeleid dat vooral de hoger gechlloreerde benzenen ontvankelijk zijn voor reductieve dechlorering. Oliver en Nicol (1982) vonden in sedimentkernen van de Grote Meren in Canada en de VS dat gaande van de toplaag (0-1 cm, uit de periode 1976-1980) naar de diepere laag (6-7 cm, 1932-1941), de verhouding tussen 1,4-DCB en HCB toeneemt van ca. 0,4 tot ca. 20. Een verklaring hiervoor is dat de relatief hogere concentraties van de lager gechlloreerde benzenen in de oudere lagen het resultaat zijn van reductieve dechlorering van hoog gechlloreerde benzenen (Bailey, 1983).

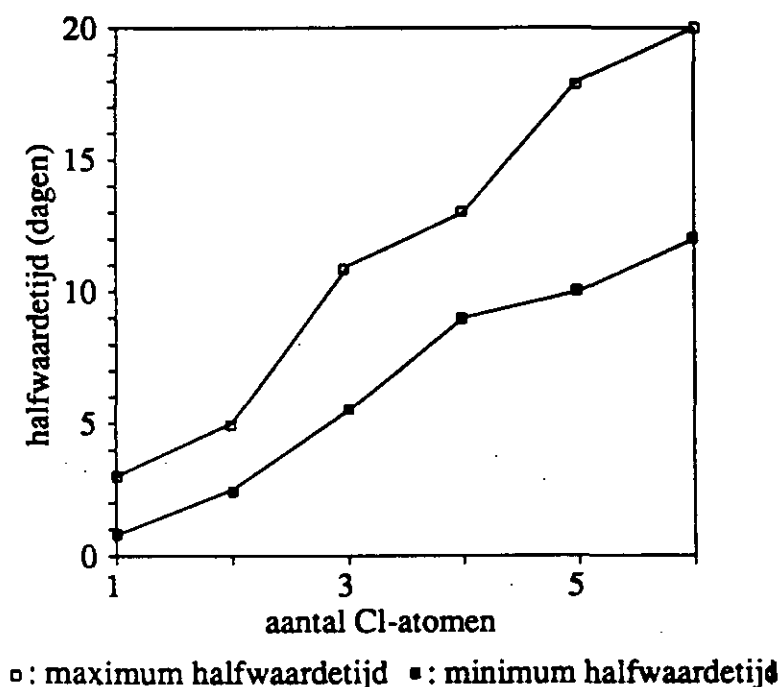
Opvallend is dat in Ketelmeersediment de gemeten concentraties van de DCB's niet alleen aanzienlijk hoger zijn dan het veel meer hydrofobe HCB (Beurskens, 1988), maar dat die concentraties in geen verhouding staan met het gehalte in het bovenstaande water (zie 4.4.): indien de partitiecoëfficiënt van 1,4-DCB wordt geschat m.b.v. de K_{ow} en de organisch koolstoffractie van het Ketelmeersediment, dan blijkt de concentratie in het sediment een factor 45 te hoog. Een verklaring voor deze discrepantie kan enerzijds gevonden worden in de reductieve Cl-verwijdering van hoger gechlloreerde benzenen die aanvankelijk in het sediment terecht zijn gekomen, terwijl anderzijds de waargenomen afname van de DCB-belasting van oppervlaktewater als verklaring aangedragen kan worden (zie par. 4.4.1.; zie ook 3.2.).

Samenvattend levert het combineren van de snelheden voor vervluchtiging en omzettingen van chloorbenzenen in het aquatische milieu het volgende beeld op:

- biotische omzettingen spelen in het algemeen een ondergeschikte rol;
- voor de lager gechlloreerde benzenen (mono-, di- en tri-) wordt de verwijderingssnelheid in vergelijkbare mate bepaald door vervluchtiging en de snelheid van fotochemische omzettingen;
- vervluchtiging is voor de hoger gechlloreerde benzenen het dominante verwijderingsproces vanuit de waterfase;

- in anaeroob sediment spelen alleen biotische processen een rol. Indien deze processen optreden zal dit leiden tot een toename van de lager gechloroerde benzenen, die door hun beperkte hydrofobiciteit mogelijk in het grondwater kunnen komen.

In figuur 3.2. is de overall-halfwaardetijd voor verwijdering van de verschillende chloorbenzeen-isomeren uit de waterfase weergegeven als functie van het aantal Cl-atomen.



Figuur 3.2. Overall-halfwaardetijden voor de verwijdering van chloorbenzeenisomeren uit de waterfase als functie van het aantal chlooratomen

3.4. GEDRAG IN LUCHT

3.4.1. Depositie

Chloorbenzenen worden zowel door droge (d) als natte (n) depositie uit de atmosfeer verwijderd. De depositiesnelheid hangt af van de (chemische) eigenschappen van de deponerende stof en het soort oppervlak (vegetatie, grond, water). Daarnaast is de depositiesnelheid afhankelijk van de weersomstandigheden (atmosferische stabiliteit).

Een schatting van de droge depositieflux kan verkregen worden uit het produkt van depositiesnelheid en luchtconcentratie. Over de depositiesnelheden van chloorbenzenen ontbreken gegevens. Depositiesnelheden van gasvormige organische verbindingen zijn in het algemeen zeer klein. Aangenomen wordt dat het depositieproces bepaald wordt door de omzetting en het transport in bodem en water (Tucker en Preston, 1984). Veronderstelt men een depositiesnelheid $v_d = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ (dit is in dezelfde orde van grootte als de depositiesnelheid van aceton; Judeikis, 1982) dan is de verwijderingssnelheid $k_d = v_d/H = 5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} \% \text{ per uur}$, waarbij de menglaaghoogte H gesteld is op 800 m. De atmosferische verblijftijd wordt op basis van de droge depositie geschat van bijna 3 maanden tot meer dan 2 jaar.

Bij natte verwijdering kan onderscheid gemaakt worden tussen:

- uitwassen (wash-out, below-cloud scavenging), een proces dat zich onder de wolk afspeelt en waarbij gas- of deeltjesvormige verontreiniging in de neerslag wordt opgenomen tijdens de val van de neerslag;
- uitregenen (rain-out, in-cloud scavenging), een proces dat zich in de wolken afspeelt en waarbij stoffen in het wolkenwater worden opgenomen en vervolgens via de neerslag worden verwijderd.

Uitwassen is belangrijk voor aerosolen met afmetingen groter dan $1 \mu\text{m}$ en voor goed oplosbare gassen. Bij minder goed oplosbare gassen, zoals de chloorbenzenen, zal het wolkenwater al vrijwel verzadigd zijn met deze verbindingen waardoor er onder de wolk weinig materiaal meer in de druppel kan worden opgenomen. Voor chloorbenzenen zal uitregenen dus het belangrijkste natte verwijderingsproces vormen.

De jaarlijkse belasting van de bodem door natte depositie kan geschat worden uit de concentratie in neerslag en de neerslaghoeveelheid. Een karakteristieke verwijderingsconstante k_n voor natte depositie kan worden geschat met behulp van de scavenging ratio W (de verhouding van concentraties in neerslag en lucht, zie tabel 3.4.) en de gemiddelde regenintensiteit R :

$$k_n = WR / H$$

waarbij H de menglaaghoogte is. Bij de bepaling van k_n is uitgegaan van een jaarlijkse neerslaghoeveelheid van 750 mm en een gemiddelde menglaaghoogte van 800 m. De schatting van de atmosferische verblijftijd op basis van gegevens over de natte depositie loopt uiteen van 7 maanden tot meer dan 20 jaar.

Tabel 3.4. Scavenging-ratio en gemiddelde verwijderingssnelheid voor enkele chloorbenzenen

Verbinding	W	k (% per ⁿ uur)	Referentie
MCB	6,2	7×10^{-5}	Eisenreich et al. (1981)
1,2-DCB	46 ± 13	5×10^{-4}	Ligocki et al. (1985)
1,4-DCB	39 ± 10	4×10^{-4}	Ligocki et al. (1985)
1,2,4-TCB	66 ± 51	7×10^{-4}	Ligocki et al. (1985)
HCB	$1,5 \times 10^3$	2×10^{-2}	Eisenreich et al. (1981)

Ondanks de geringe depositiesnelheid vormt de droge depositie de belangrijkste belasting van bodem en oppervlaktewater. De verhouding tussen natte en droge depositieflux wordt gegeven door:

$$F_n/F_d = A \cdot W / v_d \Delta t$$

waarin A de jaarlijkse-neerslaghoeveelheid is (750 mm) en $\Delta t = 3,15 \times 10^7$ s. Bij de aanname dat $v_d = 10^{-2}$ cm.s⁻¹, is de droge depositieflux groter dan de natte flux zolang W kleiner is dan ca. 4000.

3.4.2. Omzetting

Atmosferische omzetting van chloorbenzenen vindt plaats door reactie met OH-radicalen en via fotolyse.

Reactie met OH[•]

In de reactie met een electroofiel reagens als OH[•] hebben Cl-substituenten een verlagend effect op de reactiviteit van de aromaatring. De reactie met het OH-radicaal verloopt voor chloorbenzenen aanzienlijk langzamer dan voor benzeen (reactiesnelheidsconstante $1,0 \times 10^{-12}$ cm³.s⁻¹; Rinke en Zetzsch, 1984). Bij de reactie met het OH-radicaal is de initiële stap additie van OH aan de aromaatring; verdere reactieprodukten zijn echter niet geïdentificeerd.

Reactiesnelheidsconstanten voor de OH[•]-reactie zijn slechts voor enkele chloorbenzenen experimenteel bepaald. Bekend is echter dat er een goede correlatie bestaat tussen k_{OH} en de ionisatiepotentiaal I_p (Güsten et al., 1984). Een schatting van de k_{OH} is verkregen door toepassing van de regressie:

$$\log k_{OH} (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 2 - 3/2 I_p (\text{eV})$$

De Ionisatiepotentialen zijn bepaald met behulp van semi-empirische orbitalberekeningen waarbij uitgegaan is van de MNDO-benadering (Dewar en Thiel, 1977; Dewar en Rzepa, 1983). In vergelijking met beschikbare metingen vertonen de berekende I_p 's een overschatting. Bij toepassing van de empirische relatie tussen k_{OH} en I_p leidt dit tot een onderschatting van k_{OH} , zie de gemeten waarden voor dichloorbenzenen (tabel 3.5.).

Een tweede empirische schattingsmethode, gebaseerd op structuurkenmerken (Zetzsch, 1983), leidt tot schattingen van k_{OH} die een factor 4-8 hoger zijn. Onzekerheden in k_{OH} en daarmee in de atmosferische verblijftijd zijn groot, omdat reactie met OH de belangrijkste verwijderingsroute is.

Uitgaande van een gemiddelde concentratie van OH -radicalen van 10^6 cm^{-3} , bedraagt de pseudo eerste omzettingssnelheid $k_c = k_{OH}[OH] = 5 \times 10^{-3} \cdot 0,6\%$ per uur, overeenkomend met een verblijftijd van 1 week tot 2 jaar.

Tabel 3.5. De Ionisatiepotentialen I_p (eV) en de bijbehorende reactiesnelheidsconstanten k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Verbinding	I_p		$k_{OH} (\times 10^{13})$	
	ber. (a)	gem.	ber.	gem.
MCB	9,62	9,07 (b)	6,7-9,4 (f)	
1,2-DCB	9,85	9,07 (b)	1,7	4,2 (c)
1,3-DCB	9,89	9,12 (b)	1,5	7,2 (c)
1,4-DCB	9,82	8,95 (b)	1,9	3,2 (c)
1,2,3-TCB	10,11		0,68	
1,2,4-TCB	10,04	9,04 (b)	0,87	5 (d)
1,3,5-TCB	10,20		0,50	
1,2,3,4-TeCB	10,22		0,47	
1,2,3,5-TeCB	10,26		0,41	
1,2,4,5-TeCB	10,21		0,48	
PeCB	10,39		0,26	
HCB	10,56	9,19 (e)	0,15	

(a) De Leeuw (1989) (d) Rinke en Zetzsch (1984)
 (b) Rosenstock et al. (1977) (e) Güsten et al. (1984)
 (c) Wahner en Zetzsch (1983) (f) Atkinson (1985)

Fotolyse

Naast de reactie met OH-radicalen vindt omzetting plaats door fotolyse (Bunce et al., 1987). De initiële reactie is verbreking van een C-Cl-band. Het gevormde radicaal reageert verder met zuurstof tot fenolen. Omdat de chloorbenzenen slechts zwak absorberen bij golflengten groter dan 300 nm is fotolyse onder invloed van zonlicht van ondergeschikt belang. Voor de door Bunce et al. (1988) onderzochte chloorbenzenen (MCB, 1,2- en 1,3-DCB, 1,2,4- en 1,3,5-TCB) is slechts bij 1,2,4-TCB sprake van enige overlap tussen het absorptie-spectrum in de gasfase en het zonnenspectrum. Voor 1,2,4-TCB wordt de fotolysesnelheid (zomermaximum: onbewolkte hemel, 's middags) maximaal geschat op 0,03% per uur (Bunce et al., 1988); fotolysesnelheden voor de overige chloorbenzenen zijn nog lager. Onder optimale omstandigheden is de verblijftijd t.g.v. fotolyse minimaal 4 maanden.

Bij laboratoriumexperimenten is, in aanwezigheid van zeer hoge NO-concentraties (ca. 1000 ppm) bij bestraling van 1,4-DCB als belangrijkste produkt 2,5-dichloor-6-nitrofenol aangetoond (Nojima en Kanno, 1980). Of deze reactie ook onder atmosferische condities verloopt is niet duidelijk.

Hoewel het verloop en de atmosferische reactie van chloorbenzenen nog onvoldoende bekend zijn, zal bij afbraak van chloorbenzenen HCl in de atmosfeer gevormd worden. Dit gevormde HCl zal bij depositie verzurend werken doch de bijdrage aan de totale zure depositie is gering. Voor Nederland bedraagt de Cl-emissie in de vorm van chloorbenzenen ca. 180 ton chloor per jaar; dit is ca. 1% van de geschatte HCl emissie (Lightowers en Cape, 1988).

De atmosferische verblijftijd wordt gegeven door:

$$\tau = 1 / (k_d + k_n + k_c + k_{hv})$$

Op basis van bovenstaande gegevens wordt voor chloorbenzenen een verblijftijd geschat variërend van ca. 6 dagen tot 1 jaar. Transport vanuit de troposfeer naar de stratosfeer vindt plaats op een tijdschaal van 2-3 maanden. Voor de minst-reactieve chloorbenzenen is mogelijk sprake van een gering transport naar de stratosfeer. In de stratosfeer zal door de hoge UV-belasting een snelle fotochemische afbraak plaats vinden. De bijdrage aan de stratosferische Cl-concentratie zal echter klein zijn ten opzichte van de bijdrage van andere chloorhoudende verbindingen (met name CFK's). Chloorbenzenen zullen dus geen rol van betekenis spelen in de chemische

processen die bepalend zijn voor de vorming en afbraak van de stratosferische ozonlaag.

3.5. GEDRAG IN BIOTA

De in dit onderdeel vermelde gegevens zijn afkomstig uit een ten behoeve van dit basisdocument geschreven achtergrondrapport (appendix) over de effecten van chloorbenzenen.

In aquatische organismen neemt de bioconcentratie toe met het aantal chlooratomen aan de benzeenring. BCF's (bioconcentratiefactoren = concentratie in het organisme/concentratie in water) zijn gerapporteerd van 12 voor MCB tot meer dan 100.000 voor HCB. Over accumulatie in terrestrische organismen is weinig bekend. Gezien het lipofiele karakter van de hogere chloorbenzenen zou biomagnificatie een probleem kunnen zijn in zowel aquatische als terrestrische organismen. Voor aquatische organismen zijn geen gegevens bekend, die voor terrestrische organismen zijn te beperkt om een uitspraak te doen.

3.6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In de bodem speelt vervluchtiging uitsluitend in de toplaag een belangrijke rol in de verwijdering van chloorbenzenen uit de bodem. Chloorbenzenen adsorberen sterk aan de bodem. MCB passeert een bodem met 1% organische stof 10 maal langzamer dan water, HCB 1000 maal. Hierdoor vormen ze waarschijnlijk geen probleem voor het diepe grondwater. De aerobe afbraak neemt af en de anaerobe afbraak toe met het aantal chloorsubstituenten. De biotische halfwaardetijd van 1,4-DCB bedraagt weken tot maanden en die van HCB 1-6 jaar.

De verwijderingssnelheid uit water wordt voor de lager gechloreerde benzenen in gelijke mate bepaald door vervluchtiging en fotochemische omzetting. Voor de hoger gechloreerde benzenen is vervluchtiging het belangrijkste verwijderingsproces. De overall-halfwaardetijden nemen toe van gemiddeld twee dagen voor MCB tot 16 dagen voor HCB.

Adsorptie aan zwevende deeltjes en transport naar het sediment neemt toe naarmate de chloreringsgraad hoger is.

Voor abiotische verwijdering uit water zijn de geschatte halfwaardetijden voor de lager gechloreerde chloorbenzenen enkele dagen en voor de hoger

gechloreerde chloorbenzenen enkele tientallen dagen. De biotische afbraak speelt in water een ondergeschikte rol, waarbij, net als in de bodem, de aerobe afbraak afneemt met het aantal chloorsubstituenten en de anaerobe afbraak toeneemt. In deze laatste situatie kunnen de gevormde lager gechloreerde benzenen met het inzijgende water naar diepere grondlagen worden getransporteerd.

In de atmosfeer komen chloorbenzenen over het algemeen in de gasvormige toestand voor. Voor de verwijdering uit de lucht zijn vier processen van belang, droge- en natte depositie, OH-radicaalreacties en fotolyse.

Droge depositie, met een verblijftijd van 3 maanden tot meer dan 2 jaar, levert een grotere bijdrage aan verwijdering uit de lucht dan natte depositie, waarvoor de verblijftijd tussen de 7 maanden en 20 jaar ligt.

Atmosferische omzetting vindt plaats door reactie met OH-radicalen en door fotolyse. De verwijderingssnelheid door OH-radicaalreacties ligt tussen 1 week en 2 jaar. Onder optimale omstandigheden (s'middags, onbewolkte hemel) is de minimale verblijftijd tengevolge van fotolyse 4 maanden.

De overall-verblijftijd van chloorbenzenen in de atmosfeer ligt naar schatting tussen 1 week en 1 jaar.

Voor de minst-reactieve chloorbenzenen is mogelijk sprake van een gering transport naar de stratosfeer. De bijdrage aan de stratosferische Cl-concentratie zal echter klein zijn ten opzichte van de bijdrage van andere chloorhoudende verbindingen (met name CFK's). Chloorbenzenen spelen geen rol van betekenis in de stratosferische chemie.

4. CONCENTRATIES, FLUXEN EN BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

4.1. MEETMETHODEN

In de literatuur wordt een groot aantal analysemethoden beschreven voor de bepaling van chloorbenzenen. De meeste methoden zijn opgezet voor een select aantal chloorbenzeen-congeneren. Een samenvatting van deze analysemethoden is weergegeven in tabel 4.1. Hierbij is een overzicht gegeven van gebruikte technieken voor monstervoorbehandeling, zuivering en analyse met bijbehorende specificatie van de uitgangshoeveelheden en detectiegrenzen voor de onderzochte chloorbenzenen. Tevens is op basis van de benodigde analysetijd, reagentia en instrumentcapaciteit een kostenraming aangegeven per analyse.

De meest gebruikte monsterbehandelingsmethode voor de vluchtige chloorbenzenen, (mono-tri), is de purge and trap-techniek. Strottmeister et al. (1988) introduceerden de micro-extractiemethode waarbij naast de vluchtige ook de minder vluchtige chloorbenzenen (tetra-hexa) konden worden bepaald. Als extractiemiddel wordt meestal gebruik gemaakt van hexaan (Wammes et al., 1986) of pentaan (Strottmeister et al., 1988).

Voor de analyse wordt in het algemeen gaschromatografie (GC) met vlam-ionisatiedetectie (FID; Yao en Zlatkis, 1987) of electroncaptieve detectie (ECD; Wammes et al., 1986) toegepast. Een gecombineerde FID/ECD-methode is beschreven door Termonia en Alaerts (1985). Analyse met behulp van gaschromatografie/massaspectrometrie (GC/MS) wordt weinig toegepast, aangezien deze als bewerkelijk wordt ervaren en speciale apparatuur vereist (Fast et al., 1987; Cui et al., 1986). GC/MS wordt echter wel toegepast in geval dat bevestiging gewenst is.

4.1.1. Grond

Greve et al. (1989) beschreven een methode voor HCB in grond, waarbij de grond eerst werd geëxtraheerd met aceton. Na toevoeging van water aan het geconcentreerde aceton-extract werd het mengsel geëxtraheerd met hexaan. Hierna werd het extract zonder zuivering geanalyseerd met behulp van GC met ECD en vond confirmatie plaats met behulp van GC/MS.

Voor de vluchtige chloorbenzenen werd door Fast et al. (1987) een gas-extractie met stikstof van een suspensie van grond en water toegepast. De

geëxtraheerde chloorbenzenen werden geconcentreerd op een tenaxkolom en geanalyseerd met behulp van een GC/MS met desorptie-eenheid.

4.1.2. Water

De vluchtige chloorbenzenen worden eerst geconcentreerd (purge and trap) op een tenax- (Vandegrift, 1988) of grafiëfluoridekolom (Yao en Zlatkis, 1987) en in een speciale desorptie-eenheid op de gaschromatograaf gedesorbeerd met helium. De fluorgrafiëtkolom heeft voor chloorbenzenen een hogere belaadbaarheid dan de tenaxkolom (Yao en Zlatkis, 1987). De desorptie op een fluorgrafiëtkolom gebeurt bij een hogere temperatuur (300°C) dan bij een tenaxkolom (180°C).

Het niet-vluchtige hexachloorbenzeen kan worden geïsoleerd door het watermonster met hexaan of pentaan te extraheren. De matig vluchtige chloorbenzenen (tri-penta) kunnen worden geïsoleerd met de micro-extractiemethode (1:1 water:water extraheren met 1 ml pentaan) en zonder concentrering geanalyseerd met behulp van GC met FID (Strothmeister et al., 1988).

4.1.3. Lucht

Voor de analyse van chloorbenzenen in lucht wordt in alle gevallen de purge and trap-techniek toegepast. Hierbij wordt grafiëfluoride, florisisil, tenax of actieve kool als adsorbens gebruikt. Chang et al. (1985) gebruikten geactiveerd florisisil als adsorbens en de chloorbenzenen werden door een soxhlet-extractie met een dichloormethaan/pentaan-mengsel uit het adsorbens geëxtraheerd. Vervolgens werd het extract gefractioneerd over een florisisil-kolom, gedesactiveerd met 1,25% water en op een GC met FID geanalyseerd. Fast et al. (1987) gebruikten actieve kool als adsorbens en elueerden de chloorbenzenen van de kolom met 1 ml koolstofdisulfide. Yao en Zlatkis (1987) gebruikten net als voor de watermonsters grafiëfluoride als adsorbens. Termonia en Alaerts (1985) gebruikten een overeenkomstige methode, echter met tenax als adsorbens.

Tabel 4.1: Analysemethoden en -detectiegrenzen voor chloorbenzenen in bodem, water en lucht en de geschatte kosten (per analyse in guldens, prijspeil 1988)

Monsterbehandeling	Zuivering/ desorptie	Detectie- methode	Monster- grootte	Congeneren	Detectie- grenzen	Ref.	Kosten- schatting
Grond							
purge and trap adsorbens: tenax purge gas: stikstof		GC-MS	2 g	MCB, DCB en TCB		1	500
extractie met aceton partitie met hexaan		GC-ECD	25 g	HCB	0,5 µg/kg	2	400
Water							
purge and trap adsorbens: grafiëetfluoride purge gas: helium	desorptie met helium bij 300 °C	GC-FID	5 ml	MCB en DCB	0,1 mg/l MCB 0,5 mg/l DCB	3	150
purge and trap adsorbens: tenax purge gas: helium (15 min)	desorptie met helium bij 180 °C	GC-FID met 50 ml cryotrap		DCB	2 µg/l DCB	4	200
extractie met pentaan		GC-FID	1 l	alle CB	0,3-0,5 µg/l	5	200
hexaan extract	chromatografie over zuur/base kolom AgNO ₃ /Al ₂ O ₃ kolom	GC-MS		DCB, TCB, TeCB, PeCB en HCB		6	
hexaan extractie	5% Al ₂ O ₃	GC-ECD	0,5 l	HCB	0,01 µg/l	7	300
Lucht							
purge and trap adsorbens: grafiëet- fluoride	desorptie met helium bij 300 °C	GC-FID	3 l	MCB		3	150
trapping op florisil kolom desorptie: dichloormethaan/pentaan	fractionering over 1,25% florisil	GC-FID		PeCB en HCB		8	350
purge and trap adsorbens: tenax	desorptie met waterstof bij 200 °C	GC-FID/ECD		MCB, DCB en TCB		9	200
trapping op geactiveerd kool	desorptie met met koolstof- disulfide	GC-FID	1000 l	MCB, DCB en TCB	0,8 µg	1	200
1 Kliest en Van de Wiel (1987)	4 Vandegrift (1988)			7 Wammes et al. (1985)			
2 Greve et al. (1989)	5 Strottmeister et al. (1988)			8 Chang et al. (1985)			
3 Yao en Zlatkis (1987)	6 Cuiu et al. (1986)			9 Termonia en Alaerts (1985)			

4.2. ACHTERGRONDCONCENTRATIES

Door Turkstra (1988) is geponeerd dat alle gehalogeneerde organische microverontreinigingen alleen door de mens worden geproduceerd. In de literatuur werden met betrekking tot natuurlijke bronnen en achtergrondconcentraties geen gegevens aangetroffen.

4.3. VOORKOMEN IN BODEM EN GRONDWATER

4.3.1. Voorkomen in de bodem

Smelt (1976) meldt het voorkomen van residuen van HCB op percelen waar in het verleden behandelingen met HCB-bevattende formuleringen van bestrijdingsmiddelen zijn uitgevoerd. Voor 22 veldmonsters werd een mediaanwaarde van $90 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ grond gevonden en voor 10 kasgronden een mediaanwaarde van $160 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ grond. Volgens Smelt zijn deze concentratieniveaus vrijwel alle ontstaan door meerdere grondbehandelingen in het verleden met quitozeen (pentachloornitrobenzeen)-formuleringen.

Door Edelman (1984) zijn 96 grondmonsters uit de bovengrond (0-10 cm) van 38 natuurterreinen geanalyseerd op HCB. Hiervan lagen 74 monsters beneden de detectiegrens van $1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ grond, 20 monsters hadden een gehalte van $1-10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 1 monster bevatte $40-50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ en 1 monster $70-80 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. De twee hoogste gehalten waren beide afkomstig van de Geerpolder, welke bestaat uit een venige kleigrond. Volgens Edelman zijn de hoge gehalten mogelijk een gevolg van het verwaaien van pesticiden.

Recent is een start gemaakt met het Meetprogramma Bodemkwaliteit. Hiertoe werd op 40 lokaties de bovengrond bemonsterd op twee diepten beneden het maaiveld (0-10 cm en 10-30 cm m.v.). De lokaties behoorden tot 10 verschillende combinaties van bodemgebruik/grondsoort, waarbij elke combinatie op 4 lokaties in Nederland is bemonsterd. Per bemonsteringslokatie zijn per diepte in viervoud monsters genomen. De monsters zijn geanalyseerd op HCB, met een detectiegrens van $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Tabel 4.2. geeft de resultaten weer na statistische bewerking (De Kwaadsteniet, 1989).

Tabel 4.2: 95% Betrouwbaarheidsintervallen voor het gemiddelde HCB-gehalte ($\mu\text{g/kg}$) voor 10 verschillende combinaties van bodemgebruik/bodemsamenstelling op verschillende diepten (detectielimiet: 0,5 $\mu\text{g/kg}$)

Bodemgebruik/-samenstelling	Diepte (-m.v.)	
	0-10 cm	10-30 cm
Grasland/leemarme veldpodzol	0,1-20	0,1-17
Grasland/enkeerdgrond	0,2- 6	0,2-10
grasland/(koop)veengrond	0,5- 4	0,3- 2
bouwland/kalkrijke zware zwavel - lichte kleigrond	0,4- 2	0,3- 2
bouwland/leemarme veldpodzol	0,2-34	0,2- 6
bouwland/enkeerdgrond	0,8-29	0,2-12
boomgaard/kalkrijke zware zwavel - lichte kleigrond	< 0,5	< 0,5
boomgaard/enkeerdgrond	0,2- 6	0,2- 8
bos/leemarme veldpodzol	< 0,5	< 0,5
bos/leemarme vlakvaaggrond	< 0,5	< 0,5

4.3.2. Voorkomen in grondwater

Niet gepubliceerd onderzoek van het RIVM-meetnet Grondwaterkwaliteit gaf het volgende resultaat (Peeters, 1989). In het najaar van 1986 zijn 38 meetnetputten bemonsterd op een diepte van 10 m -m.v. en is geanalyseerd op mono-, di- en trichloorbenzenen. In drie putten werden concentraties boven de detectiegrens gevonden (tabel 4.3.).

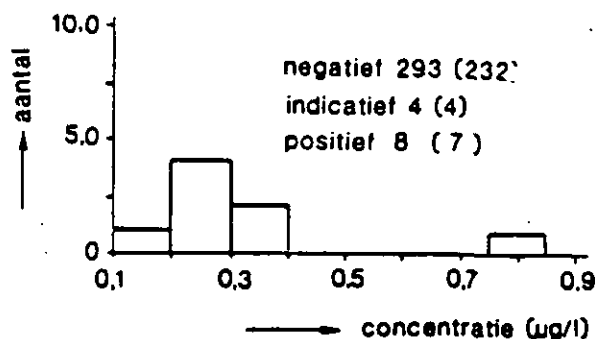
Tabel 4.3: Waarnemingen van chloorbenzenen in meetnetputten van het RIVM-meetnet Grondwaterkwaliteit, bemonsterd in najaar 1986, waar één of meer chloorbenzenen boven de detectiegrens voorkwamen

Verbinding	Concentratie ($\mu\text{g/l}$) op lokaties met positieve waarnemingen		
	Esch en Weel	Hansweert	Sluiskil
MCB	<0,5	<0,5	<0,5
1,2-DCB	0,3	0,3	0,2
1,3-DCB	0,3	<0,1	<0,1
1,4-DCB	0,3	<0,1	<0,1
1,2,3-TCB	<0,1	<0,1	<0,1
1,2,4-TCB	0,1	<0,1	<0,1
1,3,5-TCB	<0,1	<0,1	<0,1

In het najaar van 1987 is de bemonstering herhaald maar nu in 114 meetnetputten met monsterdiepten variërend van 10-30 m-m.v. De detectiegrenzen voor de TCB's waren toen de helft lager en voor de DCB's een factor 5

hoger. De onderzochte chloorbenzenen lagen in alle monsters beneden de detectiegrens.

Door KIWA (Veenendaal et al., 1986) is het ruwe grondwater bij alle grondwaterpompstations in Nederland, inclusief die met geïnfiltreerd oppervlaktewater, bemonsterd en geanalyseerd op DCB's (periode sept. 1983 - juni 1985). In het histogram van figuur 4.1. zijn die waarnemingen opgenomen, waarin isomeren van DCB zijn aangetoond in concentraties gelijk aan of groter dan $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (positieve waarnemingen).



Figuur 4.1. Histogram voor dichloorbenzeen-isomeren in grondwater (Veenendaal et al., 1986) Indicatieve waarnemingen zijn die welke zijn aangetoond met een concentratie kleiner dan $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Tussen haakjes staat het aantal pompstations vermeld.

De positieve waarnemingen door KIWA en in het Meetnet Grondwaterkwaliteit betreffen in alle gevallen oevergrondwater, afkomstig van geïnfiltreerd rivierwater.

4.4. VOORKOMEN IN WATER EN WATERBODEM

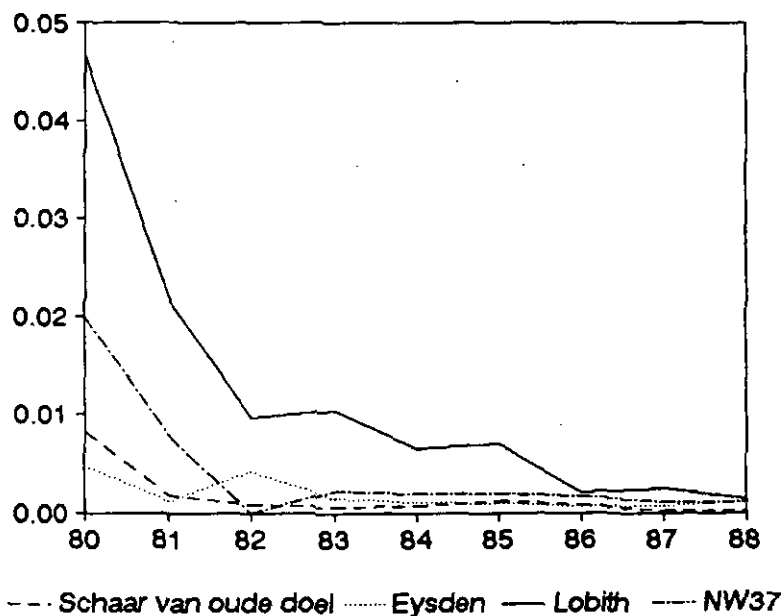
4.4.1. Rijkswateren

Door Rijkswaterstaat worden op verschillende plaatsen (Rijn: Lobith, Maas: Eysden, Westerschelde: Schaar van Ouden Doel, Noordzeekanaal: KM 2, Nieuwe Waterweg: NW 37) concentraties gemeten van alle chloorbenzenen met uitzondering van MCB en PeCB. In tabel 4.4. zijn voor de verschillende DCB's, TCB's en TeCB's en voor PeCB en HCB de gedurende de jaren '80-'88 gemeten maximale en jaargemiddelde concentraties weergegeven.

Tabel 4.4. Overzicht van het voorkomen van chloorbenzenen in Nederlandse oppervlaktewateren. Weergegeven zijn de maximale en de jaar-gemiddelde waarden ($\mu\text{g/l}$)

	Rijn		Maas		Wester- schelde		Noordzee- kanaal		Nieuwe Waterweg	
	max.	gem.	max.	gem.	max.	gem.	max.	gem.	max.	gem.
<u>1,2-dichloorbenzeen</u>										
1986	0,20	0,05	1,10	0,11	0,20	0,08	<0,10	<0,01	0,30	0,08
1987	<0,10	<0,01	<0,10	<0,01	<0,10	<0,01	0,20	0,02	<0,10	<0,01
1988	0,60	0,12	<0,10	<0,01	<0,10	<0,01	<0,10	<0,01	<0,10	<0,01
<u>1,3-dichloorbenzeen</u>										
1986	0,10	0,01	0,80	0,07	0,60	0,18	0,80	0,27	0,40	0,08
1987	<0,10	<0,01	<0,10	0,00	0,60	0,11	3,30	0,35	<0,10	<0,01
1988	0,30	0,06	0,01	<0,001	<0,10	<0,01	0,10	0,02	<0,10	<0,01
<u>1,4-dichloorbenzeen</u>										
1986	0,10	0,03	0,20	0,03	0,10	0,03	0,10	0,03	0,40	0,08
1987	<0,10	0,02	<0,10	<0,01	0,10	0,01	0,10	0,01	<0,10	<0,01
1988	0,60	0,12	0,10	0,02	0,10	0,02	<0,10	<0,01	<0,10	<0,01
<u>1,2,3-, 1,2,4- en 1,3,5-trichloorbenzeen</u>										
1982	0,20	0,052							0,09	0,038
1983	0,10	0,060	0,06	0,008	0,40	0,119			0,09	0,035
1984	0,13	0,032								
1985	0,04	0,027	0,01	0,001	0,62	0,142			0,05	0,022
1986	0,04	0,021	0,02	0,006	0,13	0,036			0,04	0,015
1987	0,06	0,024	0,02	0,005	0,10	0,037			0,03	0,013
1988	0,03	0,018	0,01	0,002	0,09	0,044			0,01	0,003
<u>1,2,3,4-, 1,2,3,5- en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen</u>										
1986	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001			0,02	0,002
1987	0,01	0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001			<0,01	<0,001
1988	0,01	0,002	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001			<0,01	<0,001
<u>pentachloorbenzeen</u>										
1987	0,005	0,002	<0,001		<0,001		<0,001		),001	0,001
1988	0,004	0,002	<0,001		<0,001		<0,001		),001	0,001
<u>hexachloorbenzeen</u>										
1982	0,04	0,010	0,05	0,004	0,01	0,001	0,01	0,002	<0,01	<0,001
1983	0,05	0,010	0,01	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	0,002
1984	0,03	0,007	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	0,002
1985	0,04	0,007	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,0001	0,003	0,002
1986	0,01	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0001	0,004	0,002
1987	0,02	0,002	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0001	0,005	0,001
1988	0,01	0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0001	0,003	0,001

Opgemerkt dient te worden dat bij de TeCB's op alle monsterpunten ook de concentratie 1,2,4,5-TeCB als afzonderlijke parameter is gemeten; de concentraties bleken in alle gevallen onder de detectiegrens ($0,001 \mu\text{g.l}^{-1}$) te liggen. In figuur 4.2. zijn de gemeten HCB-concentraties gedurende de jaren 1980-1988 weergegeven.



Figuur 4.2. Jaargemiddelde gehalten van hexachloorbenzeen in Nederlandse rijkswateren ($\mu\text{g/l}$)

Uit voorgaande tabel en de figuur blijkt duidelijk de stabilisatie die is opgetreden van de gemeten jaargemiddelde gehalten. De gehalten van de afzonderlijke DCB's en de gesommeerde gehalten van de TCB's blijken zich te stabiliseren op een niveau van $0,02-0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$. De gesommeerde TeCB-gehalten en de PeCB- en HCB-gehalten zijn momenteel dermate laag dat slechts in een incidenteel geval concentraties hoger zijn dan de detectiegrens ($0,001 \mu\text{g.l}^{-1}$). Verder worden vanaf de jaren '70 door de samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven (RIWA, 1988) incidenteel chloorbenzeen-concentraties gemeten in de Maas (Keizersveer, Heusden), Lek (Hagestein) en IJsselmeer (Andijk). Op elk van deze lokaties werden tussen 1983 en 1988 jaargemiddelde MCB, DCB en TCB-gehalten gemeten op het niveau van de detectiegrens ($0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$). Ook de gemiddelde HCB-concentraties

lagen beneden de detectiegrens ($0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$ en zelfs $0,0005 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor de lokatie Hagestein in 1988).

Voor wat betreft de Nederlandse kustwateren zijn concentraties van de verschillende DCB's en TCB's gemeten door Van de Meent et al. (1985). De concentraties bleken in de $0,001 \mu\text{g.l}^{-1}$ -range te liggen, met frequent waarden gelijk aan die van de gebruikte blanco's, dan wel lager dan de detectiegrens. Geconcludeerd kon worden dat:

- de concentraties geleidelijk afnemen in Noordwaartse richting;
- de concentraties vrij snel afnemen in zeewaartse richting;
- de gemeten concentraties het resultaat zijn van enerzijds menging van relatief schoon water afkomstig uit de Atlantische Oceaan met vervuild Rijnwater en anderzijds lucht-zeewater uitwisseling via verdamping en droge dan wel natte depositieprocessen.

4.4.2. Niet-Rijkswateren

In 1986 zijn door DBW/RIZA concentraties van HCB in Niet-Rijkswateren bepaald. Bij 23 waarnemingen bedroeg de gemiddeld gemeten concentratie $0,001 \mu\text{g.l}^{-1}$ en de maximale concentratie $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$. Gegevens betreffende concentraties van de overige chloorbenzenen in Niet-Rijkswateren werden niet in de literatuur aangetroffen. Gezien de vrij geringe emissies naar het oppervlaktewater (zie hoofdstuk 2), met uitzondering van het relatief vluchtige 1,4-DCB, kan worden verwacht dat de verschillende chloorbenzenen eveneens in relatief lage concentraties zullen voorkomen.

4.4.3. Waterbodem

Gegevens betreffende het voorkomen van chloorbenzenen in de waterbodem hebben voornamelijk betrekking op HCB, het chloorbenzeen-congeneer waarvan op grond van de K_{ow} verwacht mag worden dat het in de hoogste concentraties in waterbodems zal voorkomen. Door Turkstra (1988) is een notitie opgesteld waarin de problematiek van de waterbodems aan de orde wordt gesteld. De mediaanwaarde van de gemeten gehalten HCB blijkt in de Rijn, de Maas en de Hollandse IJssel rond de $30 \mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s. te liggen. Lokaal zijn hoge gehalten aangetroffen in Rotterdam, Chemiehaven ($560 \mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s.; 1981) en Geulhaven ($300 \mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s.; 1981), in Delfzijl, Zeehavenkanaal ($3960 \mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s.; 1982) en in het Ketelmeer ($100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s.; 1983). Lagere gehalten werden aangetroffen in het IJsselmeer en de randmeren (< 10

$\mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s.; 1983-1986). In het Zeehavenkanaal worden bovendien hoge PeCB-gehalten aangetroffen (pers.med., RIZA).

De Projectgroep Inventarisatie Onderwaterbodems (1987) heeft een inventarisatie gemaakt van de kwaliteit van de waterbodems in de provincie Noord-Brabant. Het totaal aantal meetpunten was 106; in de meeste gevallen (78) bleken de gehalten lager te liggen dan $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s., 21 maal werd een gehalte gevonden lager dan $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s. Slechts in 6 gevallen werden reële gehalten bepaald. Deze bleken te variëren tussen 1 en $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ d.s. Samenvattend kan worden gesteld dat de HCB-concentraties in de waterbodems van de grote rivieren momenteel rond de $30 \mu\text{g}$ per kg droge stof liggen. In lokale verontreinigingsgevallen kunnen echter aanzienlijk hogere concentraties worden aangetroffen. Voor wat betreft de te verwachten HCB-concentraties in waterbodems geldt dat deze zich langzaam zullen aanpassen aan de in par. 4.4.1. aangegeven stabilisatie van de HCB-concentraties in Nederlandse oppervlaktewateren op een niveau van ca. $0,001 \mu\text{g.l}^{-1}$. Op basis van relaties tussen de octanol/water- en de organisch koolstof/water-partitiecoëfficiënt kan worden berekend dat de HCB-concentraties in de waterbodem uiteindelijk een niveau van 4-5 μg per kg droge stof zullen bereiken. Deze aanpassing verloopt langzaam; in de orde van grootte van 10-15 jaar (Japenga et al., 1987).

4.5. VOORKOMEN IN LUCHT

4.5.1. Binnenlucht

Concentraties in de werkomgeving

Gegevens met betrekking tot chloorbenzenen in de werkomgeving in Nederland zijn alleen bekend voor de buitenlucht.

Concentraties buiten de werkomgeving

De chloorbenzeenconcentraties in de binnenlucht zullen over het algemeen vergelijkbaar zijn met de concentraties in de buitenlucht, tenzij in het binnenmilieu producten/materialen aanwezig zijn waaruit chloorbenzenen vrijkomen. In tabel 4.5. staan een aantal producten/materialen waaruit chloorbenzenen kunnen vrijkomen (zie hfdst. 2).

Tabel 4.5. Toepassingen van dichloorbenzenen (Arbeidsinspectie, 1986; De Bruin, 1986; Sax et al., 1981; Morita, 1977; Starkenburg en Van Luin, 1985; WHO, 1980)

Verbinding	Toepassing
1,4-DCB	bestrijdingsmiddel, ook voor huishoudelijk gebruik in zogenaamde 'motteballen' (afnemend), in luchtverfrissers, in wc-blokjes en in honden- en kattenrepellents
1,2,4-TCB	herbicide, insecticide (termieten)
1,2,4,5-TeCB	impregneermiddel ter verhoging van de vochtbestendigheid, impregneermiddel voor elektrische isolatie en verstevigen van verpakkingsmateriaal
PeCB	fungicide, vlamvertrager
HCB	additief in rubberprodukten, fungicide in de landbouw (graanopslag) en houtverduurzaming

Een verhoging ten opzichte van de buitenlucht kan bijvoorbeeld veroorzaakt worden door verdamping van 1,4-DCB uit zogenaamde "lucht-verfrissers". Concentraties die door deze toepassing met name in toiletten kunnen ontstaan zijn vrijwel onbekend. Een meting in het toilet van een woning in Japan (Morita en Ohi, 1975) leverde een concentratie van $315 \mu\text{g.m}^{-3}$ op. Modelberekeningen geven aan dat bij een jaargebruik van 10 toiletblokjes, die 100% DCB bevatten, jaargemiddelde concentraties 1,4-DCB van 100 tot $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$ in het toilet te verwachten zijn en $2-80 \mu\text{g.m}^{-3}$ in de woonkamer. In tabel 4.6. staan de resultaten van een aantal onderzoeken naar het voorkomen van 1,4-DCB in de binnenlucht samengevat (Dongen et al., 1989).

Tabel 4.6. Gemeten concentraties 1,4-dichloorbenzeen ($\mu\text{g/m}^3$) in woningen (Dongen et al., 1989)

Land	Aantal woningen	Plaats/tijd	Conc.	Spreiding	Percentielen				Middelings-tijd	Ref.
					P50	P90	P95	P98		
NL (Ede)	134	woonkamer, winter	7,2	<0,6- 140	1,8	14	25	50	1 week	1
(R'dam)	89	woonkamer		<0,6- 299					1 week	2
(Ede)	96	woonkamer		<0,6- 240					1 week	2
BRD	500	woonkamer	22	<0,1-1270	4,7	17	33	110	2 weken	3
USA	347	pers. gebonden, 's nachts			5	70	150		12 uur	4,5
Italie	15		62	<5 - 230					4-7 dagen	6

1 Lebre et al. (1984, 1986) 3 Krause et al. (1987) 5 Wallace en Pellizzari (1987)
 2 Lebre et al. (1986) 4 Hartwell en Pellizzari (1987) 6 Debartoli et al. (1987)

4.5.2. Buitenlucht

Concentraties in de werkomgeving

Bij werkzaamheden tijdens de sanering van de Volgermeerpolder bleken in de buitenlucht de concentraties van TeCB's tot ruim $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ op te lopen (tabel 4.7.; Heida, 1986).

Tabel 4.7. Concentratie van chloorbenzenen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in de lucht tijdens schoonmaakwerkzaamheden in de Volgermeerpolder

Omstandigheden	1,2,4-TCB	1,2,3,4-TeCB	1,2,(3/4),5-TeCB	PeCB
Achtergrondconcentratie	0,00004-0,0001	0,00002-0,0001	0,00001-0,0001	0,00002-0,00098
Tijdens werkzaamheden	0,00014-0,033	0,00014-0,106	0,00017-0,081	0,00013-0,024

Concentraties buiten de werkomgeving

Landelijk/regionaal

Gegevens over concentratieniveaus in de buitenlucht in Nederland zijn slechts spaarzaam bekend. Metingen in de VS en Noorwegen (Pacyna en Oehme, 1988) geven voor HCB-achtergrondconcentraties van 0,0001 tot $0,0006 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Metingen uitgevoerd in 1982/83 op een 5-tal stations verspreid over Nederland geven een vergelijkbaar beeld van HCB-concentraties te zien (zie tabel 4.8.). DCB-niveau's blijken verhoogd in de buurt van stedelijk/industrieel belaste gebieden zoals Vlaardingen. Op grond van de emissies (zie hoofdstuk 2) kan het verhoogd voorkomen van 1,2-DCB niet verklaard worden. In Hamburg (zie tabel 4.9.) komen 1,2- en 1,3-DCB ook in verhoogde concentraties voor, in dezelfde orde van grootte als 1,4-DCB, zonder dat er een emissiebron bekend is.

Tabel 4.8. Concentraties ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) van een aantal chloorbenzenen op een 5-tal lokaties in Nederland (periode oktober 1982 - oktober 1983; Thijsse en Huygen, 1985)

Verbinding	Witteveen	Rekken	Biest-Houtakker	Bilthoven	Vlaardingen
1,2-DCB	0,002	0,003	0,005	0,004	0,013
1,3-DCB	0,0011	0,003	0,002	0,003	0,009
1,4-DCB	0,016	0,017	0,028	0,036	0,110
HCB	0,0005			0,004	0,003

Stedelijk/lokaal

In Hamburg werden in 1986/1987 (Bruckmann et al., 1988a) op 12 lokaties 25 dagmonsters genomen (tabel 4.9.). Opvallend is dat op 1 lokatie, waar tot voor 3 jaar een pesticidefabriek in werking was, nog steeds sterk verhoogde chloorbenzeenconcentraties in de lucht (op ca. 1,5 m hoogte) werden gemeten.

Tabel 4.9. Concentraties van chloorbenzenen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in de buitenlucht van steden (Hamburg; Bruckman et al., 1988a)

Verbinding	Stad	Verontreinigend terrein
1,2-DCB	0,070	0,100
1,3-DCB	0,060	0,100
1,4-DCB	0,130	0,200
1,2,3-TCB	0,0013	0,046
1,2,4-TCB	0,0028	0,170
1,3,5-TCB	0,0002	0,009
1,2,3,4-TCB	0,0006	0,028
1,2,(3/4),5-TeCB	0,0008	0,021
PeCB	0,0005	0,005
HCB	0,0006	0,0006

Rondom puntbronnen

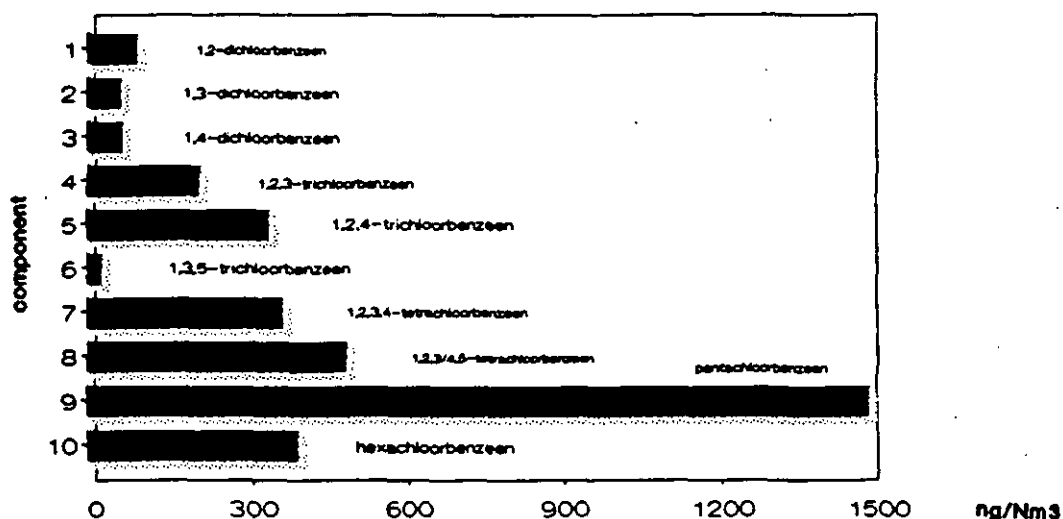
Metingen rondom puntbronnen in Nederland zijn niet bekend. Chloorbenzenen kunnen ondermeer verwacht worden rondom RWZI's en vuilverbrandingsinstallaties. Voor een industriële RWZI, die jaarlijks ca. 1,3 ton MCB en 1 ton 1,3,5-TCB emitteert, zijn modelberekeningen uitgevoerd (tabel 4.10.; Eerens, 1990). De jaargemiddelde concentratie van MCB kan op een afstand van 500 meter ca. $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ bedragen en de uurwaarden (99-percentiel) kunnen hierbij oplopen tot ca. $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tabel 4.10. Berekende concentraties MCB en 1,3,5-DCB ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$) nabij een industriële RWZI (Eerens, 1990)

Verbinding	<u>Jaargemiddelde concentratie</u>		<u>99-Percentiel (1-uurwaarden)</u>	
	100 m	500 m	100 m	500 m
MCB	2,1 (1,1-3,0)	0,27 (0,1-0,4)	27 (16-38)	3,8 (2,7-4,9)
1,3,5-TCB	1,4 (0,6-2,2)	0,19 (0,08-0,3)	20 (10-30)	2,7 (2-3,5)

De verhouding tussen de verschillende chloorbenzenen, afkomstig van vuilverbrandingsinstallaties, blijkt vrij konstant te zijn. Zoals uit figuur 4.3 valt af te lezen worden vooral de hooggechloreerde

chloorbenzenen gevormd (Ballschmiter et al., 1988). Op grond van emissiemetingen van HCB bij drie afvalverbrandingsinstallaties in Nederland en de verhouding met PeCB (figuur 4.3.) is met behulp van modelberekeningen (Jaarsveld en Onderdelinden, 1989) geschat dat de jaargemiddelde concentratieverhoging van het meest voorkomende chloorbenzeen (PeCB), niet meer dan $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ zal bedragen. Afhankelijk van de meteorologische situatie kunnen maximale uurwaarden optreden die een factor 10-20 hoger liggen (maximaal $10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).



Figuur 4.3. Chloorbenzeenconcentraties in rookgas van een vuilverbrandingsinstallatie

Regenwater/depositie

Gegevens over de gehalten in regenwater in Nederland zijn alleen voor HCB bekend. De gemeten concentratie ligt vrijwel altijd onder de detectielimiet van $0,01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Uit gegevens uit het buitenland (tabel 4.11.) blijkt dat de concentratie in regenwater zelden meer dan $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ bedraagt.

Tabel 4.11 Concentraties chloorbenzenen in regenwater ($\mu\text{g/l}$; Czuczwa et al., 1988; Bruckmann et al., 1988b; Ligocki et al., 1985)

Verbinding	Hamburg, 1987		Zwitserland, 1985/86		VS, Portland, 1984	
	gem.	max.	gem.	max.	gem.	max.
1,2-DCB	0,01	0,03	0,04	0,11	0,0003	0,0006
1,3-DCB	0,01	0,06				
1,4-DCB	0,01	0,03			0,0048	0,007
1,2,3-TCB	<0,002	0,005				
1,2,4-TCB	<0,002	0,003			0,0003	0,0005
1,3,5-TCB	<0,002	0,002				
1,2,3,4-TeCB	<0,002	0,003				
1,2,3/4,5-TeCB	<0,002	0,003				
PeCB	<0,002	<0,002				
HCB	<0,002	<0,002				

4.6. VOORKOMEN IN VOEDING EN DRINKWATER

4.6.1. Voeding

In voeding is alleen onderzoek verricht naar HCB. In 1976 en 1978 (Greve en Van Hulst, 1977, 1978) werd in een onderzoek van duplicaat-24-uursvoedingen voor de dagelijkse blootstelling mediaan 1 μg gevonden en maximaal respectievelijk 12 en 3 μg . In oktober 1984 en maart 1985 heeft het RIVM (1987) twee series duplicaat-24-uursvoedingen onderzocht op HCB. De hoogste gevonden inname was ≤ 1 μg per persoon per dag.

In de perioden 1976-1978 (De Vos et al., 1984) en 1984-1986 (De Vos et al., 1987) werden door CIVO-TNO "total diet" studies uitgevoerd. Hierbij werd het HCB-gehalte bepaald in voedselgroepen die tezamen de totale dagvoeding van mannelijke 18-jarigen vormen. De inname bedroeg voor beide perioden respectievelijk 1 en 0,27 μg per persoon per dag. De hoogste concentraties werden aangetroffen in voedsel van dierlijke oorsprong. De gevonden inname stemt overeen met recente buitenlandse studies.

Uit zowel het RIVM- als het CIVO-TNO-onderzoek blijkt dat het gehalte aan HCB de laatste jaren daalt.

4.6.2. Drinkwater

Chloorbenzenen zijn bij twee drinkwaterbedrijven in het meetprogramma opgenomen. Deze bedrijven bereiden drinkwater uit oppervlaktewater na duininfiltratie en/of opslag in spaarbekkens (Duinwaterleiding - Gravenhage, 1987; Gemeentewaterleidingen Amsterdam, 1988, 1989). In drinkwater zijn geen concentraties aan chloorbenzenen boven de detectielimiet aangetroffen. De detectielimiet voor MCB is $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (gasstrip GC-MS) en voor de overige chloorbenzenen $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$ (extractie GC-MS). Het is niet bekend of chloorbenzenen tijdens de chloring van drinkwater worden gevormd.

In gevallen van bodemverontreiniging met chloorbenzenen is permeatie in het drinkwater via hogedruk- en lagedrukpolyetheenleidingen (HDPE, LDPE) goed mogelijk. De experimenteel bepaalde permeabiliteitscoëfficiënten zijn voor chloorbenzenen vanuit bodemwater en "bodemplucht" (droge bodems) hoger dan voor enkele andere stoffen waarvoor deze coëfficiënten zijn bepaald (Veenendaal et al., 1985). In tabel 4.12. zijn de berekende concentraties in drinkwater gegeven.

Tabel 4.12. Berekende concentraties ($\mu\text{g.l}^{-1}$) monochloorbenzeen in drinkwater na permeatie in hogedruk- en lagedrukpolyetheenleidingen (HDPE, LDPE) bij een concentratie van 1 mg per liter in het grondwater en na respectievelijk 8. uur. en twee. dagen stilstand in de leiding

	<u>Permeatie vanuit</u> <u>grondwater</u>		<u>Permeatie vanuit</u> <u>bodemplucht</u>	
	HDPE	LDPE	HDPE	LDPE
8 Uur	4,5	5,3	13	21
2 Dagen	27	32	81	128

4.7. FLOXEN IN HET MILIEU

De berekening van de fluxen in het Nederlandse milieu is uitgevoerd voor 1,4-DCB, omdat voor deze stof enerzijds de stromen door het milieu relatief groot zijn (zie tabel 2.7.) en omdat anderzijds de dagelijkse blootstelling aan deze stof de toxicologische advieswaarde het dichtst benaderd. Voor de berekening van de fluxen is gebruik gemaakt van het op het fugaciteitsmodel van Mackay (1985) gebaseerde multicompartimentale boxmodel Simplesal (Van de Meent, 1989). De fluxen zijn betrokken op een geschematiseerde weergave

van het Nederlandse milieu, waarbij de lucht boven Nederland, het oppervlaktewater en de bodem (inclusief grondwater) steeds als één ideaal gemengd systeem worden beschouwd. Dit levert uiteraard een oversimplificatie op van de werkelijkheid; de berekeningen dienen uitsluitend om een indruk te krijgen van de relatieve stofstromen in het Nederlandse milieu. De modelparameters met voor de Nederlandse situatie specifieke waarden zijn:

Totaal oppervlak	45.750	km ²	(88 % bodem, 12 % water)
Hoogte bodemkolom	15	cm	
Hoogte waterkolom	2,5	m	
Hoogte luchtkolom	800	m	
Hoogte sedimentkolom	3	cm	
Organisch koolstofgehalte sediment	5	%	
Organisch koolstofgehalte bodem	2	%	
Verblijftijd lucht	0,825	dagen	
Verblijftijd water	50	dagen	

Voor de stofspecifieke parameters en de gemiddelde 1,4-DCB-concentraties in de verschillende milieucompartimenten is gebruik gemaakt van de waarden zoals vermeld in de hoofdstukken 1-4.

-Bodem: Gebruik is gemaakt van een gemiddelde afbraaksnelheid in de bodem van $0,023 \text{ dag}^{-1}$ (par. 3.3.), verder is aangenomen dat geen emissie naar de bodem plaats vindt.

-Water: Uitgegaan is van een emissie van 5,2 ton per jaar (par. 2.2.), een 1,4-DCB-concentratie van het binnenkomende water van 20 ng.l^{-1} (par. 4.4.) en een jaargemiddelde afbraaksnelheid van $0,2 \text{ dag}^{-1}$ (par. 3.3.). Als sedimentatiesnelheid werd een waarde van 10 mm per jaar gebruikt, terwijl de resuspensiesnelheid gelijk gekozen werd aan 9,8 mm per jaar.

-Lucht: Uitgegaan is van een emissie van 261 ton per jaar (par. 2.2.), een 1,4-DCB-concentratie van de binnenstromende lucht van 24 ng.m^{-3} (par. 4.5.) en een atmosferische omzettingssnelheid van $0,02 \text{ dag}^{-1}$ (par. 3.4.).

Voor de overige parameters wordt verwezen naar Mackay (1985).

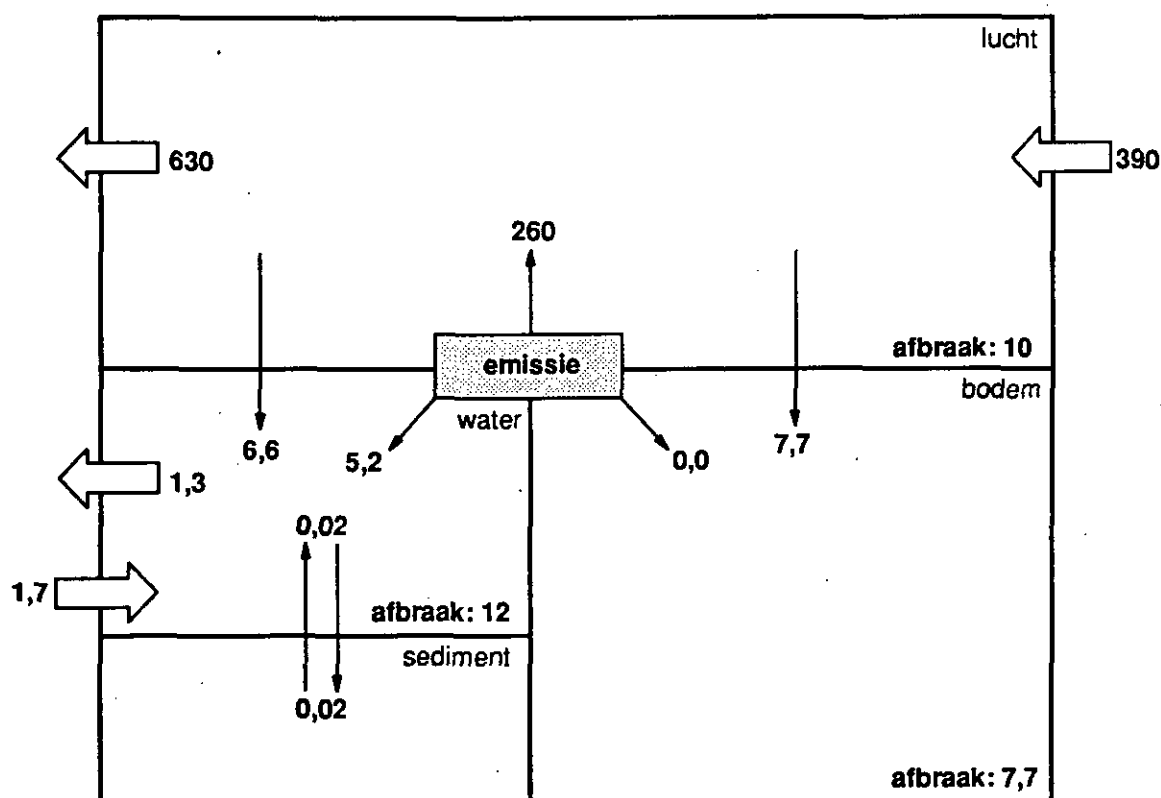
In tabel 4.13 zijn de berekende steady-state concentraties in de verschillende milieucompartimenten weergegeven. De compartimentale en intercompartimentale stofstromen zijn weergegeven in tabel 4.14. en figuur 4.4.

Tabel 4.13. Berekende steady-state concentraties van 1,4-dichloorbenzeen in de milieucompartimenten

Bodem	0,1	$\mu\text{g.kg}^{-1}$
Water	6,9	ng.l^{-1}
Sediment	0,8	$\mu\text{g.kg}^{-1}$
Gesuspendeerd materiaal	1,2	$\mu\text{g.kg}^{-1}$
Lucht	39	ng.m^{-3}

Tabel 4.14. Compartimentale en intercompartimentale stofstromen van 1,4-dichloorbenzeen (in ton per jaar)

	Lucht	Water	Bodem	Sediment
Import	389	1,7		
Export	625	1,2		
Accumulatie			0,04	
Omzetting	12	11,3	7,7	
Flux naar bodem	7,7			
Flux naar water	6,6			0,02



Figuur 4.4. Fluxen van 1,4-dichloorbenzeen in Nederland (afgeronde getallen, in ton per jaar)

Uit het voorgaande valt af te leiden dat jaarlijks de totale emissie gelijk is aan ca. 265 ton en de totale import gelijk aan ca. 390 ton, waarmee de totale jaarbelasting ca. 655 ton bedraagt. Het grootste deel hiervan wordt via het milieu geëxporteerd (96%), de rest wordt in het Nederlandse milieu afgebroken. Accumulatie is verwaarloosbaar. De berekende concentraties in de lucht, in de waterfase en de berekende sedimentconcentraties komen vrij goed overeen met de meest recente meetwaarden. Opgemerkt moet worden dat in het gebruikte model het compartiment grondwater niet is meegenomen. Gezien het feit dat 1,4-DCB in het oevergrondwater wordt aangetroffen (zie 4.3.2.) vindt er een flux naar het grondwater plaats door inzijing (zie 3.3.3.).

4.8. BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

Op basis van de concentraties in lucht, voedsel en drinkwater kan worden geschat hoe groot de dosis is die langs deze blootstellingsroutes dagelijks door de mens wordt opgenomen. Als ademdebiet is 12 m^3 per dag aangenomen, onderverdeeld in 9 m^3 binnenlucht en 3 m^3 buitenlucht. Indien er binnenshuis geen sprake is van bronnen van chloorbenzenen, wordt de concentratie in binnenlucht gelijk gesteld aan het ruraal achtergrondniveau. In tabel 4.15. zijn ruwe schattingen gegeven van de blootstellingsniveaus waaraan de mens in Nederland wordt blootgesteld. Uitgegaan wordt van volledige absorptie, zowel oraal als inhalatoir. Blootstelling aan HCB geschiedt vnl. oraal, blootstelling aan de overige chloorbenzenen vindt vermoedelijk vnl. via de inhalatoire route plaats.

In particuliere huishoudens werd in 1989 ca. 25 ton gebruikt. Uitgaande van een verbruik van 0,25 kg per jaar per huishouden en een gemiddeld aantal personen van 2,5 personen per huishouden. Van de aldus naar schatting ca. 250.000 personen, blootgesteld aan verhoogde 1,4-DCB concentraties, zijn naar schatting 50.000 tot 100.000 personen door langer verblijf binnen de woning chronisch blootgesteld (kinderen, huisvrouwen, bejaarden).

De blootstelling van organismen in ecosystemen is gecompliceerd. In aquatische systemen wordt de blootstelling voornamelijk bepaald door de concentratie in het water, in terrestrische systemen varieert het blootstellingsniveau zeer sterk afhankelijk van leefwijze, fysiologie e.d.

Tabel 4.15. Schatting van de jaargemiddelde dagelijkse opname (μg) van chloorbenzenen via lucht, voeding en drinkwater in Nederland. De tussen haakjes weergegeven getallen zijn geschatte maximale jaargemiddelde waarden.

Verbinding	Voeding *	Lucht		Totale opname
		Binnen	Buiten	
MCB		0,0001	0,0001 (0,001)	0,0002 (0,001)
1,2-DCB		0,03	0,03 (0,2)	0,06 (0,23)
1,3-DCB		0,03	0,03 (0,2)	0,06 (0,23)
1,4-DCB		0,2	0,2 (0,4)	0,4 (0,6)
idem **		65 (1000)	0,2 (0,4)	65 (1000)
1,2,3-TCB		0,0006	0,0002 (0,004)	0,0008 (0,004)
1,2,4-TCB		0,0006	0,0002 (0,008)	0,0008 (0,009)
1,3,5-TCB		0,0006	0,0002 (0,001)	0,0008 (0,001)
1,2,3,4-TeCB		0,0005	0,0002 (0,002)	0,0007 (0,002)
1,2,3,5-TeCB		0,0005	0,0002 (0,002)	0,0007 (0,002)
1,2,4,5-TeCB		0,0005	0,0002 (0,002)	0,0007 (0,002)
PeCB		0,005	0,002	0,0025
HCB	0,27 (1)	0,03	0,01	0,31 (1,04)

* Met betrekking tot voeding zijn alleen gegevens over HCB bekend. De gehalten van de overige chloorbenzenen zullen aannemelijkerwijs lager liggen dan die voor HCB. De relatieve bijdrage via drinkwater is niet meegenomen. Deze bedraagt voor MCB maximaal 0,2 μg per dag en voor de overige chloorbenzenen maximaal 0,02 μg per dag, uitgaande van een drinkwaterconsumptie van 2 l per dag.

** Situaties waarin DCB-houdende luchtverfrissers in het toilet worden gebruikt.

4.9. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De detectiegrenzen van beschikbare analysemethoden zijn voldoende laag om de huidige verontreinigingen met chloorbenzenen te toetsen aan de thans geldende normen. Chloorbenzenen komen in de natuur niet voor, zodat de achtergrondconcentratie gelijk is aan nul. De gemiddelde en maximale concentraties in de milieucompartimenten zijn samengevat in tabel 4.16.

In de bodem is alleen onderzoek verricht naar de aanwezigheid van hexachloorbenzeen. In grond die vroeger behandeld is met HCB-bevattende bestrijdingsmiddelen variëren de mediaanwaarden van 90 tot 160 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. De positieve waarnemingen in het grondwater betreffen in alle gevallen oevergrondwater, afkomstig van geïnfiltreerd rivierwater.

Tabel 4.16. Gemiddelde (en maximum) van gemeten concentraties in de milieucompartimenten

Verbinding	Grond ($\mu\text{g/kg}$)	Grondwater ($\mu\text{g/l}$)	Oppervlaktewater ($\mu\text{g/l}$)	Waterbodem ($\mu\text{g/kg}$)	Lucht ($\mu\text{g/m}^3$)	
					-binnen	buiten.
MCB		<0,5 (<0,5)				(0,4)***
1,2-DCB		<0,1 (0,3)	0,03 (0,6)			0,004 (0,013)
1,3-DCB		<0,1 (0,3)	0,02 (0,3)			0,002 (0,009)
1,4-DCB		<0,1 (0,3)	0,04 (0,6)		7,2 (299)	0,024 (0,110)
1,2,3-TCB		<0,1 (<0,1)	0,02 (0,09)*			
1,2,4-TCB		<0,1 (0,1)	0,02 (0,09)*			(0,033)
1,3,5-TCB		<0,1 (<0,1)	0,02 (0,09)*			(0,3)***
1,2,3,4-TeCB			<0,002 (0,01)**			(0,106)
1,2,3,5-TeCB			<0,002 (0,01)**			
1,2,4,5-TeCB			(<0,001)			(<0,081)
PeCB			<0,001 (0,005)			(0,024)
HCB	<10 (<80)		<0,001 (0,01)	30 (3960)		0,0002 (0,0003)

* som van de trichloorbenzenen

** som van de tetrachloorbenzenen

*** berekende maximale jaargemiddelde concentratie op 500 meter van een industriële RWZI

In oppervlaktewater worden de hoogste concentraties in Rijnwater aangetroffen. In de Nederlandse kustwateren liggen de concentraties van de verschillende di- en trichloorbenzenen in de $0,001 \mu\text{g.l}^{-1}$ -range, de concentraties nemen geleidelijk af in Noordwaartse richting en vrij snel in zeewaartse richting.

In de waterbodems van de grote rivieren kunnen in lokale verontreinigingsgevallen hoge concentraties aan HCB worden aangetroffen (mediaan 30, maximum ca. $4000 \mu\text{g.kg}^{-1}$ droge stof). De concentraties in de waterbodem zullen naar verwachting over 10 tot 15 jaar in evenwicht zijn met het bovenstaande water en daarbij een niveau van $4-5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ droge stof bereiken.

In de binnenlucht zijn de chloorbenzeenconcentraties gelijk aan die in de buitenlucht, met uitzondering van die gevallen waarin 1,4-dichloorbenzeen uit luchtverfrissers op het toilet verdampt. In deze situatie zijn in huiskamers maximale waarden gemeten van $300 \mu\text{g.m}^{-3}$ en in toiletten zijn waarden berekend tot $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$.

In de buitenlucht in de buurt van stedelijk/industriële gebieden (Vlaardingen) zijn de concentraties aan DCB's een factor 4 hoger dan het landelijk gemiddelde. In de werkomgeving (sanering Volgermeerpolder) zijn concentraties aan TCB's gemeten tot ruim 100 ng.m^{-3} .

Blootstelling van de mens aan chloorbenzenen vindt voor HCB vnl. via de orale route plaats, blootstelling aan de overige chloorbenzenen geschiedt vnl. inhalatoir. Met betrekking tot 1,4-DCB kan de blootstelling aanzienlijk worden verhoogd door het gebruik van chloorbenzeen-houdende luchtverfrissers (tabel 4.15.). De dagelijkse inname van 1,4-DCB bedraagt gemiddeld 0,4 μg ; bij gebruik van chloorbenzeen-houdende luchtverfrissers bedraagt de gemiddelde opname 65 μg . Naar schatting betreft dit ca. 50.000 tot 100.000 personen.

De fluxen van de meest belangrijke verbinding (1,4-DCB) zijn weergegeven in figuur 4.4. Jaarlijks is de totale emissie gelijk aan 265 ton en de totale import wordt geschat op ca. 390 ton. Van het totaal wordt het merendeel (96%) via water en lucht naar het buitenland uitgevoerd, het overige wordt in het Nederlandse milieu afgebroken. De berekende concentraties in lucht, water en sediment komen vrij goed overeen met de meest recente meetwaarden.

5. EFFECTEN

Dit hoofdstuk vormt een samenvatting van een uitgebreid achtergrondrapport over de toxische effecten van chloorbenzenen. Dit rapport (Hesse et al., 1991) bevat de referenties van verwerkte literatuur en is als Appendix toegevoegd aan het Basisdocument.

5.1. HUMANE TOXICITEIT

5.1.1. Kinetiek en metabolisme

Monochloorbezeen

MCB wordt na orale en inhalatoire opname geabsorbeerd; kwantitatieve gegevens hierover zijn niet bekend. Dermale opname lijkt minimaal. In ratten werd kort na inhalatoire blootstelling in meerdere weefsels MCB gevonden, met de hoogste concentratie in vetweefsel. Een snelle klaring trad op. De belangrijkste metabolieten van MCB waren 4-chloorfenol, 4-chloorcatechol en 4-chloorfenyl-mercaptuurzuur. Het merendeel van de metabolieten werd in de urine uitgescheiden en slechts een klein percentage in de faeces. Na inhalatoire blootstelling nam bij ratten het percentage dat werd uitgeademd toe met toenemende blootstellingsconcentratie.

Dichloorbenzeen

Experimentele studies geven aan dat DCB's worden geabsorbeerd na verschillende opnameroutes. Na orale, inhalatoire of subcutane blootstelling aan 1,4-DCB blijkt de verdeling over de weefsels gelijk te zijn en worden de hoogste concentraties behalve in het vetweefsel gemeten in lever, nieren en longen. Na inhalatoire blootstelling aan 1,4-DCB werden tussen mannelijke en vrouwelijke ratten verschillen gevonden in de gehalten aan 1,4-DCB in de lever en de nieren; vrouwelijke ratten hadden een significant hogere concentratie in de lever (vergeleken met de mannelijke ratten), terwijl mannelijke ratten significant hogere gehalten in de nieren hadden. 1,2-DCB en 1,4-DCB worden voornamelijk geoxideerd tot respectievelijk 3,4- en 2,5-dichloorfenol, welke daarna worden geconjugeerd. Binnen 24 uur wordt 50% tot 90% van een toegediende dosis DCB als metaboliet in de urine uitgescheiden. Een klein percentage wordt uitgescheiden in de faeces. In de lever wordt een deel van DCB, dat in eerste instantie via de gal is uitgescheiden, opnieuw opgenomen en

vervolgens via de urine uitgescheiden. Bij mensen beroepsmatig blootgesteld aan 1,4-DCB werd een positief verband gevonden tussen uitscheiding van 2,5-dichloorfenol in de urine en blootstelling aan 1,4-DCB. Met betrekking tot 1,3-DCB waren geen studies beschikbaar.

Trichloorbenzeen

TCB's worden geabsorbeerd na orale, inhalatoire en dermale blootstelling. In ratten werden na orale doses van 1,2,3-, 1,2,4- en 1,3,5-TCB de hoogste concentraties in lever, nieren, vetweefsel, blaas en het maag-darmstelsel gevonden. Verhoogde concentraties in huid- en spierweefsel werden ook gerapporteerd. De concentraties waren over het algemeen het hoogst na blootstelling aan 1,3,5-TCB en deze verbinding werd ook het langst na blootstelling nog gemeten. TCB worden gemetaboliseerd tot trichloorfenolen en vervolgens geconjugeerd met glutathion. Na toediening van 1,2,3-, 1,2,4-TCB en 1,3,5-TCB worden o.a. respectievelijk 2,3,4-trichloorfenol, 2,4,5- en 2,3,5-trichloorfenol, en 2,3,5- en 2,4,6-trichloorfenol als metabolieten gevormd. Na orale toediening van TCB's werd door ratten binnen 24 uur respectievelijk ongeveer 70% en 15% in de urine en de faeces uitgescheiden. Een klein deel werd uitgeademd. Bij apen was de uitscheiding langzamer; na 24 uur werd 40% van de dosis in urine uitgescheiden en minder dan 1% in de faeces. Deze diersoort blijkt, in tegenstelling tot ratten, in het metaboliseren van 1,2,4-TCB geen glutathion te gebruiken. TCB's worden ook via de enterohepatische cyclus opnieuw opgenomen.

Tetrachloorbenzeen

TeCB's worden geabsorbeerd na orale blootstelling. Geen gegevens zijn bekend over absorptie na inhalatoire of dermale blootstelling. Bij ratten en konijnen was na orale blootstelling het verdelingspatroon van de verschillende isomeren over de weefsels gelijk. TeCB's werden gevonden in vet, huid, nieren, lever en darmen en 1,2,4,5-TeCB resulteerde in de hoogste weefselconcentraties. Uit een teratogeniteitsstudie met ratten bleek dat van de TeCB de 1,2,3,4- en de 1,2,3,5- isomeren niet of nauwelijks accumuleren in het moederdier noch in de foetus. De 1,2,4,5-isomeer, daarentegen, accumuleerde sterk in zowel moederdieren als in de foetus.

In ratten en konijnen werden de TeCB's voornamelijk omgezet tot chloorfenolen; 1,2,3,4-TeCB werd gemetaboliseerd tot 2,3,4,5- en 2,3,4,6-tetrachloorphenol, 1,2,3,5-TeCB tot 2,3,4,6-tetrachloorphenol en tenslotte

1,2,4,5-TeCB tot 2,3,5,6-tetrachlorophenol. In de urine van apen, blootgesteld aan 1,2,3,4-TeCB, bleek een N-acetyl-s-verbinding de belangrijkste metaboliet te zijn. 2,3,4,5-Tetrachlorophenol was een "minor" metaboliet. Na orale toediening van 1,2,3,4- en 1,2,3,5-TeCB werd door ratten binnen 48 uur ca. 50% uitgescheiden in de urine en de faeces. De excretie van 1,2,4,5-TeCB was veel langzamer; na 48 uur was nog maar 8% uitgescheiden.

Pentachloorbenzeen

PeCB wordt geabsorbeerd na orale blootstelling. In ratten werd een dosis-gerelateerde accumulatie van PeCB en vetweefsel. PeCB wordt door konijnen gemetaboliseerd tot pentachloorfenol en 2,3,4,5-tetrachloorfenol. Met betrekking tot de uitscheiding van PeCB zijn geen kwantitatieve gegevens bekend.

Hexachloorbenzeen

HCB wordt geabsorbeerd na orale blootstelling. Geen gegevens zijn voorhanden met betrekking tot absorptie na inhalatoire of dermale blootstelling. De mate van absorptie hangt af van de vorm waarin de stof wordt toegediend; HCB in een olie-oplossing wordt voor ongeveer 80% geabsorbeerd, terwijl HCB in een waterige oplossing slecht voor 20% wordt opgenomen. Na orale toediening wordt HCB bij apen voornamelijk in vetweefsel gevonden en komt daarnaast in verhoogde concentraties voor in beenmerg en bijnierschors. Ratten hadden ook verhoogde concentraties in huid- en spierweefsel. In meerdere species is aangetoond dat HCB de placenta passeert en dosis-gerelateerd accumuleert in de foetus. HCB wordt vrij langzaam gemetaboliseerd. Meer dan 30 metabolieten zijn aangetoond. De belangrijkste hiervan zijn pentachloorfenol, tetrachloorfenol, tetrachloorthioquinone en pentachloorthiofenol. Lagere gechloreerde chloorbenzenen en chloorfenolen zijn ook aangetoond; evenals diverse conjugaten. Metabolieten van HCB worden met name in de urine uitgescheiden, terwijl niet gemetaboliseerd HCB voornamelijk in de faeces wordt uitgescheiden (percentage onveranderd HCB in de urine en faeces is resp. 4% en 80%).

Samenvatting kinetiek en metabolisme

Het metabole gedrag van de verschillende chloorbenzenen varandert geleidelijk naarmate de chloreringsgraad toeneemt. Met een toename in het aantal chlooratomen worden de chloorbenzenen meer lipofiel en neemt de accumulatie in vetweefsel en vetrijke organen toe. De biotransformatie en eliminatie via de urine nemen af met het aantal chlooratomen; het verschil in eliminatie halfwaardetijd tussen bijv. 1,4-DCB en HCB wordt geschat op minimaal een factor 10. Met name voor HCB is de excretie langzaam en verloopt vooral via de faeces. De weefsels bevatten hoofdzakelijk onveranderd HCB.

5.1.2. Toxiciteit

Experimentele studies

Orale-LD50-waarden voor MCB, DCB's, TCB's, TeCB's, PeCB en HCB zijn respectievelijk 400-2830, 500-3375, 750-2260, 1035-3000, 250-1370 en 1700-32100 mg.kg⁻¹lg (EPA, 1984, Allen et al., 1984).

Monochlorobenzeen

Orale blootstelling aan hoge doses MCB veroorzaakte een reductie in lichaamsgewicht-toename en verhoogde sterfte evenals lever- en niertoxiciteit, zoals blijkt uit verhoogde enzym gehalten in serum, verhoogde lever- en niergewichten, histopathologische veranderingen en necrosis. Bij hogere doses trad onderdrukking van beenmerg activiteit in muizen op en "myeloïde depletion" van de thymus, milt en beenmerg in muizen en ratten.

Bij muizen en ratten (orale 13-weeken studie) traden bovengenoemde effecten op bij doses van ≥ 125 mg.kg⁻¹lg, evenals een verstoring van het porphyrine metabolisme. Alleen bij mannelijke muizen en ratten werd bij 60 mg.kg⁻¹lg een geringe afname van respectievelijk milt- en hartgewichten gevonden. In een orale subchronische studie met honden resulteerde een overeenkomstige dosis in maagdarfstoornissen en minimale histologische veranderingen; de dosis-zonder-effect van 27,3 mg.kg⁻¹lg. In een orale 2-jaren (carcinogeniteits-) studie met ratten en muizen werd alleen bij mannelijke ratten in de hoogste dosis groep (120 mg.kg⁻¹lg) een effect gerapporteerd. In de lever van deze ratten werd een significante toename van neoplastische

noduli (knobbels ontstaan door nieuwvormingen) gevonden. De dosis zonder effect was $60 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$. Een aantal niet gepubliceerde inhalatie studies met MCB hadden zeer uiteenlopende resultaten; in de ene studie werden effecten gevonden na inhalatie van 0.1 mg.m^{-3} , terwijl in andere studies geen effecten werden gevonden bij concentraties van 750 of zelfs $2,000 \text{ mg.m}^{-3}$. Omdat deze studies niet beschikbaar zijn voor evaluatie, worden ze verder buiten beschouwing gelaten.

In een twee-generatie reproductiestudie met ratten werden bij inhalatie tot 450 ppm (2070 mg.m^{-3}) geen nadelige effecten gevonden op de reproductie of vruchtbaarheid. In een teratogeniteits studie met ratten en konijnen resulteerde de hoogste concentratie (590 ppm; 2715 mg.m^{-3}) niet in embryotoxische of teratogene effecten bij konijnen. Bij ratten werd een lichte vertraging in de groei van het skelet van de foetus gevonden bij 590 ppm (2715 mg.m^{-3}), een toxische concentratie voor het moederdier.

Dichloorbenzeen

Subchronische orale en inhalatoire blootstelling aan DCB's veroorzaakte grotendeels dezelfde effecten als MCB; bij hoge doses sterfte en afname in lichaamsgewicht (toename), lever- en niertoxiciteit (verhoogde enzym gehalten in serum, verhoogde lever- en niergewichten, histopathologische veranderingen en necrosis) en inductie van porphyria. Daarnaast werden effecten gezien op de thymus en milt ("depletion") bij ratten en op hart- en spierweefsel bij muizen.

1,2-DCB

Bij ratten resulteerde orale blootstelling aan $188 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ voor ongeveer een half jaar in verhoogde lever- en niergewichten. De dosis-zonder-effect was in deze studie $19 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$. In orale 13-weeken studies werden voor ratten en muizen doses-zonder-effect afgeleid van respectievelijk 60 en $125 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$. In een orale 2-jaren (carcinogeniteits-) studie met ratten en muizen (0, 60 of $120 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$) was een toename in tubulaire regeneratie in de nieren van mannelijke muizen alleen in de hoogste dosis groep significant (controle groep 17%, lage dosis groep 24% en hoge dosis groep 35%). In een subchronisch inhalatie experiment met kleine aantallen ratten, cavia's, konijnen en apen werden bij een concentratie van 93 ppm (560 mg.m^{-3}) geen effecten gevonden. In een teratogeniteits studie veroorzaakte inhalatie van de hoogst geteste concentratie, 400 ppm van 1,2-DCB (2400

mg.m^{-3}), geen embryotoxische of teratogene effecten in ratten en konijnen, maar wel (lichte) toxische effecten bij de moederdieren.

1,4-DCB

Bij ratten resulteerde blootstelling aan $100 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ gedurende 4 weken niet in effecten. In een studie met ratten (ongeveer een half jaar blootgesteld) werd bij een dosis van $188 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ van 1,4-DCB verhoogde lever- en niergewichten geconstateerd. Een dosis van $19 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ was zonder effect. In orale 13-weeken studies met ratten en muizen werden doses zonder-effect gerapporteerd van respectievelijk 150 en $388 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bw}$.

In een orale 2-jaren (carcinogeniteits-) studie met 1,4-DCB werd bij de laagst geteste doses ($150 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ voor mannelijke ratten en $300 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ voor vrouwelijke ratten en mannelijke en vrouwelijke muizen) toxische effecten gevonden op de nieren (nefropathie) en lever (hepatocellulaire degeneratie). Een inhalatie experiment waarin kleine aantallen ratten, muizen, cavia's, konijnen en apen gedurende 6-7 maanden werden blootgesteld aan 1,4-DCB resulteerde in een dosis-zonder-effect van 96 ppm (577 mg.m^{-3}).

In een orale teratogeniteits studie met ratten ($250-1000 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$) werd geen bewijs voor teratogeniteit gevonden; wel werd een embryotoxisch effect gevonden vanaf $500 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ (extra-ribben). In een inhalatie experiment met konijnen veroorzaakte de hoogst-geteste concentratie (800 ppm 1,4-DCB; 4800 mg.m^{-3}) geen embryotoxische of teratogene effecten.

Trichloorbenzeen

De meeste gegevens omtrent de toxiciteit van TCB betreffen 1,2,4-TCB, welke als de meest toxische isomeer beschouwd wordt. Orale en inhalatoire blootstelling resulteerde in lever- en niertoxiciteit (enzym inductie, verhoogde orgaangewichten en tijdelijke histopathologische veranderingen) en porphyria.

In een beperkt beschreven orale studie, waarin apen 13-weeken werden blootgesteld aan 1,2,4-TCB, werd voor enzyminductie een dosis-zonder-effect van $25 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ vastgesteld. In een orale 13-weeken studie met ratten werd bij de laagst geteste $10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ nog lenzyminductie gevonden. Na een herstelperiode van 30 dagen was dit effect verdwenen. Subacute inhalatie van 30 ppm 1,2,4-TCB (223 mg.m^{-3}) resulteerde in een toename van porphyrine uitscheiding in urine bij ratten en een afname in relatief levergewicht bij

konijnen. In een 13-weken inhalatie experiment met ratten werd een dosis-zonder-effect van 100 mg.m^{-3} voor 1,3,5-TCB vastgesteld. Bij ratten, konijnen en apen veroorzaakte blootstelling aan 100 ppm van 1,2,4-TCB (740 mg.m^{-3}) na 4 en 13 weken veranderingen in lever en nieren, terwijl deze aan het eind van de studie (26 weken) niet meer werden gevonden. Bij konijnen dermaal blootgesteld aan TCB's (ca. 70% 1,2,4-TCB en 30% 1,2,3-TCB) traden plaatselijke effecten op in alle dosisgroepen ($30\text{-}450 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$); alleen bij de hoogste dosering trad een licht systemische effect op (toename in uitscheiding van coproporphyrines in de urine).

In een meer-generatie studie met ratten, blootgesteld aan 1,2,4-TCB via drinkwater ($25\text{-}400 \text{ mg.l}^{-1}$) werden geen effecten op de reproductie gevonden.

In een teratogeniteitsstudie met ratten veroorzaakte de hoogste doseringen van TCB's ($300 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$ van 1,2,4-TCB en $600 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$ van 1,2,3- en 1,3,5-TCB) geen embryotoxische of teratogene effecten. In een andere studie werden vrouwelijk ratten blootgesteld aan 36, 120, 360 of $1200 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$ van 1,2,4-TCB. De twee hoogste doseringen veroorzaakte sterfte bij de moederdieren en doseringen vanaf $120 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$ effecten op de lever (enzyminductie en lichte hepatocellulaire hypertrofie). Een lichte vertraging in de groei van de embryo's werd gerapporteerd bij $360 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$; de dosis-zonder-effect was $120 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$. Er traden geen teratogene effecten op.

Tetrachloorbenzeen

Toxiciteitsonderzoek aan de TeCB's is beperkt en betreft alleen orale blootstelling. In een subacute studie met TeCB werden effecten op lever, nieren, schildklier en longen gerapporteerd. In een 90-dagen studie resulteerde blootstelling aan TeCB's hoofdzakelijk in lever- en niertoxiciteit (verhoogde orgaangewichten en histopathologische veranderingen). Bij gelijke blootstelling waren de effecten van 1,2,4,5-TeCB het ernstigst. Bij een dosis van $5 \text{ mg.kg}^{-1}\text{dieet}$ (0,34 of $0,40 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$ voor respectievelijk mannelijke of vrouwelijke ratten) werd geen significant effect meer gerapporteerd voor 1,2,4,5-TeCB.

In een teratogeniteitsstudie werden ratten blootgesteld aan 50, 100 of $200 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$ van alle TeCB's. Toediening van 1,2,4,5-TeCB was toxisch voor de moederdieren; sterfte in bijna alle dieren uit de hoogste dosis groep voor het eind van de studie en effecten als bijvoorbeeld enzyminductie bij de lagere doses. Een afname in het aantal levende foetussen trad op bij de

hoogste dosis van 1,2,3,4- en 1,2,3,5-TeCB. Er werden geen teratogene effecten gerapporteerd.

Pentachloorbenzeen

Van PeCB was een studie (subchronische toxiciteit gecombineerd met effecten op reproductie) met ratten beschikbaar. Subchronische orale inname van 25 mg.kg⁻¹ lg en meer resulteerde in effecten op de lever en nieren (verhoogde orgaangewichten en histopathologische veranderingen), welke bij een concentratie van 12,5 mg.kg⁻¹ lg niet meer werden gevonden. Een concentratie tot 20 mg.kg⁻¹ lg veroorzaakte geen effect op de reproductie (aantal en grootte van de worp). Bij zogende jongen van vrouwtjes blootgesteld aan 12,5 mg.kg⁻¹ lg of meer werden 4-14 dagen na geboorte (t)rillingen vastgesteld evenals een verhoogd relatief levergewicht. De dosis-zonder-effect was 6,3 mg.kg⁻¹ lg.

Hexachloorbenzeen

Orale blootstelling aan HCB resulteerde bij vrouwelijke ratten en konijnen in een verstoring van het porfyrine metabolisme, gepaard gaande met een verhoogde concentratie van porphyrynes in de lever en in de urine. Subacute orale blootstelling aan HCB beïnvloedde het immuunsysteem van ratten (toegenomen humorale immuunrespons) en van muizen (onderdrukking van zowel humorale als "cell-mediated" immuunrespons). Een toename in lever- en niergewichten trad op evenals inductie van leverenzymen. In een orale 14-dagen met ratten werd voor enzyminductie een dosis-zonder-effect van 1 mg.kg⁻¹ lg vastgesteld. Bij mannelijke muizen werd een invloed op serum testosteron gehalten gevonden bij een dosis van 12,5 mg.kg⁻¹ lg.

Uit subchronisch onderzoek bleek dat vrouwelijke ratten gevoeliger zijn voor de inductie van porphyria door HCB dan mannelijke dieren. Dit zou verband kunnen houden met een mogelijk sneller metabolisme van HCB door vrouwelijke dieren onder invloed van oestrogenen. De dosis-zonder-effect voor porphyria bij vrouwelijke ratten was 2 mg.kg⁻¹ lg. Bij ratten werden bij doses van $\geq 0,25$ mg.kg⁻¹ lg veranderingen in levercellen waargenomen (met behulp van een elektronenmicroscoop); 0,05 mg.kg⁻¹ lg was de dosis-zonder-effect. Bij een klein aantal apen, gedurende 18 maanden blootgesteld, werd bij de enige geteste dosis van 0,033 mg.kg⁻¹ lg geen nadelig effect waargenomen. In chronische (carcinogeniteits-) studies (rat, muis, hamster) werden bij doses van 4 mg.kg⁻¹ lg en meer toxische effecten gerapporteerd (o.a. op lever en porfyrine metabolisme). Een dosis-zonder-effect was uit deze studies niet af te leiden.

In studies waarin nakomelingen zowel pre- als postnataal werden blootgesteld resulteerde de laagst geteste concentratie (0,2 mg.kg⁻¹ lg) nog

in effecten op het immuunsysteem van ratten (toename in "humorale" en "cell-mediated" immuunrespons). In een orale twee-generatie studie met ratten waren de nakomelingen bij doses vanaf $2 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ verminderd levensvatbaar; bij $0,4 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ werd dit effect niet gerapporteerd. In een vier-generatie studie met ratten werden bij doses vanaf $8 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ effecten op de reproductie gevonden; de dosis zonder-effect was $1 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$. In een teratogeniteitsstudie met ratten (blootgesteld tot $120 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$) werd geen bewijs voor teratogeniteit gevonden; wel trad vanaf $40 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ een embryotoxisch effect op (vertraagde verbening en extra ribben).

Samenvatting toxiciteit

Er bestaat een duidelijke overeenkomst in effecten van de verschillende chloorbenzenen. In alle gevallen waren de lever en nieren target organen, resulterend in verhoogde orgaangewichten, enzyminductie en histopathologische veranderingen. In een aantal gevallen trad necrosis op. Een verstoring van het porphyrine metabolisme werd bij alle chloorbenzenen gerapporteerd, maar was bij HCB het meest evident. Daarnaast onderdrukten de lagere gechloreerde chloorbenzenen de activiteit van beenmerg, milt en thymus. De inductie van de microsomale leverenzymen en de interferentie met het normale synthese van porphyrines zijn de gevoeligste parameters. De inductie van de microsomale leverenzymen is reeds na relatieve korte blootstellingsduur waar te nemen, de gevoeligheid van deze parameter lijkt niet aanzienlijk toe te nemen in experimenten van langere duur. Op basis van de beschikbare studies blijkt dat de chloorbenzenen toxischer worden naarmate de chloreringsgraad toeneemt. De doses-zonder-effect voor MCB, 1,2-DCB, 1,4-DCB, TCB's, TeCB's, PeCB en HCB waren achtereenvolgens 30, 60, 20, 20, 2, 6 en $0.05 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$. Vooralsnog lijkt HCB de meest toxische chloorbenzeen.

- Humane studies

Dichloorbenzeen

Werknemers ervaren concentraties van 1,4-DCB tussen 80 en 160 ppm ($481\text{--}962 \text{ mg.m}^{-3}$) als pijnlijk voor ogen en neus. Uit een aantal "case-reports" met DCB (meestal blootstelling aan 1,4-DCB) blijken effecten op de lever, bloed zenuwstelsel en ademhalingsstelsel.

Hexachloorbenzeen

Een groep van meer dan 4000 inwoners van zuid-oost-Turkije werd in de periode van 1955 tot 1959 per ongeluk vergiftigd door het gebruik van met HCB behandeld graan. De dagelijkse inname is geschat op 0,5-2,0 g (8-33 mg.kg⁻¹ lg) gedurende enkele maanden tot 2-jaar. Een groot aantal van deze mensen ontwikkelde 'Porphyria Cutanea Tarda' (PCT), een ziektebeeld dat o.a. bestaat uit huidaandoeningen, zwakte en porfyrinuria (een verhoogde uitscheiding van porfyrine in de urine). Jonge kinderen blootgesteld via moedermelk ontwikkelden een ziektebeeld ('pink-sore'), gekarakteriseerd door o.a. koorts, diarree en misselijkheid. Het sterfte percentage onder deze kinderen bedroeg 95%. De blootgestelde populatie is nadien vele malen het onderwerp van studie geweest. Bij veel personen zijn 20 jaar na blootstelling verschillende symptomen (dermatologisch en neurologische symptomen, evenals skeletafwijkingen) nog duidelijk te herkennen. Bij een aantal patiënten was het porfyrine metabolisme nog steeds afwijkend. Bij personen inhalatoir blootgesteld aan concentraties variërend van <1 tot 13 ppb op de werkplek werden geen toxische effecten gerapporteerd.

5.1.3. Genotoxiciteit

Genotoxiciteitsonderzoek aan chloorbenzenen is vrij beperkt. Voor wat betreft *in vitro* onderzoek waren alle chloorbenzenen negatief in de *Salmonella typhimurium* genmutatietest (Ames test). Daarnaast werden een aantal chloorbenzenen (MCB, 1,4-DCB en TCB's) in dierlijke cellen getest op een of meer van de volgende effecten: genmutaties, chromosoomafwijkingen en "sister chromatid exchanges". Van deze testen was er slechts één twijfelachtig (1,4-DCB) of twijfelachtig/positief (MCB), terwijl alle andere testen negatief waren. Het *in vitro* onderzoek levert zodoende geen duidelijke aanwijzingen dat de chloorbenzenen genotoxische eigenschappen zouden hebben.

Met betrekking tot *in vivo* onderzoek waren een klein aantal studies beschikbaar met een negatief resultaat. Dit betrof 1,4-DCB (muis micronucleus test in perifere bloed; muis dominant lethaal test; chromosoom aberraties in beenmergcellen van ratten), en HCB (test met *Drosophila melanogaster*, en twee dominant lethaal testen met ratten). Daarnaast werden in één studie, een muis micronucleus test in beenmerg, duidelijke positieve resultaten gevonden voor alle in die test meegenomen chloorbenzenen, MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,4-DCB, 1,2,3-TCB, 1,2,4-TCB en

1,3,5-TCB (Mohtashamipur et al., 1987). Het betreft een test met minimaal voor 98% zuivere stoffen, uitgevoerd volgens een algemeen geaccepteerde procedure (twee intraperitoneale injecties). Daarnaast werd voor alle stoffen een (positieve) dosis-respons-relatie aangetoond. Naar aanleiding van de resultaten van deze studie en de chemische verwantschap van de stoffen wordt het niet uitgesloten dat de overige chloorbenzenen in dit testsysteem óók positief zouden zijn geweest. Hierbij wordt opgemerkt dat het zeer wenselijk is dat de gegevens van Mohtashamipur et al. (1987) geverifieerd worden. Vooralsnog wordt geconcludeerd dat de gegevens te beperkt zijn om de chloorbenzenen als genotoxisch te beschouwen.

In twee studies werd een verhoging van het aantal chromosoomafwijkingen gerapporteerd bij mensen blootgesteld aan respectievelijk 1,2-DCB en 1,2,4,5-TeCB. Om diverse redenen (type chromosoomafwijkingen niet gespecificeerd, geen individuele gegevens, gemengde blootstelling) worden beide studies buiten beschouwing gelaten.

5.1.4. Carcinogeniteit

Voor zover bekend zijn alleen MCB, 1,2-DCB, 1,4-DCB en HCB in dierexperimenten onderzocht op carcinogeniteit en zijn er geen epidemiologische studies.

Monochloorbenzeen

F344/N ratten (m/v) en B6C3F1 muizen (v) werden gedurende 2 jaar via een maagsonde blootgesteld aan 0, 60 of 120 mg.kg⁻¹ lg per dag. Mannelijke muizen kregen doses van 0, 30 of 60 mg.kg⁻¹ lg. Alleen bij mannelijke ratten uit de hoogste dosis groep werd in de lever een significante toename van neoplastische noduli (knobbels ontstaan door nieuwvormingen) waargenomen. In muizen en vrouwelijke ratten werd geen verhoogde incidentie van tumoren gevonden. De incidentie van schildklier tumoren nam af in blootgestelde ratten. Op grond van deze studies wordt geconcludeerd dat er geen bewijs is voor carcinogeniteit van MCB in proefdieren.

1,2-Dichloorbenzeen

De carcinogeniteit van 1,2-DCB is onderzocht in F344/N ratten en B6C3F1 muizen; gedurende 2 jaar kregen deze dieren 0, 60 of 120 mg.kg⁻¹ lg via een maagsonde toegediend. Op basis van deze studies wordt geconcludeerd dat er geen bewijs is voor carcinogeniteit van 1,2-DCB in proefdieren.

1,4-Dichloorbenzeen

De carcinogeniteit 1,4-DCB is onderzocht in ratten en muizen. Mannelijke F344/N ratten werden via een maagsonde gedurende 2 jaar blootgesteld aan 0, 150 of 300 mg.kg^{-1} lg, terwijl vrouwelijke ratten en mannelijke en vrouwelijke B6C3F1 muizen doses van 0, 300 of 600 mg.kg^{-1} lg kregen. In mannelijke ratten werd in de hoogste dosis groep een significante toename goed- en kwaadaardige niertumoren gevonden. In mannelijk en vrouwelijke muizen nam de incidentie van goed- en kwaadaardige levertumoren significant toe. Recente studies geven echter aan dat het ontstaan van niertumoren wordt bevorderd door een chronische door 1,4-DCB geïnduceerde nierschade. Een bepaalde eiwit (alpha(2u)-globuline) speelt hierbij een essentiële rol. Dit eiwit is specifiek voor mannelijk ratten; mensen produceren het niet. Daarnaast is het zo dat de gevonden goed- en kwaadaardig levertumoren "normaal" in de geteste muizestam (B6C3F1) voorkomen. De spontane incidenties variëren van 16% tot 60% in mannelijke muizen en van 2% tot 20% in vrouwelijke muizen. Op grond van deze gegevens wordt geconcludeerd dat er beperkt bewijs is voor carcinogeniteit van 1,4-DCB in proefdieren.

Hexachloorbenzeen

De carcinogeniteit van HCB is onderzocht in orale (sub)chronische studies met ratten, muizen en hamsters. Bij mannelijke en vrouwelijke ratten (blootgesteld vanaf 4 mg.kg^{-1} lg) nam de incidentie van lever- en niertumoren significant toe. De ontwikkeling van deze tumoren ging gepaard met duidelijke toxiciteit in het doelorgaan (o.a. verhoogd orgaangewicht, noduli, hyperplasia). HCB had bij hamsters (blootgesteld aan 4-16 mg.kg^{-1} lg) vooral effecten op de lever; levercirrhose, hyperplasia van de galblaas en hepatomas. Bij muizen oraal blootgesteld aan doses van 6-32 mg.kg^{-1} lg gedurende ca. 2 jaar nam eveneens de incidentie van levertumoren significant toe. De door HCB-geïnduceerde tumoren kunnen niet worden teruggevoerd op een specifiek mechanisme, zoals het geval was bij de ontwikkeling van niertumoren bij aan 1,4-DCB blootgestelde mannelijke ratten, omdat HCB tumoren induceert in meerdere organen van zowel mannelijke als vrouwelijke dieren van verschillende diersoorten. Wel is duidelijk dat de ontwikkeling van tumoren samengaat met toxiciteit in de doelorganen. Op grond van deze studies wordt derhalve geconcludeerd dat er voldoende bewijs is voor carcinogeniteit van HCB in proefdieren.

5.2. ECOTOXICITEIT - AQUATISCHE ORGANISMEN

5.2.1. Accumulatie

Uit experimentele studies (met voornamelijk zoetwater organismen) blijkt dat alle chloorbenzenen accumuleren; "whole-body" bioconcentratiefactoren (BCF's = concentratie in organisme/concentratie in water) werden gerapporteerd van ca. 700 voor MCB tot bijna 80.000 voor HCB. De mate van bioconcentratie wordt met name bepaald door de lipofiliteit (K_{ow} ; n-octanol/water partitiec coefficient), welke toeneemt met de chloreringsgraad. Met betrekking tot het verband tussen lipofiliteit en wateroplosbaarheid (S ; neemt af met de chloreringsgraad) enerzijds en bioconcentratie anderzijds zijn diverse kwantitatieve structuuractiviteits relaties (QSAR's) opgesteld.

Chloorbenzenen accumuleren ook in mariene organismen, maar in mindere mate dan in zoetwater organismen. Voor wat betreft accumulatie vanuit sediment geven enkele studies (met muggelarven en wormen) aan dat opname beter gecorreleerd is met concentraties in interstitieel water dan met concentraties in het totale sediment.

5.2.2. Toxiciteit

De in deze paragraaf genoemde L(E)C50- en NOE(L)C-waarden zijn gebaseerd op goed omschreven volgens huidige eisen uitgevoerde testen (LC50- en EC50-waarden zijn respectievelijk "lethal concentrations" and "effect concentrations" voor 50% van de blootgestelde organismen; NOEC- en NOLC-waarden zijn respectievelijk "no observed effect concentrations" en "no observed lethal concentrations").

- Zoetwater organismen: Voor bijna alle chloorbenzenen waren toxiciteitsgegevens uit kortdurende testen (48/96 h L(E)C50-waarden) beschikbaar voor algen, kreeftachtigen en vissen (zie tabel 5.1). De laagste L(E)C50-waarden uit deze testen waren achtereenvolgens $660 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor MCB (een kortdurende "early life stage" test met vissen), $700 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor DCB's, $350 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor TCB's, $860 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor TeCB's, $250 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor PeCB en $<30 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor HCB. In een aantal studies met de hoger gechloreerde chloorbenzenen werden L(E)C50-waarden gerapporteerd gelijk aan of hoger dan de wateroplosbaarheid van de stoffen. De relevantie van deze waarden, verkregen met toepassing van oplosmiddelen, is discutabel.

Met betrekking tot langdurende toxiciteit zijn de gegevens nogal beperkt (zie tabel 5.1). In de meeste gevallen waren alleen NOE(L)C-waarden voor kreeftachtigen (meestal *Daphnia magna*) en vissen (verschillende species) beschikbaar. Wel waren voor alle (groepen van) isomeren "early life stage" testen met vissen beschikbaar, welke over het algemeen als (zeer) gevoelig beschouwd worden. De laagste NOE(L)C50-waarden waren achtereenvolgens $320 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor MCB, $(\geq)122 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor DCB's, $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor TCB's, $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor TeCB's, $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor PeCB en $1.8 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor HCB. Deze NOE(L)C-waarden geven aan dat de toxiciteit toeneemt naarmate de chloreringsgraad (en daarmee de lipofiliteit) toeneemt. In tabel 5.2 is een overzicht gegeven van een aantal QSAR's waarin (kort- en langdurende) toxiciteit is gecorreleerd aan parameters als Kow en wateroplosbaarheid.

- Mariene organismen: Gegevens over de toxiciteit van de chloorbenzenen voor mariene organismen zijn zeer beperkt, met name met betrekking tot de langdurende blootstelling. De laagste L(E)C50-waarden waren $540 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor 1,2,4-TCB, $3700 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor 1,2,3,5-TeCB en $330 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor 1,2,4,5-TeCB en $800 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor PeCB. De enige langdurende studie (met de vis *Cyprinodon variegatus*) resulteerde in een NOLC-waarde van $90 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Tabel 5.1. Overzicht van beschikbare L(E)C50- en NOE(L)C-waarden uit respectievelijk kort- en langdurend onderzoek met zoetwaterorganismen (in $\mu\text{g/l}$)

Chloorbenzeen	Kortdurende testen <u>L(E)C50-waarden</u> (n)	Langdurende testen <u>NOE(L)C-waarden</u> (n)
MCB	660 - 50,000 (a,k,v)	320 - 8,500 (k,v)
1,2-DCB	740 - 20,000 (a,k,v)	185 - 505 (k)
1,3-DCB	1,200 - 31,000 (a,k,v)	650 - 2,400 (k,v)
1,4-DCB	700 - 31,000 (a,k,v)	122 - 2,100 (a,k,v)
1,2,3-TCB	350 - 5,990 (a,k,v)	40 - 450 (a,k,v)
1,2,4-TCB	1,200 - 6,300 (a,k,v)	100 - 500 (a,k,v)
1,3,5-TCB	9,070 (a)	
1,2,3,4-TeCB	1,100 - 4,100 (a,v)	10 - 310 (a,k,v)
1,2,3,5-TeCB	860 - 9,700 (a,k,v)	
1,2,4,5-TeCB	*	
PeCB	250 - 300 (k,v)	10 - 110 (k,v)
HCB	*	1.8 (k)

(n) = soorten waarvan een L(E)C50- of NOE(L)C-waarde beschikbaar is;

waarbij a = alg; k = kreeftachtige; v = vis.

* = Toxiciteitswaarden $\geq$ wateroplosbaarheidsgrens

Table 5.2. Overzicht van een aantal kwantitatieve structuuractiviteitsrelaties (QSAR's)

QSAR	Referentie
Acute toxiciteit	
$\log 1/EC50 = -0,587 \log S + 2,419$	Wong et al. (1984)
$\log 1/EC50 = 0,985 \log Kow - 2,626$ (r=0,985)	
$\log EC50 = -0,301 - 0,548 \log S$ (r=0,989)	Bobra (1985)
$\log EC50 = 3,55 - 0,659 \log Kow$ (r=0,981)	
$\log 1/LC50 = 0,845 \log Kow - 4,63$ (r=0,980)	Könemann (1980)
$\log LC50 = 0,85 \log Kow - 1,37$ (r=0,980)	Hoornstra (1988)
$\log 1/LC50 = 0,90 \log Kow - 2,65$ (r=0,924)	Richter et al. (1983)
$\log 1/EC50 = 0,69 \log Kow - 3,18$ (r=0,990)	De Wolf et al. (1988)
$\log 1/LC50 = 0,94 \log Kow - 4,62$ (r=0,997)	Van Leeuwen et al. (1990)
Chronische toxiciteit	
$\log 1/NOEC = 0,67 \log Kow - 2,82$ (r=0,995)	De Wolf et al. (1988)
$\log NOEC = -0,90 \log Kow + 3,80$ (r=0,96)	Van Leeuwen et al. (1990)

r = regressie coëfficiënt

NOEC = No-observed-effect-concentratie gebaseerd op reproductie (r) of groei (g); NOEC- en L(E)C50-waarden uitgedrukt in $\mu\text{mol/l}$

5.3. ECOTOXICITEIT - TERRESTRISCHE ORGANISMEN

5.3.1. Accumulatie

Gegevens met betrekking tot de accumulatie in terrestrische organismen zijn zeer beperkt. In studies waarin regenwormen (*Lumbricus terrestris* and *Allolobophora longa*) langdurend werden blootgesteld aan HCB en 1,2,3,5-TeCB werden BCF's van 2 en 4 gerapporteerd. In een laboratoriumstudie met een terrestrisch microcosm, bestaande uit een kunstmatige grond, verschillende gewassen, talrijke invertebraten en twee muizen, werden geen aanwijzingen voor bioconcentratie gevonden.

5.3.2. Toxiciteit

- Invertebraten

Met betrekking tot de toxiciteit van chloorbenzenen voor invertebraten zijn een beperkt aantal toetsen gedaan. Voor 1,4-DCB zijn in regenwormen 10-d LC50-waarden van 390 mg.kg^{-1} droge grond gerapporteerd. De langdurende toxiciteit van 1,2,3-TCB voor de regenwormen *Eisenia andrei* en *Lumbricus*

rubellus werd getoetst in vier verschillende gronden: een kunstmatige (OECD) grond, een veengrond, een humeuze zandgrond en een matig humeuze zandgrond. De 14-d LC50-waarden voor *E. andrei* varieerden van 133 mg.kg⁻¹ (in de OECD grond) tot 547 mg.kg⁻¹ (in de veengrond) en LC50-waarden voor *L. rubellus* van 115 mg.kg⁻¹ (in de matig humeuze zandgrond) tot 563 mg.kg⁻¹ droge grond (in de veengrond). De LC50-waarden van 1,2,4-TCB, bepaald voor 4 verschillende regenworm soorten en gebruik makend van EEC-kunstgrond, varieerden van 127 tot 251 mg.kg⁻¹ droge grond.

- Vertebraten

In kwartels werd voor 1,4-DCB een 14-d LD50-waarde van 2400 mg.kg⁻¹ lg gerapporteerd. Subacute blootstelling aan doses van 50 mg.kg⁻¹ lg en meer van 1,2,4-TCB veroorzaakte bij kwartels porphyria. Subchronische orale blootstelling aan HCB veroorzaakte verhoogde sterfte, toxische effecten op de lever (toename in levergewicht en enzyminductie) en porphyria, resulterend in verhoogde porphyrine-gehalten in de lever. De dosis-zonder-effect was 1 mg.kg⁻¹ HCB in het dieet (overeenkomend met 0,1 mg.kg⁻¹ lg). In orale reproductiestudies met fretten en nertsen bleek de laagst geteste concentratie in het voedsel (1 mg.kg⁻¹, overeenkomend met 0,04 mg.kg⁻¹ lg) nog nadelige effecten op de reproductie te hebben (afname in worp grootte, toename in percentage doodgeboren jongen, etc.).

5.4. LANDBOUWGEWASSEN EN LANDBOUWHUISDIEREN

5.4.1. Landbouwgewassen

- Accumulatie

Gegevens over accumulatie in landbouwgewassen zijn beperkt. In een buiten uitgevoerd experiment werden BCF's van 1,2,4-TCB, PeCB en HCB in gerst en waterkers bepaald bij een concentratie van 2 mg.kg⁻¹ droge grond (pH=6,4, OM=2,1%). De berekende BCF's (na 11 dagen) varieerden van 2,1 (voor PeCB in waterkers) tot 36 (voor TCB in gerst). Na verloop van tijd (80 en 125 dagen voor resp. waterkers en gerst) bleken de BCF's met een factor 10 te zijn afgenomen, waarschijnlijk veroorzaakt door groeiverdunning. In een ander experiment werd de opname van een groep van organische stoffen (waaronder een aantal chloorbenzenen) via het wortelstelsel en via de bladeren van waterkers en gerst bestudeerd. Een positieve correlatie werd gevonden

tussen de Kow en de wortel concentratiefactor (concentratie in de wortel gedeeld door de concentratie in bodemvocht). De opname via de bladeren van gerst was positief gecorreleerd aan de vluchtigheid van de stof uit de bodem. De genoemde correlaties werden niet aangetoond voor de waterkers.

- Toxiciteit

Gegevens over de toxiciteit voor landbouwgewassen zijn beperkt tot een studie met slapplanten en een studie met granen. De eerste studie met slapplanten (*Lactuca sativa*) resulteerde in 2-w LC50-waarden, gebaseerd op groei, van 248 mg.kg^{-1} voor MCB, $1-4 \text{ mg.kg}^{-1}$ voor 1,2,3-TCB, 48 mg.kg^{-1} voor 1,2,4-TCB, 123 mg.kg^{-1} voor 1,3,5-TCB, 32 mg.kg^{-1} voor 1,2,3,4,-TeCB, $1,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ voor 1,2,3,5-TeCB, 2 mg.kg^{-1} voor 1,2,4,5-TeCB en 56 mg.kg^{-1} drooggewicht voor PeCB. Voor een aantal chloorbenzenen werden ook NOEC-waarden (gebaseerd op groei) gerapporteerd: 10 mg.kg^{-1} voor 1,4-DCB, $1,2,4$ -TCB, $1,3,5$ -TCB en $1,2,3,4$ -TeCB en PeCB; 1 mg.kg^{-1} voor 1,2,3-TCB en 100 mg.kg^{-1} voor HCB. Het effect van 1,2,4,5-TeCB op de ontkieming van zaden van gerst, haver en tarwe werd bestudeerd in een zandgrond, een zanderige leemgrond, een klei-achtige leemgrond en een kleigrond (organische stofgehalten niet gegeven). De gewassen werden geplant 1 tot 125 dagen na 6 toepassingen, resulterend in een concentratie van (omgerekend) $12-980 \text{ mg.kg}^{-1}$. Voor gewassen één dag na toepassing geplant was de laagste concentratie al schadelijk, behalve in de kleigrond. In deze grond werd een schadelijk effect gezien bij $\geq 320 \text{ mg.kg}^{-1}$. De nadelige effecten namen af naarmate de gewassen langer na toepassing werden geplant.

5.4.2. Landbouwhuisdieren

- Accumulatie

Met betrekking tot de accumulatie in landbouwhuisdieren beperken de gegevens zich tot HCB. Na subchronische blootstelling bevatte het vetweefsel van kippen en hennens 20-30 keer de concentratie in het dieet ($0,125-12,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ lg). Schapen, lammeren en biggen concentreerden in hun vetweefsel ongeveer 10 keer de concentratie uit het dieet. In één studie met biggen werd een concentratie in het vetweefsel gerapporteerd welke 300 keer hoger was dan de inname. Aangezien weefsels van controle-dieren ook significante hoeveelheden HCB bevatten, werd door de onderzoekers verondersteld dat door (HCB-)verontreiniging de doseringen (veel) hoger waren dan gepland.

- Toxiciteit

De meeste gegevens omtrent de toxiciteit voor landbouwhuisdieren betreffen HCB. De enige studie uitgevoerd met andere chloorbenzenen gaf aan dat een eenmalige dosis van 800 mg.kg^{-1} lg. van MCB, 1,4-DCB en 1,2,4-TCB een toename in lever porphyrinegehaltes veroorzaakt bij 1-dag oude kuikens. De toxiciteit van HCB is onderzocht in kippen, zwijnen, lammeren en koeien. Bij kippen werden bij concentraties tot $22,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ lg geen toxische effecten gevonden. In een 90-dagen studie met zwijnen werden bij een dosering van 4 mg.kg^{-1} lg effecten op de lever gevonden. Bij een concentratie van $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ werd dit effect niet meer waargenomen. Het toedienen van $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ lg aan varkens veroorzaakte inductie van leverenzymen. De dosis-zonder-effect was $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ lg. Bij drachtige koeien veroorzaakte een concentratie van $0,025 \text{ mg.kg}^{-1}$ lg geen effecten.

5.5. SAMENVATTING EN TOXICOLOGISCHE ADVIESWAARDEN

5.5.1. Humane toxiciteit

Normaliter wordt het vaststellen van een advieswaarde alleen dan verantwoord geacht als een bepaald "minimum pakket" aan toxicologische gegevens betreffende genotoxiciteit, carcinogeniteit, reproductie en/of teratogeniteit en (sub)chronische toxiciteit, beschikbaar is. Hiervan uitgaande kan alleen voor MCB, 1,2-DCB, 1,4-DCB en HCB een toxicologische advieswaarde voor orale blootstelling worden afgeleid. Voor de overige chloorbenzenen, te weten 1,3-DCB, 1,2,3-TCB, 1,2,4-TCB, 1,3,5-TCB, 1,2,3,4-TeCB, 1,2,3,5-TeCB, 1,2,4,5-TeCB en PeCB, zou in principe geen advieswaarde kunnen worden afgeleid. Omdat het hier echter gaat om een groep van verwante stoffen, die zich over de "gehele linie" gezien min of meer gelijk of op zijn minst voorspelbaar gedragen (qua metabolisme, toxiciteit en genotoxiciteit) is ervoor gekozen om voor de overige chloorbenzenen een indicatieve toxicologische advieswaarde voor orale blootstelling vast te stellen.

Voor wat betreft blootstelling via inhalatie zijn de gegevens voor alle chloorbenzenen ontoereikend om een (indicatieve) advieswaarde af te leiden.

Het metabole gedrag van de verschillende chloorbenzenen varandert geleidelijk naarmate de chloreringsgraad toeneemt. Met een toename in het

aantal chlooratomen worden de chloorbenzenen meer lipofiel en neemt de accumulatie in vetweefsel en vetrijke organen toe. De biotransformatie en eliminatie via de urine nemen af met het aantal chlooratomen; het verschil in eliminatie halfwaardetijd tussen bijv. 1,4-DCB en HCB wordt geschat op minimaal een factor 10. Met name voor HCB is de excretie langzaam en verloopt vooral via de faeces. De weefsels bevatten hoofdzakelijk onveranderd HCB.

De toxiciteit van de chloorbenzenen neemt bij herhaalde toediening eveneens toe met de chloreringsgraad, mogelijk voor een deel te verklaren door verminderde eliminatie en toegenomen accumulatie.

Voor alle chloorbenzenen zijn de inductie van de microsomale leverenzymen en de interferentie met het normale synthese van porphyrines gevoelige parameters. De inductie van de microsomale leverenzymen is reeds na relatieve korte blootstellingsduur waar te nemen, de gevoeligheid van deze parameter lijkt niet aanzienlijk toe te nemen in experimenten van langere duur. Voor de chloorbenzenen is vaak gericht onderzoek naar de microsomale leverenzym inductie uitgevoerd in subchronisch onderzoek, maar veel minder vaak in chronische experimenten, die vooral gericht zijn op carcinogene eigenschappen. In deze evaluatie is derhalve voor wat betreft de toxiciteit zoveel mogelijk uitgegaan van de gegevens die de enzyminductie betreffen.

Zoals reeds eerder vermeld bestaat het vermoeden dat de chloorbenzenen genotoxische eigenschappen zouden kunnen bezitten. Dit vermoeden is echter gebaseerd op één enkele studie waarin MCB, DCB's en TCB's werden getest op hun potentie om micronuclei in het beenmerg van de muis te induceren. In andere testsystemen, zowel in vitro als in vivo, bleken de chloorbenzenen geen of nauwelijks activiteit te vertonen. De bewijslast voor genotoxiciteit van deze groep is dus gering.

Uit carcinogeniteitsonderzoek met een aantal chloorbenzenen is gebleken dat de ontwikkeling van tumoren veelal samengaat met het optreden van toxiciteit in het doelorgaan. Verder valt op dat voor de meest toxische van de chloorbenzenen, HCB, de aanwijzingen voor carcinogeniteit het meest uitgesproken zijn. Ook in de studies met HCB (3 species) gaat toxiciteit (in de lever) samen met het ontwikkelen van tumoren. Op grond van de beperkte aanwijzingen voor genotoxiciteit en de correlatie tussen de toxiciteit en carcinogeniteit lijkt het gerechtvaardigd om bij het vaststellen van een (indicatieve) advieswaarde vooralsnog uit te gaan van een drempelwaarde.

- Orale blootstelling

Monochloorbenzeen

Uit dierexperimenteel onderzoek blijkt dat er geen bewijs is voor carcinogeniteit in proefdieren. Er zijn beperkte aanwijzingen voor genotoxiciteit. Orale teratogeniteits- of reproductiestudies zijn niet uitgevoerd.

Uit een 2-jaren (carcinogeniteits-) studie blijkt een dosis-zonder-effect van $60 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$. Uit subchronisch onderzoek blijkt dat bij vergelijkbare doses nog lichte effecten optreden bij ratten, muizen en honden (lichte verhoging van hart- en milt gewichten), de dosis-zonder-effect was (ca.) $30 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$. Rekening houdend met een veiligheidsfactor van 100 (voor de extrapolatie van dierexperimentele gegevens naar mensen) wordt een maximaal aanvaardbare dagelijkse inname in mensen berekend van $0,3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ bij levenslange blootstelling.

1,2-Dichloorbenzeen

Uit dierexperimenteel onderzoek blijkt dat er geen bewijs is voor carcinogeniteit van 1,2-DCB. Er zijn beperkte aanwijzingen voor genotoxiciteit. Orale teratogeniteits- of reproductiestudies zijn niet uitgevoerd.

Uit een chronische (carcinogeniteits-) studie blijkt dat alleen in de hoge dosisgroep ($120 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$) een significant effect (tubulaire regeneratie van de nieren) wordt gevonden. Bij een dosis van 60 mg.kg^{-1} worden geen effecten gevonden. Rekening houdend met een veiligheidsfactor van 100 wordt de maximaal aanvaardbare dagelijkse inname voor mensen $0,6 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ bij levenslange blootstelling.

1,4-Dichloorbenzeen

Dierexperimenteel onderzoek geeft aan dat er beperkt bewijs is voor carcinogeniteit van 1,4-DCB. Op grond van de beperkte aanwijzingen voor genotoxiciteit en de correlatie tussen de toxiciteit en carcinogeniteit lijkt het gerechtvaardigd om bij het vaststellen van een advieswaarde vooralsnog uit te gaan van een drempelwaarde. Er werd geen bewijs voor teratogeniteit gevonden en een embryotoxisch effect trad op bij doses vanaf $500 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$.

In chronisch (carcinogeniteits-) onderzoek werden nog effecten gezien op de nieren en lever van ratten bij de laagst onderzochte concentratie van $150 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$. In een experiment met ratten van ongeveer een half jaar blijkt bij de laagste dosering ($19 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$) geen effect op te treden. Bij de op één na laagste dosering ($188 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$) werd alleen een verhoging van lever- en niergewichten geconstateerd. Omdat in het beschreven experiment bij een dosering die een factor 10 hoger is dan de dosis-zonder-effect alleen een verhoging van orgaangewichten werd geconstateerd, wordt een veiligheidsfactor van 100 voldoende geacht. Uitgaande van $19 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$ wordt zodoende een maximaal aanvaardbare dagelijkse inname van $0,2 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$ vastgesteld.

Hexachloorbenzeen

Uit dierexperimenteel onderzoek is er voldoende bewijs voor carcinogeniteit. Er is beperkt bewijs voor genotoxiciteit, maar er wordt vooralsnog van het betaan van een drempelwaarde uitgegaan. Er werd geen bewijs voor een teratogeen effect of een effect op de reproductie gevonden. Embryotoxiciteit trad op vanaf $40 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$.

Uit oraal subchronisch onderzoek bleek een dosis-zonder-effect van $2 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$ voor de inductie van porphyria (bij vrouwelijke dieren) en leverenzymen. In een studie waarin nakomelingen van ratten zowel pre- als postnataal werden blootgesteld resulteerde de laagste dosering ($0,2 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$) nog in effecten op het immuunstelsel. Bij ratten werd voor veranderingen in levercellen een dosis-zonder-effect van $0,05 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$ vastgesteld. Bij een kleine groep apen resulteerde een overeenkomstige dosis evenmin in effecten. Uit de beschikbare chronische studies kon geen dosis-zonder-effect worden afgeleid.

Omdat de beschreven parameters toxicologisch gezien gevoelig zijn, wordt ondanks het feit dat de dosis-zonder-effect ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1} \text{lg}$) afkomstig is uit subchronisch onderzoek een veiligheidsfactor van 100 voldoende geacht.

De maximaal aanvaardbare dagelijkse inname voor mensen wordt zodoende $0,5 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1} \text{lg}$.

Overige chloorbenzenen

Voor de overige chloorbenzenen kan op grond van de beschikbare toxicologische informatie alleen een indicatieve advieswaarde worden opgesteld. Vooral nog wordt ervan uitgegaan dat voor deze chloorbenzenen het toepassen van een drempelconcept gerechtvaardigd is en dat de advieswaarde zoveel mogelijk op microsomale enzyminductie gebaseerd dient te zijn.

Trichloorbenzenen

In een 13-weeken studie werd aan het eind van de studie bij de laagst geteste dosering van 1,2,4-TCB ($10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$) nog enzyminductie gevonden, wat na een 30-daagse herstelperiode niet meer werd gevonden. Een studie met apen (13 weken blootgesteld) resulteerde in een dosis-zonder-effect van $25 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$. Er werd geen bewijs voor teratogene effecten of effecten op reproductie gevonden. Embryotoxiciteit, gepaard gaande met maternale toxiciteit, trad op bij doses van $360 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$.

Bij het vaststellen van de indicatieve advieswaarde wordt, in verband met het feit dat bij $10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ nog enzyminductie werd gevonden, een veiligheidsfactor van 500 toegepast. Dit resulteert in een indicatieve advieswaarde van $0,02 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$.

Tetrachloorbenzenen

Met betrekking tot toxiciteit (enzyminductie) is een subchronische studie met ratten beschikbaar, op grond waarvan 1,2,4,5-TeCB het meest toxisch blijkt te zijn. De dosis-zonder-effect voor 1,2,4,5-TeCB in deze studie was 5 mg.kg^{-1} in het voedsel (overeenkomend met 0,34 en $0,4 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ voor respectievelijk mannelijke en vrouwelijke ratten). Er werd geen bewijs voor teratogeniteit gevonden. Een embryotoxisch effect werd gevonden bij $200 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ van 1,2,3,4-TeCB en 1,2,3,5-TeCB. Een zelfde dosis van 1,2,4,5-TeCB veroorzaakte sterfte bij bijna alle moederdieren.

Uitgaande van de dosis-zonder-effect van $0,4 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ en gebruikmakend van een veiligheidsfactor van 100 wordt voor TeCB's een indicatieve maximaal aanvaardbare dagelijkse inname van $0,004 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ afgeleid.

Pentachloorbenzeen

Een subchronische studie gecombineerd met een reproductiestudie met ratten was beschikbaar resulterend in een dosis-zonder-effect van $12,5 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg.}$

Bij zogende jongen van vrouwtjes uit deze doseringsgroep werden echter (t)rillingen waargenomen, evenals een relatief verhoogd levergewicht. Bij een concentratie van $6,3 \text{ mg.kg}^{-1}\text{lg}$ trad dit niet op.

Voor pentachloorbenzeen wordt geen indicatieve advieswaarde vastgesteld in verband met het ontbreken van gegevens over enzyminductie.

5.5.2. Ecotoxiciteit - aquatisch milieu

Voor het afleiden van toxicologische advieswaarden op basis van "single-species" laboratoriumtoetsen wordt gebruik gemaakt van een aantal extrapolatiemethoden, welke thans in discussie zijn. Binnenkort zal door RIVM/DGM een standpunt worden ingenomen ten aanzien van de te hanteren extrapolatiemethoden en het afleiden van advieswaarden. Vaststaat dat onderscheid zal worden gemaakt tussen een "preliminary hazard assessment" en een "refined hazard assessment". De eerste methode wordt toegepast als er uit langdurende studies minder dan 4 NOEC's van verschillende taxonomische groepen beschikbaar zijn, de tweede indien 4 of meer NOEC's beschikbaar zijn.

Voor alle chloorbenzenen waren de gegevens uit langdurend onderzoek zodanig beperkt dat alleen de eerste methode kon worden toegepast. Voor een beschrijving van deze methode wordt verwezen naar bijlage A van dit document. De resultaten van deze methode zijn samengevat in tabel 5.3. In principe is uitgegaan van de laagste NOEC- dan wel L(E)C50-waarde uit experimenteel onderzoek. Indien echter voor dezelfde toetssoort meerdere waarden op basis van dezelfde parameter beschikbaar waren, dan werd uitgegaan van het geometrisch gemiddelde van deze getallen. Voor die chloorbenzenen waarvoor 3 NOEC's van algen, kreeftachtigen en vissen beschikbaar waren (1,4-DCB, 1,2,3-TCB, 1,2,4-TCB en HCB) zijn bij de afleiding van indicatieve MTR's geen kortdurende gegevens meegenomen.

Op basis van de (beperkte) experimentele gegevens blijkt de toxiciteit van de chloorbenzenen toe te nemen met de chloreringsgraad. Dit wordt bevestigd door met QSAR's berekende waarden. Met de chronische QSAR voor kreeftachtigen van De Wolf et al. (1988) ($\log 1/\text{NOEC} = 0.67 \log \text{Kow} - 2.82$) worden bijvoorbeeld voor MCB, DCB's, TCB's, TeCB's, PeCB en HCB chronische NOEC's berekend van respectievelijk 930, 540, 300, 170, 90 en $45 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Een verschil in toxiciteit tussen diverse isomeren met hetzelfde aantal chlooratomen is op grond van de experimentele gegevens niet aantoonbaar, zodat voor groepen van isomeren één waarde wordt afgeleid. Bij het vaststellen van de indicatieve "MTR's" van de verschillende groepen is in de eerste plaats uitgegaan van die verbinding waarvan de meeste experimentele waarden beschikbaar waren. Daarnaast is het theoretische verschil in toxiciteit, zoals blijkt uit QSAR-waarden, van invloed geweest op het verschil in MTR van de groepen isomeren.

Dit heeft geresulteerd in indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus van 30, 20, 10, 5, 2,5 en 0,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ voor respectievelijk MCB, DCB's, TCB's, TeCB's, PeCB en HCB (zie tabel 5.3.).

De beperkte toxiciteitsgegevens voor zeewaterorganismen liggen in de range van die voor zoetwater organismen. Daarom worden de (indicatieve) maximaal toelaatbare risiconiveaus voor zeewater gelijk gesteld aan die voor zoet water.

Tabel 5.3. Berekende concentraties ($\mu\text{g/l}$) voor de chloorbenzenen in zoet water, volgens de "preliminary hazard assessment" (PHA) methode ("gewijzigde" EPA-methode, OECD Workshop, 1990).

Stof	invoer (a)		resultaat (µg/l)		indicatief "MTR"
	laagste NOEC	laagste L(E)C50	EPA-modificatie		
	I (n)	II (n)	I (b)	II (c)	
MCB	320 (2)	660 (3)	32	6,6	30
1,2-DCB	340 (1*)	1230 (3)	34	12	20
1,3-DCB	680 (2)	3270 (3)	68	33	20
1,4-DCB	304 (3)		30		20
1,2,3-TCB	40 (3)		4		10
1,2,4-TCB	190 (3)		19		10
1,3,5-TCB	260 (**)	490 (1**)	26	4,9	10
1,2,3,4-TeCB	25 (2)	340 (2*)	2,5	3,4	5
1,2,3,5-TeCB	180 (**)	1580 (3)	18	15,8	5
1,2,4,5-TeCB	150 (**)	(d)	15		5
PeCB	35 (2)	250 (3)	3,5	2,5	2,5
HCB	1,8 (3)		0,18		0,2

"MTR": maximaal toelaatbaar risiconiveau

(n) Aantal taxonomische groepen waarvoor NOEC- en/of L(E)C50-waarden beschikbaar zijn. Getallen geven het aantal experimentele waarden aan, (*) het aantal waarden geschat op grond van QSAR's. Hierbij zijn 4 QSAR's gebruikt:
 $\log^*1/\text{EC50} = 0,69 \log \text{Kow} - 3,18$ en $\log 1/\text{NOEC} = 0,67 \log \text{Kow} - 2,82$ voor kreeftachtigen (De Wolf et al., 1988) en $\log 1/\text{LC50} = 0,94 \log \text{Kow} - 4,62$ en $\log 1/\text{NOEC} = 1,06 \log \text{Kow} - 4,57$ voor vissen (Van Leeuwen et al., 1990).

- (a) In principe is uitgegaan van de laagste NOE(L)C- of L(E)C50-waarden. Indien er echter voor dezelfde toetssoort meerdere waarden op basis van dezelfde parameter beschikbaar waren, dan werd uitgegaan van het geometrisch gemiddelde van deze waarden.
- (b) Een extrapolatiefactor van 10 is toegepast.
- (c) Een extrapolatiefactor van 100 is toegepast indien er minimaal 1 betrouwbare L(E)C50-waarde voor algen, kreeftachtigen en vissen beschikbaar is; in de overige gevallen is een factor van 1000 toegepast.
- (d) Toxiciteitswaarden voor 1,2,4,5-TeCB zijn ongeveer gelijk aan of liggen boven de water oplosbaarheids grens ($560 \mu\text{g/l}$).

5.5.3. Ecotoxiciteit - terrestrisch milieu

Met betrekking tot het terrestrisch milieu zijn de gegevens zodanig beperkt dat bij het afleiden van toxicologische advieswaarden voor de bodem alleen gebruik gemaakt kan worden van de "preliminary hazard assessment" methode (zie bijlage A). De resultaten van deze extrapolatiemethode zijn samengevat in tabel 5.4. De in deze tabel vermelde NOEC- en EC50-waarden zijn omgerekend naar een standaardbodem met 10% organisch materiaal. Het toepassen van deze extrapolatiemethode resulteert in indicatieve MTR's variërend van 0.005 mg.kg^{-1} tot 0.4 mg.kg^{-1} voor 1,4-DCB, TCB's, TeCB's en PeCB en 50 mg.kg^{-1} voor HCB. Uit de beschikbare gegevens blijkt geen trend van toenemende toxiciteit met een toename in chloreringsgraad (zelfs niet in identieke toetsen). Een mogelijke verklaring hiervoor is de verschillende wijze van toediening (goed-oplosbare stoffen in waterige oplossing, slecht-oplosbare stoffen meestal als vaste stof), en derhalve de beschikbaarheid. Om deze reden wordt een traject van 0.01 tot 1 mg.kg^{-1} aangegeven als indicatief voor een maximaal toelaatbaar risiconiveau voor individuele chloorbenzenen in een standaardbodem met 10% organisch materiaal. Hierbij moet wel de kanttekening worden geplaatst dat planten relatief gevoelig lijken voor sommige chloorbenzenen zoals 1,2,3-TCB en 1,2,3,5- TeCB.

Tabel 5.4. Berekende concentraties voor de chloorbenzenen volgens de "preliminary hazard assessment" (PHA) methode (OECD Workshop, 1990) (in mg.kg⁻¹ droog gewicht)

Stof	invoer (a)		resultaat (mg/kg)		
	laagste NOE(L)C	laagste L(E)C50	EPA-modificatie		indicatief
	I (n)	II (n)	I (b)	II (c)	"MTR"
MCB					
1,2-DCB					
1,3-DCB					
1,4-DCB	50 (1)	390 (1)	5	0.4	0.4
1,2,3-TCB	5 (1)	5 (2)	0.5	0.005	0.005
1,2,4-TCB	50 (1)	127 (2)	5	0.1	0.1
1,3,5-TCB	50 (1)	615 (1)	5	0.6	0.6
1,2,3,4-TeCB	50 (1)	160 (1)	5	0.2	0.2
1,2,3,5-TeCB		7 (1)		0.007	0.007
1,2,4,5-TeCB		10 (1)		0.01	0.01
PeCB	50 (1)	280 (1)	5	0.3	0.3
HCB	500 (1)		(50)		

(n) Aantal taxonomische groepen waarvoor NOEC- danwel L(E)C50-waarden beschikbaar zijn.

(a) De experimentele waarden (W) zijn op basis van het gehalte aan organisch materiaal in de toetsbodem (% OM-t) omgerekend naar een geschatte waarde in een "standaardbodem" (% OM-s = 10%) volgens de formule: $W_{\text{standaardbodem}} = W_{\text{experiment}} \times 10 / \% \text{ OM-t}$.

In de toetsen met planten was het OM-gehalte in de toetsgrond 1.4%, bij de omrekening naar de standaardbodem is uitgegaan van 2%.

(b) Een extrapolatiefactor van 10 is toegepast op de NOEC-waarde.

(c) Een extrapolatiefactor van 1000 is toegepast.

6. EMISSIEBEPERKENDE MAATREGELEN

In "dit" hoofdstuk worden maatregelen besproken om de emissies van chloorbenzenen naar bodem, water, lucht en afval te reduceren. Onderscheid wordt gemaakt tussen autonome ontwikkelingen, reeds in gang gezette al dan niet beleidsgestuurde ontwikkelingen, en aanvullende maatregelen. Bij de bespreking van emissiebeperkende maatregelen ligt het accent op de belangrijkste, in hoofdstuk 2 geïdentificeerde, emissiebronnen van chloorbenzenen. In analogie met hoofdstuk 2 worden de te bespreken emissiebronnen onderverdeeld in de verschillende bedrijfstakken welke chloorbenzenen toepassen en in chloorbenzenen bevattende afvalstromen.

De problematiek van de emissiereductie wordt uitgebreid beschreven in Haskoning (1989).

6.1. TOEPASSING VAN CHLOORBENZENEN

6.1.1. Bestrijdingsmiddelenindustrie

- Autonome ontwikkelingen

De verwachting bestaat dat het verbruik van chloorbenzenen in de bestrijdingsmiddelenindustrie mogelijk enigszins zal toenemen. De toename zal vooral betrekking hebben op het verbruik van MCB's. Voorspellingen omtrent het toekomstig verbruik van chloorbenzenen zijn echter afhankelijk van mogelijke nationale of internationale afspraken inzake de toelating van in Nederland geproduceerde bestrijdingsmiddelen. Op dit moment zijn er geen aanwijzingen dat op korte termijn veranderingen mogen worden verwacht inzake deze toelating (tel. inf. VROM).

De huidige emissie van chloorbenzenen naar oppervlaktewater bedraagt ca. 0,3 ton per jaar. De concentratie van de chloorbenzenen in het geloosde water ligt op ng- of $\mu\text{g.l}^{-1}$ -niveau. Bij alle betrokken bedrijven zijn de afgelopen periode, of worden binnenkort, nieuwe/verbeterde waterzuiveringsinstallaties in gebruik genomen. Vergunningverlenende instanties hebben strengere eisen gesteld aan o.a. emissies naar oppervlaktewater in het kader van het verlenen van een gewijzigde VWO-vergunning. Chloorbenzenen worden niet in alle gevallen specifiek genoemd in de lozingseisen. Door verbeterde zuiveringsinstallaties en toenemend hergebruik van chloorbenzenen als oplosmiddel mag worden aangenomen dat de concentraties in afvalwater zullen afnemen.

De emissie van chloorbenzenen naar lucht bedraagt jaarlijks ruim 12 ton en bestaat grotendeels uit een emissie van MCB tijdens de produktie van tetradifon. Eén van de voorwaarden van de gewijzigde Hinderwetvergunning stelt, ingaande 1 januari 1991, aan de emissie van MCB naar lucht een maximum van 3 kg per uur. Bij een geplande produktietijd van 2.000 uur per jaar, betekent dit een jaarlijkse emissie van 6 ton. De andere emissies van chloorbenzenen worden voornamelijk veroorzaakt door het verpompen van vloeistoffen en het afvullen van ketels en vaten. Deze emissies zijn moeilijk te vermijden. Verdere reducties zijn mogelijk door "good housekeeping".

6.1.2. Overige chemische industrie

- Autonome ontwikkelingen

De produktie van tetrachloormethaan (tetra) en tetrachloorethyleen (per) is in 1990 beëindigd. Tijdens het produktieproces komt jaarlijks ca. 600 ton chloorhoudend afval vrij hetgeen ca. 430 ton HCB bevat. Door het beëindigen van de produktie wordt de jaarlijkse emissie van 75 kg HCB naar lucht en van 3 kg HCB naar oppervlaktewater vermeden.

Tijdens de produktie van isocyanaten wordt ca. 50 kg MCB geëmitteerd naar (zout) oppervlaktewater (tel. bedr. inf.). In de herziene WVO-vergunning wordt de eis gesteld aan de EOX-concentratie van maximaal 1 mg/l. Momenteel is de emissie naar lucht ca. 80 ton MCB per jaar. Het betrokken bedrijf heeft aangekondigd dat, na vaststelling van de omvang van de emissie, maatregelen zullen worden getroffen om de emissie naar lucht te reduceren. Momenteel worden onderdelen van het produktieproces onderzocht om vast te stellen waar en in welke mate de emissie optreedt. Op korte termijn zullen controlerende instanties worden benaderd om de maatregelen en de tijdsduur van realisatie te bespreken.

6.1.3. Textielindustrie

- Aanvullende maatregelen

Aanvullende maatregelen ter reductie van emissies van 1,2,4-TCB kunnen worden onderverdeeld in vervangende middelen, procesmaatregelen en zuiveringstechnieken.

Het verven van wol/polyestermengsels is niet mogelijk zonder gebruik te maken van carriers. Wol/polyestermengsels kunnen bij het verven slechts tot

120 °C verhit worden omdat anders de wolvezels onherstelbaar beschadigd worden. De concentratie van carriers kan echter worden teruggebracht bij oplopende temperatuur, van 2-8 g.l⁻¹ bij 100 °C, 2-5 g.l⁻¹ bij 106-108 °C tot 1 g.l⁻¹ bij 120 °C. Teneinde de wol te beschermen bij een temperatuur van 120 °C dient echter een heterocyclische methyolverbinding (op basis van formaldehyde) te worden toegevoegd (Tebodin, 1987; CUWVO, 1989). De toepassing van een heterocyclische methyolverbinding vindt echter in Nederland niet (meer) plaats. Bij het verven van polyester/katoenmengsels is het gebruik van carriers niet noodzakelijk (Tebodin, 1987; CUWVO, 1989). Een procesmaatregel die emissies van 1,2,4-TCB kan beperken is het terughouden of afvoeren van restbaden kleurstof als chemisch afval (Tebodin, 1987; CUWVO, 1989).

Het afvalwater van de textielveredelingsindustrie wordt, na een eventuele voorzuivering, geloosd op het riool. Emissies van 1,2,4-TCB kunnen worden gereduceerd door het water te zuiveren voordat op het riool wordt geloosd. Naast het beperken van het gebruik van carriers kan voor het verven van wol/polyestermengsels 1,2,4-TCB vervangen worden door niet-gehalogeneerde carriers als orthofenylfenol en bifenyl.

Het is weinig zinvol specifieke zuiveringstechnieken voor alleen 1,2,4-TCB voor te stellen. De afvalwatersituatie in de textielveredelingsindustrie en de tapijtindustrie is de laatste jaren onderwerp van discussie.

Aanvullende maatregelen ter reductie van milieubezwaarlijke stoffen werden medio 1989 verwacht. Gezien de aard van de stoffen en de jaarlijks verbruikte hoeveelheden (ca. 0,5 ton 1,2,4-TCB tegen meer dan 200 ton kleurstoffen) zullen de maatregelen met name betrekking hebben op kleurstoffen, schimmelwerende middelen en zware metalen en in mindere mate op carriers als 1,2,4-TCB.

6.1.4. Schoonmaakmiddelen en desinfectantia

- Autonome ontwikkelingen

De toepassing van 1,4-DCB in luchtverfrissers, toiletblokjes, urinoir-tabletten en mottenballen is in de periode 1985-1988 teruggelopen van ca. 350 ton naar ca. 100 ton per jaar. De meeste bedrijven in Nederland passen 1,4-DCB niet meer toe in genoemde produkten (tel. bedr. inf.). 1,4-DCB wordt momenteel nog toegepast in luchtverfrissers (blocs), toiletblokjes en urinoir-tabletten. Volgens de enkele bedrijven die 1,4-DCB nog in deze produkten verwerken en een producent van 1,4-DCB, zal het verbruik zich

stabiliseren op ca. 80 ton per jaar in de 90-er jaren (tel. bedr. inf.). Volgens de andere producent van 1,4-DCB zal het verbruik in Nederland wellicht worden gereduceerd tot nul in 1993 (tel. bedr. inf.).

- Aanvullende maatregelen

Op dit moment bestaan er geen concrete beleidsplannen ten aanzien van de toepassing van 1,4-DCB in luchtverfrissers etc. (tel. inf. VROM). De verwachting bestaat tevens dat enkele bedrijven 1,4-DCB zullen blijven toepassen zo lang dit niet wordt verboden. Het verdient aanbeveling maatregelen in internationaal verband af te spreken teneinde de import van 1,4-DCB bevattende produkten te kunnen beëindigen. Deze import is grotendeels afkomstig uit Japan en Zwitserland.

* Vervangende verbindingen voor 1,4-DCB zijn voorhanden. Als vervangers voor 1,4-DCB worden wasactieve stoffen toegepast waaraan een parfum is toegevoegd.

6.1.5. Overige bedrijfstakken

- Autonome ontwikkelingen

Chloorbenzenen worden in de overige bedrijfstakken niet (meer) toegepast en derhalve zijn aanvullende beleidsmaatregelen niet noodzakelijk. Desondanks zijn chloorbenzenen in het afvalwater van enkele bedrijfstakken aangetroffen. Het verdient aanbeveling nader onderzoek naar de herkomst van chloorbenzenen in het afvalwater te verrichten.

6.1.6. Diffuse emissies

In huishoudelijk afvalwater werden aantoonbare concentraties aangetroffen van MCB, 1,2-DCB, 1,4-DCB, 1,2,3-TCB, TeCB én HCB, terwijl ook in het afvalwater van verschillende bedrijfstakken chloorbenzenen aanwezig zijn.

In beide onderzoeken kon geen eenduidige verklaring gegeven worden voor de aanwezigheid van chloorbenzenen in het afvalwater omdat chloorbenzenen niet direct overal werden toegepast. Een uitzondering vormt 1,4-DCB wat direct

wordt toegepast in toiletblokjes en urinoirtabletten. Opgemerkt wordt dat de bijdrage aan diffuse belasting van water en bodem door atmosferische depositie relatief van groot belang is (zie figuur 4.4.), en dat de emissies van de betreffende chloorbenzenen in alle gevallen (uitgezonderd

1,4-DCB) kleiner zijn dan 100 kg per jaar. Aanvullende maatregelen lijken derhalve weinig urgent.

6.1.7. Stedelijk afval

Voor huishoudelijk afval (ca. 70% van het stedelijk afval) is als beleid voor het jaar 2000 voorgenomen dat de helft van het afval zal worden verbrand en de andere helft zal worden hergebruikt (VROM, 1988). Het storten van huishoudelijk afval zou hiermee worden beëindigd. In 1986 werd ca. 50% van het huishoudelijk afval gestort. Om deze beleidsvoornemens te realiseren worden de volgende concrete maatregelen voorgesteld (VROM, 1988):

- verbod om bepaalde produkten op de markt te brengen;
- gescheiden aanbod en inzameling van componenten;
- wijziging in het acceptatiebeleid van verwerkingsinrichtingen;
- verhoging van verwerkingstarieven;
- verbranding van niet te hergebruiken huishoudelijk afval.

Op basis van een geschatte hoeveelheid van 6 miljoen ton huishoudelijk afval in het jaar 2000, kan een schatting gemaakt worden van de emissies van chloorbenzenen via de verwerking van stedelijk afval. In eerste instantie wordt aangenomen dat de concentratie chloorbenzenen in stedelijk afval constant blijft over de periode 1987-2000. Via stedelijk afval wordt dan jaarlijks maximaal 12 kg chloorbenzenen afgevoerd waarvan de helft wordt verbrand en de andere helft hergebruikt. Bij een verbrandingsrendement van minimaal 98% betekent dit dat maximaal een emissie naar lucht zal optreden van 0,24 kg per jaar en dat maximaal 0,24 kg zal belanden in vliegias (doelstelling 100% hergebruik in 2000). Deze emissies zijn verwaarloosbaar.

Het hergebruik van huishoudelijk afval zal volgens de taakstelling van VROM in het jaar 2000 toenemen tot 50% van de totale hoeveelheid tegen 15% in 1986 (VROM, 1988). De fracties stedelijk afval welke in aanmerking komen om in toenemende mate hergebruikt te worden (voornamelijk groente-, fruit- en tuinafval) bevatten in de regel minder chloorbenzenen dan de fracties die verbrand worden (Bremmer et al., 1987, 1988; Cornelissen, 1987; Janssens et al., 1988). Gezien de toch al zeer lage concentraties van chloorbenzenen in huishoudelijk afval, mag verwacht worden dat chloorbenzenen in hergebruikt huishoudelijk afval niet aanwezig zullen zijn.

6.1.8. Zuiveringsslib

De beleidsvoornemens inzake zuiveringsslib (VROM, 1988) moeten resulteren in een afname van stortingen toepassing als meststoffen een toename van verbranden van zuiveringsslib en in een verminderde hoeveelheid zuiverings-slib in het jaar 2000 (in 1986 ca. 0,6 miljoen ton droge stof).

In hoofdstuk 2 is aangegeven dat de totale hoeveelheid zuiveringsslib minder dan 100 kg chloorbenzenen bevat. Bij realisatie van de beleidsvoornemens zal in het jaar 2000 zowel de diffuse bodembelasting als emissies naar lucht door de verbranding van zuiveringsslib verwaarloosbaar klein zijn.

6.2. **SAMENVATTING EN CONCLUSIES**

Reeds in gang gezette, al dan niet beleidsgestuurde ontwikkelingen hebben geresulteerd in een afname van het gebruik van chloorbenzenen. De huidige emissies van chloorbenzenen worden voornamelijk veroorzaakt door de toepassing van 1,4-DCB in luchtverfrissers (blokjes), toiletblokjes en urinoirtabletten en de toepassing van MCB als oplosmiddel. De genoemde toepassing van 1,4-DCB leidt voornamelijk tot een emissie naar lucht. De verwachting bestaat dat in de nabije toekomst het verbruik van 1,4-DCB zal teruglopen en wellicht in 1992 zal zijn gereduceerd tot nul.

De emissie van MCB naar lucht bij de overige chemische industrie is pas recent onderkend. Momenteel vindt een screening van het productieproces plaats teneinde de emissie in kaart te brengen. Op basis hiervan zullen maatregelen worden genomen om de emissie van MCB te reduceren.

In tabel 6.1. zijn de huidige emissies van chloorbenzenen, de te verwachten emissies in het jaar 2000 bij autonome ontwikkelingen en bij aanvullende emissiebeperkende maatregelen weergegeven. Zeker gelet op de relatief sterke afname van de emissies naar de lucht wordt verwacht dat de atmosferische depositie zal afnemen.

Tabel 6.1. Huidige emissies van chloorbenzenen en schattingen van de te verwachten emissies bij autonome ontwikkelingen en bij aanvullende emissiebeperkende maatregelen (in ton per jaar). Atmosferische depositie is hierin niet verdisconteerd.

	Huidige emissies (1987)	Emissies bij autonome ontwikkelingen (2000)	Emissies bij aanvullende emissiebeperkende maatregelen (2000)
Bodem	2	1,5	1
Water	7,5	4	3
Lucht	370	110	40

7. EVALUATIE

7.1. OVERSCHRIJDING VAN DE HUIDIGE NORMEN EN RICHTWAARDEN

7.1.1. Bodem en grondwater

Gegevens over de belasting van de grond in Nederland zijn alleen beschikbaar voor HCB. Vergelijking van het toetsingsniveau (hfdst. 1, tabel 1.3.) met deze gegevens (hfdst. 4, par. 4.3.1.) geeft aan dat in natuurterreinen de referentiewaarde veelal niet wordt overschreden. Dit is vanzelfsprekend daar de referentiewaarden afgeleid zijn van de gehalten in relatief onbelaste gebieden in Nederland. Uit het Meetnet Bodemkwaliteit blijkt dat in het merendeel van de grond in Nederland de referentiewaarde niet wordt overschreden. Alleen in gronden welke in het verleden zijn behandeld met HCB-bevattende formuleringen van bestrijdingsmiddelen wordt de referentiewaarde ruim overschreden, maar blijven de niveaus gemiddeld onder de toetsingswaarde (B) ten behoeve van nader onderzoek.

Met betrekking tot het grondwater geldt dat de referentiewaarde ($0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$) onder de gangbare detectiegrens ligt. De concentraties in (oever)-grondwater liggen veelal beneden $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ en liggen daarmee onder de toetsingswaarde (B) ten behoeve van nader onderzoek.

7.1.2. Oppervlaktewater en waterbodem

Voorlopige normen zijn geformuleerd voor alle chloorbenzenen m.u.v. MCB (hfdst. 1, tabel 1.4.), terwijl meetgegevens in oppervlaktewater voorhanden zijn m.u.v. MCB en PeCB. De voorlopige normen worden in het Nederlandse zoete en zoute oppervlaktewater niet overschreden, m.u.v. die voor HCB in de Rijn en in enkele kleinere niet-Rijkswateren.

Met betrekking tot de waterbodem zijn alleen gegevens voorhanden over HCB. In de Rijkswateren overschrijdt het HCB-gehalte de gestelde norm met ruwweg een factor 7-8. In waterbodems in N.Brabant wordt de norm veelal niet overschreden. Lokaal kunnen, gerelateerd aan bronnen, verhoogde gehalten voorkomen, waarbij zelfs sprake kan zijn van het overschrijden van de voorlopige signaleringswaarde (Rotterdam-Chemiehaven; Delfszijl-Zeehavenkanaal).

7.1.3. Lucht

Voor het compartiment lucht zijn in Nederland geen normen of richtwaarden voor de algemene milieukwaliteit geformuleerd.

7.2. **RISICO'S EN RISICOGROEPEN**

7.2.1. Risico's voor de mens

- Orale blootstelling

Voor een aantal chloorbenzenen (MCB, 1,2-DCB, 1,4-DCB en HCB) zijn voldoende gegevens beschikbaar om een wetenschappelijk onderbouwde advieswaarde te afleiden. Op basis van langdurend onderzoek is geconcludeerd dat voor MCB en 1,2-DCB geen bewijs is voor carcinogeniteit in proefdieren. Voor 1,4-DCB en HCB was er respectievelijk beperkt en voldoende bewijs voor carcinogeniteit. In beide gevallen ging het ontwikkelen van tumoren gepaard met het optreden van toxiciteit in de doelorganen (lever en nieren). Met betrekking tot de genotoxiciteit is geconcludeerd dat de gegevens te beperkt zijn om de chloorbenzenen als genotoxisch te beschouwen. Om deze reden en vanwege de correlatie tussen toxiciteit en carcinogeniteit werd voor deze chloorbenzenen voorlopig het bestaan van een drempelwaarde aangenomen. Voor de overige chloorbenzenen werd een indicatieve advieswaarde afgeleid. In tabel 7.1. zijn de voorgestelde maximaal aanvaardbare dagelijkse innamen vergeleken met het blootstellingsniveau in Nederland via voeding en drinkwater.

Tabel 7.1. Vergelijking van de voorgestelde toxicologisch maximaal aanvaardbare orale dosis met de actuele totale blootstellingsniveaus in Nederland (in $\mu\text{g}/\text{dag}$, uitgaande van een lichaamsgewicht van 60 kg). Indicatieve maximaal aanvaardbare orale doses zijn tussen haakjes vermeld.

Stofnaam	Aanvaardbare orale dosis	Actuele orale dosis
MCB	18.000	<1
1,2-DCB	36.000	<1
1,3-DCB	(12.000)	<1
1,4-DCB	12.000	<1
TCB's	(1.200)	<1
TeCB's	(3.000)	<1
PCB	>30	<1
HCB	30	0,3 (max. 1)

Gezien de grote verschillen tussen de maximaal aanvaardbare dosis en het gemiddelde en maximale blootstellingsniveau kunnen de risico's van genoemde chloorbenzenen als nihil worden beschouwd. Gegeven het feit dat:

- het gehalte van de overige individuele chloorbenzenen in drinkwater beneden de detectiegrens ligt (geschatte maximale dosis $0,02 \mu\text{g}$ per dag, uitgaande van een consumptie van 2 l per persoon per dag),
 - HCB zeer waarschijnlijk relatief in de hoogste gehalten in voeding voorkomt door het relatief sterke accumulatieve karakter van deze congeneer,
 - HCB zeer waarschijnlijk het meest toxische chloorbenzeen is,
- kan worden verondersteld dat de risico's van de chloorbenzenen, waarvoor onvoldoende gegevens voorhanden zijn om een advieswaarde te geven, niet groter zijn dan die van HCB, mits deze chloorbenzenen niet genotoxisch carcinogeen zijn.

- Inhalatoire blootstelling

Vanwege onvoldoende gegevens bleek het niet mogelijk advieswaarden af te leiden voor de inhalatoire blootstelling. Wel zijn er voor een aantal chloorbenzenen niveaus waargenomen waar beneden geen toxische effecten werden waargenomen, variërende van $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ voor de TCB's, en 500-600 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ voor DCB's tot $2000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ voor MCB. De marge tussen deze experimenteel vastgestelde no-effect levels en actuele maximale

blootstellingsniveaus (zie tabel 4.16.) bedraagt voor alle stoffen meer dan 10^6 . Deze marge lijkt voldoende groot om de risico's van de huidige blootstellingsniveaus van genoemde chloorbenzenen als zeer beperkt te beschouwen.

Ofschoon voor de overige chloorbenzenen geen effectgegevens beschikbaar zijn, is het op grond van de emissiegegevens (tabel 2.7.) en de gegevens inzake de concentraties in lucht (tabel 4.8. t/m tabel 4.10.) aannemelijk te veronderstellen dat de risico's van deze stoffen ook beperkt zijn. Een mogelijke uitzondering hierop vormt 1,4-DCB, welk congener als niet-genotoxisch carcinogeen wordt beschouwd (zij het met een beperkte bewijslast) en in relatief hoge concentraties in binnen- en buitenlucht voor kan komen. Een risicogroep vormen die groep van mensen die blootgesteld zijn aan verhoogde 1,4-DCB concentraties als gevolg van de toepassing van deze stof als desinfectiemiddel, met name personen die relatief lang binnenshuis verblijven, zoals babies, peuters, huisvrouwen en bejaarden (naar schatting 50.000-100.000 personen). In die gevallen waarin sprake is van het gebruik van DCB-houdende luchtverfrissers en toiletblokjes bedraagt naar schatting de totale inname gemiddeld $65 \mu\text{g}$ per persoon per dag (op basis van een ademdebiet van 12 m^3 per dag en een verhouding binnen/buitenlucht van 9:3, uitgaande van volledige absorptie). Dit blootstellingsniveau ligt ca. een factor 185 onder het op grond van de orale studies bepaalde maximale aanvaardbare niveau, uitgaande van volledige absorptie na orale blootstelling. Hierbij dient te worden opgemerkt dat in de afgelopen jaren het verbruik van 1,4-DCB aanzienlijk is teruggelopen (van ca. 350 ton in 1985 tot ca. 100 ton in 1988) en na verwachting nog verder zal worden gereduceerd tot 0-80 ton per jaar in de 90-er jaren als gevolg van autonome ontwikkelingen (zie par. 6.1.4.). Op grond van deze overwegingen lijkt het risico van 1,4-DCB verwaarloosbaar, zeker in de naaste toekomst.

- Organoleptische effecten

Chloorbenzenen zijn bekend vanwege de organoleptische eigenschappen. De geurdrempels zijn dermate laag (zie tabel 1.2.) dat deze voor een aantal chloorbenzenen onder de chemisch-analytische detectiegrens liggen. Zo

liggen de concentraties in drinkwater (zie par. 4.6.2.) beneden de chemisch-analytische detectiegrens, maar is het mogelijk dat de geurdrempel voor DCB's en TCB's wordt overschreden. De mate van overschrijding zal in deze situaties dermate gering zijn, dat de hinder beperkt is. Daarbij rijst de vraag in hoeverre in het geval van chloorbenzenen sprake is van hinder: de stoffen verspreiden een aangenaam frisse geur en worden om deze reden toegepast.

7.2.2. Risico's voor ecosystemen

- Aquatisch milieu

Conform de laatste inzichten zijn de beschikbare gegevens onvoldoende om een wetenschappelijk gefundeerde advieswaarde op te stellen, maar is het wel mogelijk indicatieve advieswaarden te geven (tabel 5.3.). In tabel 7.2. is een vergelijking gemaakt tussen deze indicatieve waarden en de concentraties van chloorbenzenen in water. De marge tussen de indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus en de blootstellingsconcentraties via de waterfase is groot. Indien voor het vaststellen van een streefwaarde uitgegaan zou worden van 1% van het maximaal toelaatbare risiconiveau (conform beleidsnotitie Omgaan met Risico's), dan liggen de niveaus in het Nederlands milieu veelal niet hoger dan het streefwaardeniveau.

Gezien de sterke uitwisseling met de waterfase zal biomagnificatie in waterorganismen zeer waarschijnlijk niet optreden.

Indien het wenselijk is te beschikken over advieswaarden voor sediment, lijkt gezien het gebrek aan adequate sedimenttoxiciteitsgegevens het gebruik van evenwichtspartitie-coëfficiënten de meest aangewezen weg (Van de Meent et al., 1990). In tabel 7.3. zijn op basis van een voor gesubstitueerde benzenen afgeleid verband tussen de evenwichtspartitie-coëfficiënt (K_p) en de octanol-waterverdelingscoëfficiënt (K_{ow}) [$\log K_p = 0,73 \log K_{ow} - 1,47$, Schwarzenbach en Westall, 1985] advieswaarden voor het sediment gegeven.

Tabel 7.2. Vergelijking van de indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus voor waterorganismen en de concentraties in oppervlaktewater

Stofnaam	Indicatieve MTR in µg/l)	Concentraties in oppervlaktewater (µg/l)	
		gemiddeld	maximaal
MCB	30	< 0,01 *	?
1,2-DCB	20	0,03	0,6
1,3-DCB	20	0,02	0,3
1,4-DCB	20	0,04	0,6
1,2,3-TCB	10	0,02 **	0,09 **
1,2,4-TCB	10	0,02 **	0,09 **
1,3,5-TCB	10	0,02 **	0,09 **
1,2,3,4-TeCB	5	< 0,002 ***	0,01 ***
1,2,3,5-TeCB	5	< 0,002 ***	0,01 ***
1,2,4,5-TeCB	5	< 0,001	< 0,001
PeCB	2,5	< 0,001 *	< 0,001 *
HCB	0,2	< 0,001	0,01

* schatting op basis van emissiegegevens

** som van TCB's

*** som van TeCB's

Tabel 7.3. Advieswaarden voor chloorbenzenen in sediment afgeleid uit de advieswaarden voor oppervlaktewater (MTR) m.b.v. evenwicht-partitie-coëfficiënten

Stofnaam	MTR-water (µg/l)	log Kp	Partitie-coeff. (l/kg)	MTR-sediment (indicatief, mg/kg)
MCB	30	2,3	200	6
1,2-DCB	20	2,7	500	10
1,3-DCB	20	2,8	630	13
1,4-DCB	20	2,9	800	16
1,2,3-TCB	10	3,1	1300	13
1,2,4-TCB	10	3,2	1600	16
1,3,5-TCB	10	3,25	1800	18
1,2,3,4-TeCB	5	3,5	3200	16
1,2,3,5-TeCB	5	3,5	3200	16
1,2,4,5-TeCB	5	3,5	3200	16
PeCB	2,5	3,8	6300	16
HCB	0,2	4,5	32000	6

Gegevens over de belasting van waterbodems hebben voornamelijk betrekking op HCB. De gehalten in de watersedimenten liggen een minimaal ca. een factor 1000 onder de indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus. De gehalten in zwaar belaste sedimenten in havengebieden liggen ruimschoots onder de indicatieve toelaatbare risiconiveaus.

- Terrestrisch milieu

Het traject van de indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus voor grond zoals vastgesteld op basis van bodemtoxiciteitsgegevens bedraagt $0.01 - 1 \text{ mg.kg}^{-1}$. De voor de waterbodem afgeleide indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus liggen consequent hoger dan de waarden welke voor grond zijn afgeleid, nl. $6-18 \text{ mg.kg}^{-1}$. Eén van de oorzaken hiervan is dat de gehanteerde partitievoëfficiënten voor sediment gelden en niet voor bodem; de partitievoëfficiënten voor bodem liggen in het algemeen door een lager koolstofgehalte in de bodem lager dan die welke voor sedimenten zijn afgeleid.

Gegevens over gehalten in grond zijn alleen maar beschikbaar voor HCB. Gelet op de Kow (tabel 1.2.) en de belasting van de bodem met chloorbenzenen (tabel 2.7.) wordt aangenomen dat de gehalten aan andere chloorbenzenen dan HCB in Nederland in het algemeen veel lager liggen dan 0.01 mg.kg^{-1} .

De concentraties in grondwater (tabel 4.16.) liggen ver beneden de maximaal toelaatbare concentraties zoals voorgesteld voor oppervlaktewater. Op grond van deze schattingen wordt aangenomen dat de risico's verbonden aan het voorkomen van chloorbenzenen in grond en grondwater in Nederland beperkt zijn.

Met betrekking tot de risico's van doorvergiftiging is alleen HCB mogelijk van belang. In planten treedt echter nauwelijks of geen bioaccumulatie op. Ook in planteneters is de bioaccumulatie beperkt; voor HCB bedraagt de bioaccumulatiefactor in vet enkele tientallen, in andere weefsel (spier) is de bioaccumulatiefactor aanzienlijk lager. Carnivoren, zoals otters en aalscholvers zouden niettemin mogelijk een risico-groep kunnen vormen omdat ze specialistische viseters zijn.

Indien op basis van de Kow (gesteld op 5,4 in hfdst.1) wordt uitgegaan wordt van een bioconcentratiefactor van 12.500 voor een vis met 5% vet, dan zou bij de gemiddeld voorkomende concentratie in Nederlands oppervlaktewater van $0,001 \mu\text{g.l}^{-1}$ een gehalte van ruim $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ vis op kunnen treden. Ofschoon geen toxiciteitsgegevens voor otters en aalscholvers beschikbaar zijn, kan worden aangenomen dat de toxiciteit van HCB voor kwartels en aalscholvers weinig verschilt en dat het verschil in toxiciteit voor otters weinig anders is dan die voor andere marterachtige zoals fretten en nertsen. Voor deze diergroepen zijn wel gegevens voorhanden: bij de laagst getoetste concentraties (respectievelijk 5 en 1 mg HCB. kg^{-1} voeder) traden nog onacceptabele effecten op (zie 5.3.). Ofschoon doorvergiftigingseffecten niet kunnen worden uitgesloten lijkt de berekende marge van een factor 100-500 voldoende ruim om de risico's beperkt te achten.

7.3. MILIEUKWALITEITSDOELSTELLINGEN

Voor alle milieucompartimenten geldt dat er onvoldoende gegevens voorhanden zijn om een advieswaarde goed te onderbouwen. Om deze reden kunnen de in tabel 7.4. vermelde waarden uitsluitend als indicatief worden beschouwd. Opgemerkt wordt dat conform de beleidsnotitie "Omgaan met Risico's" (VROM, 1989) de streefwaarden een factor 100 onder de maximaal toelaatbare niveaus liggen.

Tabel 7.4. Indicatieve maximaal-toelaatbare concentraties van chloorbenzenen in het milieu

Stofnaam	Bodem Sediment (mg/kg)	Oppervlakte/Grondwater (µg/l)	Lucht ³ (µg/m ³)
MCB	0,01-1	5-20	30
1,2-DCB	0,01-1	5-20	20
1,3-DCB	0,01-1	5-20	20
1,4-DCB	0,01-1	5-20	20
1,2,3-TCB	0,01-1	5-20	10
1,2,4-TCB	0,01-1	5-20	10
1,3,5-TCB	0,01-1	5-20	10
1,2,3,4-TeCB	0,01-1	5-20	5
1,2,3,5-TeCB	0,01-1	5-20	5
1,2,4,5-TeCB	0,01-1	5-20	5
PeCB	0,01-1	5-20	2,5
HCB	0,01-1	5-20	0,2

7.4. MEETSTRATEGIEËN

Met betrekking tot de bodem en het grondwater wordt een algemene meetstrategie van beperkt belang geacht.

Ten aanzien van het oppervlaktewater kunnen op grond van voorliggende gegevens de meetactiviteiten in Rijkswateren worden beperkt. Onderzoek zou zich kunnen toespitsen op het volgen van de emissies van chloorbenzenen door de bestrijdingsmiddelenindustrie en het analyseren van het ontvangend water ter plekke. Meetactiviteiten m.b.t. het sediment zijn niet noodzakelijk.

Betreffende de lucht zijn eveneens meetinspanningen op nationale schaal niet noodzakelijk. Wel is het van belang om de verwachte ontwikkeling in het gebruik en emissies van MCB (bestrijdingsmiddelenindustrie) 1,4-DCB (schoonmaakmiddelen en desinfectantia) te volgen.

7.5. HAALBAARHEID VAN DE MILIEUKWALITEITSEISEN

Op basis van de gegevens over de concentratieniveaus in het milieu in Nederland wordt aangenomen dat over het algemeen deze concentraties de streefwaarden (gedefinieerd als 1% van de maximaal aanvaardbare concentratie) niet overschrijden. Door autonome ontwikkelingen zullen de concentraties in het milieu nog verder afnemen. Mogelijkerwijs vormt de concentratie aan MCB een uitzondering. De toename zal echter zeer waarschijnlijk niet leiden tot zorgwekkende situaties.

7.6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Ofschoon niet alle gegevens beschikbaar zijn voor een adequate risico-beoordeling, lijkt de conclusie gerechtvaardigd dat de risico's verbonden aan de huidige en in de naaste toekomst te verwachten concentraties aan chloorbenzenen in het milieu in het algemeen beperkt zijn. Zowel voor de mens als voor aquatische en terrestrische organismen liggen (voor zover bekend) de huidige blootstellingsniveaus ruim beneden de toxicologische aanvaardbare grenzen en worden hiervan afgeleide streefwaarden (gesteld op 1% van het maximaal toelaatbare niveau conform notitie "Omgaan met Risico's, VROM, 1989") in de meeste situaties niet overschreden.

Gelet op de autonome ontwikkelingen (inclusief vermindering van verbranding van PVC-houdend afval in het kader van de dioxinen-problematiek) zullen de blootstellingsconcentraties en daarmee de risico's van chloorbenzenen in de naaste toekomst verder afnemen. Hiermee lijkt de noodzaak voor aanvullende maatregelen voor een verdere reductie van de emissies van chloorbenzenen achterhaald. Verder onderzoek ter ondersteuning van beleidsmaatregelen is niet noodzakelijk. Wel is vanuit wetenschappelijk gezichtspunt onderzoek gewenst naar de vorming van chloorbenzenen in afvalwater.

BIJLAGE A: Afleiding indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus voor ecosystemen

Afhankelijk van de aard en hoeveelheid van informatie verkregen uit laboratoriumexperimenten wordt onderscheid gemaakt in een "preliminary hazard assessment" en een "refined hazard assessment". Gegeven de beschikbare informatie over de ecotoxiciteit van chloorbenzenen beperkt deze bijlage zich tot de "preliminary assessment". Onderhavige methode moet worden beschouwd als een basis voor het beoordelen van een stof; afwijking van deze procedure is mogelijk indien goed onderbouwd.

PRELIMINARY HAZARD ASSESSMENT

Deze methode wordt gehanteerd als onvoldoende informatie beschikbaar is om een maximaal toelaatbaar risiconiveau af te leiden. Dit is het geval als de data-set minder dan 4 chronische NOEC-waarden omvat van verschillende soorten (verschillend in functie, bouwplan, blootstellingswijze e.d., zodat enigszins tegemoet wordt gekomen aan de verscheidenheid aan soorten cq. taxonomische groepen in ecosystemen). Als effectparameters worden in principe uitsluitend parameters beschouwd die direct van invloed zijn op de soort op populatieniveau. Primair zijn dit sterfte, groei en reproductie, secundair zijn dit bv. histopathologische effecten op reproductie-organen, reproductiesnelheid en levensduur. Ook de resultaten van de MicroTox (effecten op de energiehuishouding) worden als ecologisch relevant beschouwd en dienen te worden meegenomen in de evaluatie.

De methode is afgeleid van de methode van de EPA (1984) en van de modificatie hiervan zoals voorgesteld door Van de Meent et al. (1990), en is conform hetgeen is overeengekomen tijdens de OECD-workshop in december 1990. Het verkregen resultaat is een voorlopige ecotoxicologische advieswaarde, waarvan een indicatief maximaal toelaatbaar risiconiveau kan worden afgeleid.

De methode veronderstelt voor alle stoffen een constant verschil (factor 10) tussen acute en chronische toxiciteit en tussen laboratorium single-species toxiciteit en ecosysteem toxiciteit. Het relevante toxiciteitsgegeven wordt gedeeld door een factor, waarvan de grootte afneemt naarmate meer informatie beschikbaar is. Met betrekking tot de dataverwerking gelden de volgende regels:

- De toxiciteitsgegevens worden beoordeeld op representativiteit met betrekking tot abiotische factoren: alleen die toxiciteitsgegevens worden gebruikt, die zijn verkregen uit toetsen uitgevoerd onder in Nederland heersende abiotische omstandigheden (bv. pH, hardheid e.d.).
- Indien toxiciteitsgegevens voor eenzelfde toetssoort beschikbaar zijn op basis van eenzelfde effectparameter, dan worden deze gegevens gewogen door het berekenen van een geometrisch gemiddelde.
- Indien toxiciteitsgegevens voor eenzelfde toetssoort beschikbaar zijn op basis van verschillende effectparameters, dan wordt alleen de laagste waarde gebruikt.
- Indien toxiciteitsgegevens voor verschillende toetssoorten uit een taxonomische groep beschikbaar zijn, dan wordt alleen de laagste waarde gebruikt.
- Indien er een betrouwbare stofspecifieke ratio beschikbaar is tussen een acute L(E)C50-waarde en een chronische NOEC voor eenzelfde soort, dan mag bij onvoldoende chronische waarden deze ratio gebruikt worden voor het afleiden van een chronische NOEC voor een soort waarvoor alleen een acute L(E)C50 voorhanden is. Deze afleiding mag alleen worden toegepast binnen een taxonomische groep (bv. binnen de groepen algen, kreeftachtigen of vissen). In geval meerdere ratio's beschikbaar zijn, wordt uitgegaan van de geometrisch gemiddelde ratio.
- Indien de benodigde informatie slechts deels voorhanden is (bv. minder dan 3 chronische NOEC-waarden voor de obligatoire taxonomische groepen) wordt na toepassing van de betreffende applicatiefactoren de laagst verkregen waarde als indicatief maximaal toelaatbaar risiconiveau beschouwd.

Hieronder volgen de gegevens specifiek voor de diverse milieucompartimenten. Hierbij dient te worden opgemerkt dat, in het kader van integrale normstelling, wordt uitgegaan van evenwicht inzake de verdeling van een stof over de milieucompartimenten en dat derhalve afstemming plaats vindt op basis van het meest risicodragende milieucompartiment.

WATER

Beschikbare informatie	Applicatie factor
Laagste acute L(E)C50 of QSAR-schatting van acute toxiciteit	1000
Laagste L(E)C50 of QSAR voor minimaal een alg, daphnia en een vis	100
Laagste NOEC of QSAR voor minimaal een alg, daphnia en een vis	10

SEDIMENT

Voor het sediment ontbreken veelal toxiciteitsgegevens. Het indicatieve maximaal toelaatbaar risiconiveau wordt gebaseerd op (a) de waarde afgeleid van die vastgesteld voor oppervlaktewater door middel van de evenwichts-partitie methode (EPA, 1989), en (b) de waarde afgeleid voor de bodem op basis van bodemtoxiciteitsgegevens. De laagste waarde wordt als advies-waarde gehanteerd.

BODEM

Voor sediment en bodem zou hetzelfde indicatief maximaal toelaatbaar risiconiveau als uitgangspunt kunnen worden gekozen. Indien echter bodemtoxiciteitsgegevens beschikbaar zijn, dan worden deze als basis genomen. Hierbij worden de toxiciteitsgegevens omgerekend naar die geldend voor de standaardbodem (organische stof 10%; klei 25%). Vervolgens wordt een methode toegepast analoog aan die voorgesteld voor oppervlaktewater:

Beschikbare informatie	Applicatie factor
Laagste acute L(E)C50 of QSAR-schatting van acute toxiciteit	1000
Laagste L(E)C50 of QSAR voor minimaal drie vertegenwoordigers van microbiële processen, regenwormen, geleedpotigen en planten	100
Laagste NOEC of QSAR voor minimaal drie vertegenwoordigers van van microbiële processen, regenwormen, geleedpotigen en planten	10

GRONDWATER

Voor het grondwater ontbreken veelal toxiciteitsgegevens. Het indicatieve maximaal toelaatbaar risiconiveau wordt derhalve (a) gelijkgesteld aan die van oppervlaktewater en (b) afgeleid van die vastgesteld voor bodem door middel van de evenwichtspartitie methode (EPA, 1989). De laagste waarde wordt als advieswaarde gehanteerd.

LUCHT

Met betrekking tot het luchtcompartiment ontbreken veelal gegevens over andere diersoorten dan zoogdieren (vogels, insecten). Gezien het feit dat voor de mens bescherming op individu-niveau wordt nagestreefd, wordt verondersteld dat de voor de mens (hetzij uit dierexperimentele danwel uit epidemiologische gegevens) afgeleide maximale risiconiveaus in de meeste gevallen voldoende restrictief zijn om het ecosysteem te beschermen. Indien aanwijzingen duiden op een grote mate van gevoeligheid van planten, dan wordt analoog aan boven beschreven methode een indicatief maximaal toelaatbaar risiconiveau voor planten afgeleid. De laagste waarde wordt als advieswaarde gehanteerd.

VOEDING

Met name in geval van biomagnificerende stoffen speelt doorvergiftiging een belangrijke rol voor vogels en zoogdieren. Bij het afleiden van een indicatief maximaal toelaatbaar risiconiveau wordt in eerste instantie geen onderscheid gemaakt tussen vogels en zoogdieren, maar wordt voor de totale groep een indicatief maximaal toelaatbaar risiconiveau afgeleid conform volgende tabel.

Beschikbare informatie	Applicatie factor
Laagste LC50 of QSAR-schatting van acute toxiciteit	1000
Laagste L(E)C50 of QSAR voor tenminste 3 verschillende soorten (zoogdieren en/of vogels)	100
Laagste NOEC of QSAR voor tenminste 3 verschillende soorten (zoogdieren en/of vogels) *	10
* sub-acute (blootstelling < 1 maand) gegevens kunnen naar chronische gegevens worden geëxtrapoleerd door toepassing van een extra factor 10	

Op grond van de bio-concentratiefactor (BCF) in het voedsel (bv. in vis), bij meerdere betrouwbare gegevens bepaald als het geometrisch gemiddelde van deze waarden, wordt vastgesteld of de voor de milieucompartimenten afgeleide indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus dienen te worden verlaagd om voldoende bescherming te bieden aan vogels en zoogdieren. Indien meetgegevens inzake de bioconcentratie ontbreken wordt deze afgeleid conform $BCF = 0,05 K_{ow}$.

8. REFERENTIES

8.1. REFERENTIES HOOFDSTUK 1

- Contaminantenboekje (1987)
Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage
- Derde Nota Waterhuishouding (1989)
Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 21 250, nrs. 1-2
- EEG (1975)
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 194
- EEG (1979)
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 281/51
- EEG (1980)
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 20/43
- IDC (1985)
Overzicht normen luchtkwaliteit, M.I.C.-waarden
Interprovinciaal Documentatie Centrum
's-Gravenhage
- IMP-Water 1985-1989 (1984)
Indicatief-Meerjaren Programma Water 1985-1989
Tweede Kamer, vergaderjaar 1984-1985, 19153, nrs. 1-2
- Kamlet, M.J. et.al. (1988)
Environm. Sci. and Technology, 22 (5), 503-509
- Mackay, D. en W.Y. Shiu (1981)
J. Phys. Chem. Ref, Data, 10 (4), 1175-1199
- MPV88 (1987)
Milieuprogramma 1988-1991, voortgangsprogramma
Tweede Kamer, vergaderjaar 1987-1988, 20202, nrs. 1-2
- MPV89 (1988)
Milieuprogramma 1989-1992, voortgangsprogramma
Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 20803, nrs. 1-2
- Nationale MAC-lijst (1989)
Directoraat Generaal van de Arbeid
Voorburg
- NIOSH (1983)
RTECS, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances
- Nota Milieu (1984)
Nota Milieunormen, derde herziene druk
Provincie Groningen, juli 1984
- SCMO (1986)
Inventarisatie en beoordeling van milieukwaliteitsnormen
TNO, Delft
- Rijkswaterstaat (1989)
Persoonlijke mededeling aan J.C. Jumelet (Haskoning)
- Staatsblad 606 (1983)
Besluit van 3 november 1983, houdende regelen inzake kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren
Staatsblad van het koninkrijk der Nederlanden
- Staatscourant 143 (1989)
Ontwerp-wijziging Besluit kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren
Staatscourant 143, 26 juli 1989

Haskoning (1989)

Interimrapport ten behoeve van het toekomstig basisdocument
chloorbenzenen, hoofdstuk 2

Haskoning, Nijmegen

Janssens, H., A.K.D. Liem en R.C.L. Wegman (1988)

Polychloorbifenylen, chloorfenolen en hexachloorbenzeen in
huishoudelijk afval

RIVM rapportnr. 738473002, Bilthoven

Luin, A.B. van (1984)

Lecture presented at IAWPRC's 12th biannual international conference
on water pollution control

Amsterdam 17-21 september 1984

Rijkswaterstaat (1980-1988)

Kwaliteitsonderzoek in de rijkswateren 1980-1988

Lelystad

Sein, A.A., J.J. Sluijmers en E.J.H. Verhagen (1989)

Onderzoek emissies afvalverbrandingsinstallaties.

RIVM rapportnr. 738473006, Bilthoven

Starkenburger, W. van en A.B. van Luin (1985)

Anorganische en organische microverontreinigingen in industrieel
afvalwater

DWB/RIZA notanr. 8611

STORA (1985)

Vuiluitworp van rioolstelsels

STORA, Den Haag

Struijs, J. (1989)

Persoonlijke mededeling, RIVM, Bilthoven

Tebodin (1987)

Afvalwater in de textielveredelingsindustrie

Tebodin, Den Haag

TNO (1989)

Inventarisatie van stoffstromen in het huidige systeem van verwijdering
afvalwater

Rapport nr. R89/056, MT-TNO, Delft

VRM en DWB/RIZA (1986)

Operationalisering van de begrippen best uitvoerbare en best bestaande
technieken. Deelonderzoek farmaceutische industrie

DWB/RIZA, Lelystad

VRM (1986a)

Informatiebundel houtverduurzaming. Handhaving Milieuwetten 1986/9

VRM, Leidschendam

VRM (1986b)

Informatiebundel chemische waterrijen. Handhaving Milieuwetten
1986/13

VRM, Leidschendam

VRM (1987)

Informatiebundel textielveredeling: Handhaving Milieuwetten 1987/20 -

VRM, Leidschendam

VRM (1988)

Notitie inzake preventie en hergebruik van afvalstoffen

Staatsuitgeverij, Den Haag

8.3. REFERENTIES HOOFDSTUK 3

- Anbar, M. en P. Neta (1967)
A compilation of specific bimolecular rate constants for the reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solution
Int. J. of Appl. Radiation and Isotopes, 18, 493-523
- Atkinson, R. (1985)
Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds and atmospheric conditions
Chem. Rev., 85, 69-201
- Atlas, E. en C.S. Giam (1988)
Ambient concentrations and precipitation scavenging of organic pollutants
Water, Air and Soil Pollut., 38, 19-36
- Bailey, R.E. (1983)
Comment on "Chlorobenzenes in sediments, water and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie and Ontario."
Environ. Sci. Technol., 17, 504
- Barber, L.B. (1988)
Dichlorobenzene in groundwater: evidence for long term persistence
Ground Water, 26, no 6, 696-702
- Barber, L.B., E.M. Thurman en M.P. Schroeder (1988)
Long-term fate of organic micropollutants in sewage-contaminated groundwater
Environ. Sci. Technol., 22, 205-211
- Bartholomew, G.W. en F.K. Pfaender (1983)
Influence of spatial and temporal variations on organic pollutant biodegradation rates in an estuarine environment
Appl. Environ. Microbiol., 45, 103-109
- Beall, M.L. (1976)
Persistence of aerally applied hexachlorobenzene on grassland soils
J. Environ. Qual., 5, 367-369
- Beck, J. en K.E. Hansen (1974)
The degradation of quintozone, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene and pentachloroaniline in soil
Pestic. Sci. 5, 41-48
- Beurskens, K. (1988)
Overzicht van organische microverontreinigingen in Ketelmeersediment
Interne publikatie van DBW/RIZA
- Bont, J.A.M. de, M.J.A.W. Vorage, S. Hartmans en W.J.J. van den Tweel (1986)
Microbial degradation of 1,3-dichlorobenzene
Appl. Environ. Microbiol., 52, 677-680
- Bosma, T.N.P., J.R. van der Meer, G. Schraa, M.E. Tros en A.J.B. Zehnder (1988)
Reductive dechlorination of all trichloro- and dichlorobenzene isomers
FEMS Microbiol. Ecol., 53, 223-229
- Boule, P., A. Tissot en J. Lemaire (1985)
Photochimie et environnement: XI: Règles d'orientation de la photohydrolyse de dérivés aromatiques chlorés
Chemosphere, 14, 1789-1793

Boule, P., C. Guyon, A. Tissot, J. Lemaire, R.G. Zika en W.J. Cooper (1987)
Specific phototransformations of xenobiotic compounds: chlorobenzenes and halophenols

Photochemistry of Environmental Aquatic Systems, No. 327, 189th meeting of the American Chemical Society, Miami Beach, Fl., 28 Apr - 3 May 1985, pp. 10-26

Bouwer, E.J. en P.L. McCarty (1981)

Biofilm degradation of trace chlorinated organics. pp 196-202 In: Proceedings of the ASCE Environmental Engineering Division Specialty Conference, Atlanta, GA, July 8-10. American Society of Civil Engineers, Washington D.C.

Bouwer, E.J. en P.L. McCarty (1982)

Removal of trace chlorinated organic compounds by activated carbon and fixed-film bacteria

Environ. Sci. Technol., 16, 836-843

Bouwer, E.J. en P.L. McCarty (1983)

Transformations of halogenated organic compounds under denitrification conditions

Appl. Environ. Microbiol., 45, 1295-1299

Bouwer, E.J., P.L. McCarty en J.C. Lance (1981)

Trace organic behavior in soil columns during rapid infiltration of secondary wastewater

Water Res., 15, 151-159

Bouwer, E.J., P.L. McCarty, H. Bouwer en R.C. Rice (1984)

Organic contaminant behavior during rapid infiltration of secondary wastewater at the Phoenix 23rd Avenue project

Water Res., 18, 463-472

Breugem, P., P. van Noort, S. Velberg, E. Wondergem en J. Zijlstra (1985)

Steady state concentration of the phototransient hydrated electron in natural waters

Chemosphere, 15, 717-724

Bruckmann, P., W. Kersten, W. Funcke, E. Balfanz, J. König, J. Theissen, M. Ball en O. Pöpke (1988a)

The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air

Chemosphere, 17, 2363-2380

Bruckmann, P., W. Kersten, B. Hagendorn, W. Funcke, E. Balfanz, J. König, J. Theissen, M. Ball en O. Pöpke (1988b)

Die Luftbelastung Hamburgs durch chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) und ausgewählte Kohlenwasserstoffe

Hamburger Umweltberichte 22/88

Bunce, N.J., J.P. Landers, J.A. Langstrom en J.S. Nakai (1988)

An assessment of the importance of direct solar degradation of some simple chlorinated benzenes and biphenyls in the vapor phase

Environ. Sci. Technol., 23, 213-218

Canton, J.H., W. Slooff, H.J. Kool, J. Struijs, Th. J. M. Pouw, R.C. C. Wegman en G.J. Piet (1985)

Toxicity, Biodegradability and accumulation of a number of Cl/N-containing compounds for classification and establishing water criteria

Reg. Toxicol. and Pharmacology, 5, 123-131

- Cohen, Y., W. Cocchio en D. Mackay. (1978)
 Laboratory study of liquid-phase controlled volatilization rate in presence of wind waves
 Environ. Sci. Technol. 12, 553-558
- Crosby, D.G. en N. Hamadmad (1971)
 The photoreduction of pentachlorobenzenes
 J. Agr. Food Chem., 19, 1171-1174
- Crossland, N.O. en C.J.M. Wolff (1985)
 Fate and biological effects of pentachlorophenol in outdoor ponds
 Envir. Toxicology and Chemistry, 4, 73-86
- Dewar, M.J.S. en W. Thiel (1977)
 Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen
 J. Amer. Chem. Soc., 99, 4907-4917
- Dewar, M.J.S. en H.S. Rzepa (1983)
 Ground states of molecules. 53. MNDO calculations for molecules containing chlorine
 J. Comput. Chem., 4, 158-169
- Dime, R.A. (1982)
 Environmental fate of hexachlorobenzene (HCB)
 Ph.D. University of California, Davis
 Diss. Abst. Int. Pt. B - Sci. & Eng., 43, No. 8
- Duinker, J.C. en M.T.J. Hillebrand (1979)
 Behaviour of PCB, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, α -HCH, γ -HCH, β -HCH, dieldrin, endrin and p,p'-DDD in the Rhine-Meuse estuary and the adjacent coastal area
 Netherl. J. of Sea Res., 13, 56-281
- Duinker, J.C., M.T.J. Hillebrand, R.F. Nolting en S. Wellerhaus (1982)
 The river Elbe: processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing
 Netherl. J. of Sea Res., 15, 141-169
- Eisenreich, S.J., B.B. Looney en J.D. Thornton (1981)
 Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem
 Environ. Sci. Technol., 15, 31-39
- Enfield, C.G. en G. Bengtsson (1988)
 Macromolecular transport of hydrophobic contaminants in aqueous environments
 Groundwater, 26 (1), 64-70
- Farhataziz en A.B. Ross (1977)
 Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution
 National standards reference data series, national bureau of standards, 59, 1-122
- Fathpure, B.Z., J.M. Tiedje en S.A. Boyd (1988)
 Reductive dechlorination of hexachlorobenzene to tri- and dichlorobenzenes in anaerobic sewage sludge
 Appl. Environ. Microbiol., 54, 327-330
- Freitag, D., I. Weisgerber, W. Klein en F. Korte (1974)
 Beiträge zur ökologischen Chemie LXXVI. Schicksal von Hexachlorobenzol- ^{14}C in Sommerweizen und Boden nach Saatgutbehandlung
 Chemosphere, 4, 139-142

- Greef, E. de, R. van de Woestijne, F. Mokveld, J.C.H. van Eijkeren en M.C. Snell (1986)
 Het onderzoek naar de vervluchtiging van enige C₁, C₂-alkanen, -alkenen en dichloorbenzeen uit de bodem
 RIVM rapportnr. 840220005 Bilthoven
- Güsten, H., L. Klasinc en D. Maric (1984)
 Prediction of the abiotic degradability of organic compounds in the troposphere
 J. Atmos. Chemistry, 2, 83-93
- Haider, K., G. Jagnow, R. Kohnen en S.U. Lim (1974)
 Abbau chlorierter Benzole, Phenole und Cyclohexan-Derivate durch Benzol und Phenol verwertende Bodenbakterien unter aeroben Bedingungen
 Arch. Microbiol., 96, 183-200
- Haigler, B.E., S.F. Nishino en J.C. Spain (1988)
 Degradation of 1,2-dichlorobenzene by a *Pseudomonas* sp.
 Appl. Environ. Microbiol., 54, 294-301
- Hellmann, M. (1987)
 Modellversuche zur verflüchtigung organischer Spurenstoffe in Oberflächenwässern
 Fresenius Z. Anal. Chem., 328, 475-479
- Hutchins, S.R., M.B. Tomson en C.H. Ward (1983)
 Trace organic contamination of ground water from a rapid infiltration site: a laboratory-field coordinated study
 Environ. Toxicol. Chem., 2, 195-216
- Hutchins, S.R., M.B. Tomson, J.T. Wilson en C.H. Ward (1984)
 Microbial removal of wastewater organic compounds as a function of input concentration in soil columns
 Appl. Environ. Microbiol., 48, 1039-1045
- Isensee, A.R., E.R. Holden, E.A. Woolson en G.E. Jones (1976)
 Soil persistence and aquatic bioaccumulation potential of hexachlorobenzene (HCB)
 J. Agric. Food Chem., 24, 1210-1214
- Judeikis, H.S. (1982)
 Laboratory measurements of acetone over adobe clay soil. In: Heterogeneous Atmospheric Chemistry 103 (edited by Schryer D.R.), Geophysical Monographs 26
 American geophysical Union, Washington D.C.
- Kamlet, M. J., R. M. Doherty, P. W. Carr, D. Mackay, M. H. Abraham en R. W. Taft (1988)
 Linear solvation energy relationships. 44. Parameter estimation rule that allow accurate prediction of octanol/water partition coefficients and other solubility and toxicity properties of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons
 Environ. Sci. Technol., 22, 503-509
- Kilzer, L., I. Scheunert, H. Geyer, W. Kleinen En Korte (1979)
 Laboratory screening of the volatilization rates of organic chemicals from water and soil
 Chemosphere, 10, 751-761
- Kincannon, D.F. en Y. Sin Lin (1986)
 Microbial degradation of hazardous wastes by land treatment
 Proc. Ind. Waste Conf., 40, 607-619

- Kloskowski, R., I. Scheunert, W. Klein en F. Korte (1981)
Laboratory screening of distribution, conversion and mineralization of chemicals in the soil-plant-system and comparison to outdoor experimental data
Chemosphere, 10, 1089-1100
- Kuhn, E.P., P.J. Colberg, J.L. Schnoor, O. Wanner, A.J.B. Zehnder en R.P. Schwarzenbach (1985)
Microbial transformations of substituted benzenes during infiltration of river water to groundwater: laboratory column studies
Environ. Sci. Technol., 19, 961-968
- Lagas, P., M.C. Snell, F.I. Kappers, W.G. Pool en S. van den Berg (1986)
Gedrag van gechloreerde koolwaterstoffen in de bodem: resultaten van kolomproeven
RIVM rapportnr. 840220006, Bilthoven
- Leeuw, F.A.A.M. de (1989)
Persoonlijke mededeling
- Lightowlers, P.J. en J.N. Cape (1988)
Sources and fates of atmospheric HCl in the UK and Western Europe
Atmospheric Environment, 22, 7-15
- Ligocki, M.P., C. Leuenberger en J.F. Pankow (1985)
Trace organic compounds in rain-II. Gas scavenging of neutral organic compounds
Atmos. Environ., 19, 1609-1617
- Liss, P.S. en P.G. Slater (1974)
Flux of gases across the air-sea interface
Nature, 247, 181-184
- Mackay, D. en W. Y. Shiu (1981)
A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest
J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 1175-1199
- Mansour, M., P.N. Moza, H. Barlas en H. Parlar (1985)
Ein Beitrag zur Photostabilität organischer Umweltchemikalien in Gegenwart von Wasserstoffperoxid in aquatischen Systemen
Chemosphere, 14, 1469-1474
- Marinucci, A.C. en R. Bartha (1979)
Biodegradation of 1,2,3- and 1,2,4-trichlorobenzene in soil and in liquid enrichment culture
Appl. Environ. Microbiol., 38, 811-817
- Matthess, G. (1989)
Behaviour of organic micro-pollutants in aquifers
In: H.E. Kobus en W. Kinselsbach (eds.). Contaminant transport in groundwater
IHAR Symposium, Stuttgart, 4-6 April
- Meent, van de, D., H.A. den Hollander, W.G. Pool, M.J. Vredenburg, H.A.M. van Oers, E. de Greef en J.A. Luijten (1985)
Organic micropollutants in Dutch coastal waters
IAWPRC-NERC Conference on Estuarine & Coastal Pollution
- Meer, J.R. van der, W. Roelofsen, G. Schraa en A.J.B. Zehnder (1987)
Degradation of low concentrations of dichlorobenzenes and 1,2,4-trichlorobenzene by *Pseudomonas* sp. strain P51 in nonsterile soil columns
FEMS Microbiol. Ecol., 45, 333-341

Newson, J.M. (1985)

Transport of organic compounds dissolved in groundwater

Ground water monitoring reviews, 5 (2), 28-36

Nojima, K. en S. Kanno (1980)

Studies on the photochemistry of aromatic hydrocarbons VII.

Photochemical reaction of *p*-dichlorobenzene with nitrogen oxides in air

Chemosphere, 9, 437-440

Oldenhuis, R., L. Kuijk, A. Lammers, D.B. Janssen en B. Witholt (1989)

Degradation of chlorinated and non-chlorinated aromatic solvents in soil suspensions by pure bacterial cultures

Appl. Microbiol. Biotechnol., 30, 211-217

Oliver, B.G. en K.D. Nicol (1982)

Chlorobenzenes in sediments, water, and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie, and Ontario

Environ. sci. Technol., 16, 532-536

Oliver, B. G. en A. J. Niimi (1983)

Bioconcentration of chlorobenzenes from water by rainbow trout: correlations with partition coefficients and environmental residues

Environ. Sci. Technol., 17, 287-291

Piwoni, M.D., J.T. Wilson, D.M. Walters, B.H. Wilson en C.G. Enfield (1986)

Behavior of organic pollutants during rapid-infiltration of wastewater into soil: I. Processes, definition, and characterization using a microcosm

Hazard. Waste Hazard. Mater., 3, 43-55

Reineke, W. en H.J. Knackmuss (1984)

Microbial metabolism of haloaromatics: isolation and properties of a chlorobenzene-degrading bacterium

Appl. Environ. Microbiol., 47, 395-402

Rinke, M. en C. Zetzsch (1984)

Rate constants for the reaction of the OH-radicals with aromatics: benzene, phenol, aniline and 1,2,4-trichlorobenzene

Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 83-93

Rittmann, B.E., E.J. Bouwer, J.E. Schreiner en P.L. McCarty (1980)

Biodegradation of trace organic compounds in ground water systems

Technical Report no. 255. Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, Calif.

Roberts, P.V., P.L. McCarty, M. Reinhard en J. Schreiner (1980)

Organic contaminant behavior during groundwater recharge

J. Water Pollut. Contr. Fed., 52, 161-172

Rosenstock, H.M., K. Draxl, B.W. Steiner en J.T. Herron (1977)

Energetics of gaseous ions

J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, Suppl. 1

Scheunert, I., E. Topp, J. Schmitzer, W. Klein en F. Korte (1985)

Formation and fate of bound residues of [¹⁴C]benzene and [¹⁴C]chlorobenzenes in soil and plants

Ecotoxicol. Environ. Safety., 9, 159-170

Scheunert, I. en F. Korte (1986)

Comparative laboratory and outdoor studies on the behaviour of ¹⁴C-labelled chlorinated benzenes in soil. pp. 141-143 In: Contaminated

soil; P.J.W. Assink and W.J. van den Brink (eds.)

Martinus Nijhoff Publishers, -Dordrecht, Boston and Lancaster

- Schraa, G., M.L. Boone, M.S.M. Jetten, A.R.W. van Neerven, P.J. Colberg en A.J.B. Zehnder (1986)
 Degradation of 1,4-dichlorobenzene by *Alcaligenes* sp. strain A175
Appl. Environ. Microbiol., 52, 1374-1381
- Schwarzenbach, R.P., E. Molnar-Kubica, W. Giger en S.G. Wakeham (1979)
 Distribution, residence time, and fluxes of tetrachloroethylene and 1,4-dichlorobenzene in Lake Zürich, Switzerland
Environ. Sci. Technol. 13, 1367-1373
- Schwarzenbach, R.P. en J. Westall (1981)
 Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies
Environmental Sci. Technol., 15 (11), 1360-1367
- Schwarzenbach, R.P. en J. Westall (1985)
 Sorption of hydrophobic trace organic compounds in groundwater systems
Water Sci. Technol., 9 (17), 39-55
- Schwarzenbach, R.P., W. Giger, E. Hoehn en J.K. Schneider (1983)
 Behavior of organic compounds during infiltration of river water to groundwater. Field studies
Environ. Sci. Technol., 17, 472-479
- Scully, F.E. en J. Hoigné (1987)
 Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water
Chemosphere, 16, 681-694
- Spain, J.C. en S.F. Nishino (1987)
 Degradation of 1,4-dichlorobenzene by a *Speudomonas* sp.
Appl. Environ. Microbiol., 53, 428-435
- Spain, J.C. en S.F. Nishino (1987)
 Degradation of 1,4-dichlorobenzene by a *Pseudomonas* sp.
Appl. Environ. Microbiol., 53, 1010-1019
- Springer, W. en H.G. Rast (1988)
 Biologischer Abbau mehrfach halogenierter mono- und polyzyklischer Aromaten
Wasser-Abwasser, 129, 70-75
- Struijs, J. (1989)
 Persoonlijke mededeling
- Sugiura, K., M. Aoki, S. Kaneko, I. Daisaku, Y. Komatsu, H. Shibuya, H. Suzuki en M. Goto (1984)
 Fate of 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol, p-chlorobiphenyl, and hexachlorobenzene in an outdoor experimental pond: Comparison between observations and predictions based on laboratory data
Arch. Environ. Contam. Toxicol., 13, 745-758
- Swindoll, C.M., C.M. Aelion, D.C. Dobbins, O. Jiang, S.C. Long en F.K. Pfaender (1988)
 Aerobic biodegradation of natural and xenobiotic organic compounds by subsurface microbial communities
Environ. Toxicol. Chem., 7, 291-299
- Tiedje, J.M., S.A. Boyd en B.Z. Fathepure (1987)
 Anaerobic degradation of chlorinated aromatic hydrocarbons
Dev. Ind. Microbiol., 27, 117-127

- Tissot, A., P. Boule en J. Lemaire (1984)
Photochemistry and environment: VII- The photohydrolysis of chlorobenzene: studies of the excited state involved
Chemosphere, 13, 381-389
- Topping, B. (1987)
The biodegradability of para-dichlorobenzene and its behaviour in model activated sludge plants
Wat. Res. 21, 295-300
- Tucker, W.A. en A.L. Preston (1984)
Procedures for estimating atmospheric deposition properties of organic chemicals
Water, Air and Soil Pollut., 21, 247-260
- Wahner, A. en C. Zetzsch (1983)
Rate constants for the addition of OH to aromatics (benzene, p-chloroaniline, and o-, m- and p-dichlorobenzene) and the unimolecular decay of the adduct. Kinetics into a quasi-equilibrium
J. Phys. Chem., 87, 4945-4951
- Wegman, R.C.C. en A.W.M. Hofstee (1982)
Determination of organochlorines in river sediment by capillary gas chromatography
Wat. Res. 16, 1265-1272
- Wilson, J.T., C.G. Enfield, W.J. Dunlap, R.L. Cosby, D.A. Foster en L.B. Baskin (1981)
Transport and fate of selected organic pollutants in a sandy soil
J. Environ. Qual., 10, 501-506
- Wilson, J.T., J.F. McNabb, B.H. Wilson en M.J. Noonan (1983)
Biotransformation of selected organic pollutants in ground water
Dev. Ind. Microbiol., 24, 225-233
- Wilson, J.T., G.D. Miller, W.C. Ghiorse en F.R. Leach (1986)
Relationship between the ATP content of subsurface material and the rate of biodegradation of alkylbenzenes and chlorobenzene
J. Contam. Hydrol., 1, 163-170
- Wittlinger, R. en K. Ballschmiter (1987)
Global baseline pollution studies XI-Congener specific determination of polychlorinated biphenyls (PCB) and occurrence of alpha- and gamma-hexachlorohexane (HCH), 4,4'-DDE and 4,4'-DDT in continental air
Chemosphere, 16, 2497-2513
- Zetzsch, C. (1983)
Testing the atmospheric persistence of chemicals using pulsed VUV photolysis of H₂O and time resolved resonance fluorescence of OH
Proceedings VI-th World Congress on Air Quality, Paris, 16-20 May 1983, Vol 1, 81-88

8.4. REFERENTIES HOOFDSTUK 4

- Arbeidsinspectie (1986)
MAC-waarden nader beschouwd
Nationale MAC-lijst 1986, supplement
Ministerie van Sociale zaken en Werkgelegenheid, Voorburg
- Ballschmiter, K., I. Braunmiller, R. Niemczyk en M. Smerev (1988)
Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and -dibenzofurans (PCDF) in combustion processes: II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and -dibenzofurans in flame chemistry
Chemosphere, 17 [5], 995-1005

- Bruckmann, P., W. Kersten, W. Funcke, E. Balfanz, J. König, J. Theisen, M. Ball en O. Papke (1988a)
The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air
Chemosphere, 17 [12], 2362-2380
- Bruckmann, P., W. Kersten, B. Hagedorn, E. Balfanz, W. Funcke, J. König, J. Theisen, M. Ball en O. Papke (1988b)
Die Luftbelastung Hamburgs durch chlorierte Kohlenwasserstoffe (CWK) und ausgewählte Kohlenwasserstoffe
Hamburger Umweltberichte 22/28, Hamburg
- Bruin, J. de (1986)
Milieueigenschappen, productie en gebruik in Nederland van organische microverontreinigingen
DBW/RIZA, nota 87.020, Lelystad
- Cuiu, C., R. Halman, K. Li, R.S. Thomas, R.C. Lao, en G. Poole (1986)
Analytical procedures to assay environmental samples for PCDD/PCDF, PAH, PCB, chlorobenzenes (CB) and chlorophenols (CP)
- Chang, L.W., E. Atlas en C.S. Giam (1985)
Chromatographic separation and analysis of chlorinated hydrocarbons and phthalic acid esters from ambient air samples
Int. J. Environ. Anal. Chem., 19, 145-153
- Czuczwa, J., C. Leuenberger en W. Giger (1988)
Seasonal and temporal changes of organic compounds in rain and snow
Atmospheric Environment, 22 [5], 907-916
- Debartoli, M., H. Knoppel, en E. Pecchio (1987)
Integrating "real life" measurements of organic pollution in indoor and outdoor air of houses in northern Italy
In: Seifert, B. et al. (eds)
Indoor air 87
Institute for water, soil and airhygiene, 4
- Dongen, J.E.F. van, J.E.L. Gerbrandy, R.G. de Jong, R.W. Lanting, M.J. Leupen, en G. de Mik (1989)
Gezondheidskundige aspecten en kwaliteiten van het binnenmilieu -voor- onderzoek-
NIPG-TNO, rapportnr. 89003
- Duinwaterleiding 's-Gravenhage (1987)
Jaarverslag 1986
- Edelman, Th. (1984)
Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in de bodem van Nederland; een eerste verkenning
Bodembescherming nr. 34
Min. VROM, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage
- Eerens, H.C. (1990)
Persoonlijke mededeling
- Fast, T., J. Kliest en H. van de Wiel (1987)
De bijdrage van bodemverontreiniging aan de verontreiniging van de lucht in woningen
Rapportnummer 6 van serie milieubeheer, ministerie VROM
- Gemeentewaterleidingen Amsterdam (1988, 1989)
Jaaroverzicht 1987, 1988
- Greve, P.A. en S.J. van Hulst (1977)
RIV rapport 192/77
- Greve, P.A. en S.J. van Hulst (1978)
RIV rapport 221/78

- Greve, P.A. et al. (1989)
Organochloorbestrijdingsmiddelen en PCB's in bodemonsters
RIVM rapport nr. 728709001
- Hartwell, T.D. en E.D. Pellizzari (1987)
Comparison of volatile organic levels between sites and seasons for the total exposure assessment methodology (TEAM) study
Atmos. Environ., 21
- Heida, H. (1986)
Provisional actions for cleaning up the-Volgermeerpolder refuse dump
Chemosphere, 15 [9-12], 1557-1566
- Jaarsveld, J.A. van en D. Onderdelinden (1989)
Verspreiding en depositie van dioxinen, dibenzofuranen en zware metalen geëmitteerd door een afvalverbrandingsinstallatie
RIVM, rapport nr. 738473007, Bilthoven
- Japenga, J., W.J. Wagenaar en A.J. de Groot (1987)
Historisch overzicht van de belasting van uiterwaarden met organische micro-verontreinigingen 1958-1982
Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Waterloopkundig Laboratorium.
- Krause, C., W. Mailahn, C. Schulz, B. Seifert en D. Ullrich (1987)
Occurrence of volatile organic compounds in the air of 500 homes in the federal republic of Germany
In: Seifert, B. et al, (eds)
Indoor air 87
Institute for Water, Soil and Air hygiene, 1
- Kwaadsteniet, J.W. de (1989)
Persoonlijke mededeling
- Lebret, E., H.J. van de Wiel, J.S.M. Boley, B. Brunekreef, D. Noy, E.J. Oranje en K. Biersteker (1984)
Indoor airpollution in the Netherlands
Proceedings Indoor Air, Stockholm
- Lebret, E., H.J. van de Wiel, H.P. Bos, D. Noy, J.S.M. Boley (1986)
Volatile organic compounds in Dutch homes
Environ. internat. 12
- Ligocki, M.P., C. Leuenberger en J.F. Pankow (1985)
Trace organic compounds in rain. II. Gas scavenging of neutral organic compounds
Atmospheric Environment, 19 [10], 1609-1617
- Mackay, D., S. Patterson, B. Cheung en W.B. Neely (1985)
Evaluating the environmental behaviour of chemicals with a level III fugacity model
Chemosphere, 14, 335-374
- Meent, D. van de (1989)
Multicompartmentaal boxmodel Simplexal
RIVM
- Meent, D. dan de, H.A. den Hollander, W.G. Pool, M.J. Vredenburg, H.A.M. van Oers, E. de Greef en J.A. Luijten (1985)
Organic micropollutants in Dutch coastal waters
IAWPRC-NERC Conference on Estuarine & Coastal Pollution, Plymouth, UK
16-19 July
- Morita, M. (1977)
Chlorinated benzenes in the environment
Ecotox. Environ. Saf., 1 [1-6]

- Morita, M. en G. Ohi (1975)
 Paradichlorobenzene in human tissue and atmosphere in Tokyo metropolitan area
 Environ. Pollut., 8
- Pacyna, J.M. en M. Oehme (1988)
 Longrange transport of some organic compounds to the Norwegian Arctic
 Atm. Environm., 22, 243-257
- Peeters, A.A. (1989)
 Persoonlijke mededeling
- Projectgroep Inventarisatie Onderwaterbodems (1987)
 Waterbodems in Noord-Brabant -inventarisatie-
 's-Hertogenbosch
- RIVM (1987)
 Bestrijdingsmiddelen in duplicaat 24-uursvoedingen (deelrapport 1: orchanochloorbestrijdingsmiddelen
 RIVM rapport nr 388474001, maart 1987
- RIWA-Werkgroep waterkwaliteit samenwerkende Rijn- en Maaswaterleiding-bedrijven (1988)
 De samenstelling van het Maaswater in 1985 en 1986
- Rijkswaterstaat (1978-1987)
 Kwaliteitsonderzoek in de rijkswateren
 Kwartaalverslagen 1978-1988
- Sax, I.N. et al. (1981)
 Dangerous properties of industrial materials
 Van Nostrand Reinhold Comp. Inc., New York, 1981-1987
- Smelt, J.H. (1976)
 Gedrag van quintozeen en hexachloorbenzeen in de bodem en opname in gewassen
 Gewasbescherming, 7 (3), 49-58
- Starkenburger, W. van en A.B. van Luin (1985)
 Anorganische en organische microverontreiniging in industrieel afvalwater
 DBW/RIZA, notanr. 8611, Lelystad
- Strothmeier, E., P. Hendel en W. Engewald (1988)
 Bestimmung von monocyclischen aromatischen kohlenwasserstoffen in wasser durch microextraktion und kapillargaschromatographie
 Chemosphere, 17, 801-808
- Termonia, M. en G. Alaerts (1985)
 Trace analysis of organic pollutants in air by polymer adsorption and dual flame ionization detection-electron-capture detection capillary gas chromatography
 J. Chrom., 328, 367-371
- Thijssen, Th.R. en C. Huygen (1985)
 Onderzoek naar de grootschalige achtergrondconcentraties van spoorelementen- en verbindingen in de Nederlandse buitenlucht
 TNO, rapportnr. R85/272, Delft
- Turkstra, E. (1988)
 Problematiek verontreinigde waterbodems
 Rijkswaterstaat, dienst binnenwateren/RIZA, watersystemen delta, WSD-notitie 88-043
- Vandegrift, S.A. (1988)
 Analysis of volatile organic compounds in water by dynamic stripping, thermal desorption, cryofocusing and capillary gas chromatography
 J. Chrom. Sci., 26, 513-516

- Veenendaal, G., L.A.H.M. Verheijen en M.W. Vonk (1985)
De invloed van bodemverontreinigingen en leidingmateriaal op de
drinkwaterkwaliteit
KIWA-mededeling nr. 87., Nieuwegein
- Veenendaal, G., C.G.E.M. van Beek en L.M. Puijker (1986)
Het voorkomen van organische stoffen in het grondwater onttrokken door
de Nederlandse waterleidingbedrijven
KIWA mededeling nr. 97, Nieuwegein
- Vos, R.H. de et al. (1984)
Pesticides and other chemical residues in Dutch total diet samples
(June 1976-July 1978)
Fd. Chem. Toxic., 22, 11-21
- Vos, R.H. de et al. (1987)
Onderzoek van additieven, chemische contaminanten en nutriënten in
totale dagvoedingen, 1984-1986, deel 5, bestrijdingsmiddelen en PCB's
(resultaten na 5 bemonsteringen)
CIVO-TNO rapport nr A/V 87.046/360359
- Wallace, A. en E.D. Pellizzari (1987)
The TEAM study: personal exposure to toxic substances in air, drinking
water and breath of 400 residents of New Jersey, North Carolina and
North Dakota
Environ. Res., 43
- Wammes, J.IJ., R.C.C. Wegman en P.A. Greve (1986)
Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen en verwante
verbindingen in oppervlaktewater
RIVM-rapport 218102005
- WHO (1980)
Toxicological appraisal of halogenated aromatic compounds following
groundwater pollution
WHO, Copenhagen
- Yao, C.C.D. en A. Zlatkis (1987)
A new adsorbent for trace organic analysis in environmental samples
Chromatographia, 23, 370-373

8.5 REFERENTIES HOOFDSTUK 5

Voor nadere details en bijbehorende referenties wordt verwezen naar de
afzonderlijk verschenen appendix Effects

- Bobra, A.M. et al. (1985)
Quantitative structure-activity relationships for acute toxicity of
chlorobenzenes to *Daphnia magna*
Environ. Toxicol. Chem., 4, 297-305
- Hoorstra, J.S. (1988)
Structuur-activiteitsrelaties bij de beoordeling van milieu-risico's:
niet ideaal, wel nuttig
H₂O, 22, 636-639
- Mohtashamipur, E. et al. (1987)
The bone marrow clastogenicity of eight halogenated benzenes in male
NMRI mice
Mutagenesis, (2), 111-113
- Richter, J.E. et al. (1983)
Acute and chronic toxicity of some chlorinated benzenes, chlorinated
ethanes, and tetrachloroethylene to *Daphnia magna*
Ecotoxicol. Environ. Contam. Toxicol., 12, 679-684

- Van Leeuwen, C.J. et al. (1990)
 Quantitative structure-activity relationship for fish early life stage toxicity
 concept publicatie
- De Wolf, W. et al. (1988)
 Quantitative structure-activity relationships and mixture-toxicity studies of alcohols and chlorohydrocarbons: reproducibility of effects on growth and reproduction of *Daphnia magna*
 Aq. Toxicol., 12, 39-49
- Wong, P.T.S. et al. (1984)
 Relationship between water solubility of chlorobenzenes and their effects on a freshwater green alga
 Chemosphere, 13 (9), 991-996

8.6. REFERENTIES HOOFDSTUK 6

- Bremmer, H.J., J.M. Joosten, P.J. Meijer, A.A. Sein, J.J. Sluijmers, E.R. Soczo en R.J. Swart (1987)
 Ontwikkelingen in hoeveelheden van enkele afvalstoffen en hun verwerking
 RIVM rapportnr. 73860503, Bilthoven
- Bremmer, H.J., W.F.J.M. Engelhard, J. van Erkel, J. Joziassse, L.M. Troost, H. Verhagen en K. Visscher (1988)
 Inventarisatie halogeenkoolwaterstoffen in Nederland, afvalstoffen en emissies, verwerkings- en bestrijdingstechnieken
 RIVM rapportnr. 738608002, Bilthoven
- Cornelissen, A.A.J. (1987)
 Sorteeropproeven met huishoudelijk afval, resultaten 1986
 RIVM rapportnr. 738505002, Bilthoven
- CUWVO (1986)
 Diffuse bronnen van waterverontreiniging
 CUWVO, Werkgroep VI, Leidschendam
- CUWVO (1989)
 Afvalwater in de textielveredelingsindustrie
 CUWVO, Werkgroep VI. CUWVO, Leidschendam
- DBW/RIZA (1989)
 Vervolgonderzoek anorganische en organische microverontreinigingen in industrieel afvalwater (nog niet gepubliceerd)
 DBW/RIZA, Lelystad
- Haskoning (1989)
 Interimrapport ten behoeve van het toekomstig basisdocument chloorbenzenen, hoofdstuk 6
 Haskoning, Nijmegen
- Janssens, H., A.K.D. Liem en R.C.L. Wegman (1988)
 Polychloorbifenylen, chloorfenolen en hexachloorbenzeen in huishoudelijk afval
 RIVM rapportnr. 738473002, Bilthoven
- Starkenburger, W. van en A.B. van Luin (1985)
 Anorganische en organische microverontreinigingen in industrieel afvalwater. een inventarisatie
 DBW/RIZA rapportnr. 8611

Tebodin (1987)

Afvalwater in de textielveredelingsindustrie. Rapport in opdracht van
DBW/RIZA

TEBODIN, Den Haag

VRM (1987)

Informatiebundel textielveredeling. Handhaving Milieuwetten 1987/20.

VRM, Leidschendam

VRM (1988)

Notitie inzake preventie en hergebruik van afvalstoffen

Staatsuitgeverij, Den Haag

8.7. REFERENTIES HOOFDSTUK 7

Meent, D. van de, T. Aldenberg, J.H. Canton, C.A.M. van Gestel en W. Slooff
(1990)

Streven naar Waarden

RIVM-rapport nr. 67010001, 131 pp.

Schwarzenbach, R.P. en J. Westall (1985)

Sorption of hydrophobic trace organic compounds in groundwater systems

Wat. Sci. Tech. 17., 39-55

VRM (1989)

Omgaan met risico's

DGM, 2e kamer van de Staten-Generaal, sessie 1988-1989, 21137, 5