

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapportnummer 710401024

BASISDOCUMENT DIOXINEN

A.K.D. Liem, R. v.d. Berg, H.J. Bremmer,
J.M. Hesse en W. Slooff (eds.)

Februari 1993

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid en Straling in het kader van project Aandachtstoffen (710401).

Titel	Basisdocument dioxinen
Trefwoorden	Basisdocument, gechloreerde dioxinen, gechloreerde dibenzofuranen, 2,3,7,8-TCDD, PCDD's, PCDF's, TEQ, bodem-, water-, luchtkwaliteit, voeding, normen, meetmethoden, meetstrategieën, vorming, bronnen, emissies, verspreiding, omzetting, voorkomen, blootstellingsniveaus, humane toxiciteit, ecotoxiciteit, emissiereductie, risicoschatting
Samenvatting	Dit rapport bevat een systematisch overzicht en een kritische evaluatie van de belangrijkste gegevens over de prioritaire stofgroep dioxinen ten behoeve van effectgericht milieubeleid
Datum publikatie	Februari 1993
Opdrachtgever	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directoraat Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen en Risicobeheersing (VROM/DGM/SVS)
Programmacoördinator	Dr. J.A. van Zorge
Projectcoördinator	Dr. J.A. van Zorge
Begeleidingscommissie	Dr. J.A. van Zorge (DGM/SVS, vz.), Ir. L.W.A. Vischer (LNV/MKV), Ir. A.P.M. Blom (DGM/LE), Ing. R. Faasen (RIZA), Dr. H. Roelfzema (WVC/VVP), Ir. M.P.H. de Roos (DGM/A), Dr. G. Kleter (WVC/HIGB), Ing. H.W. Holtring (DGM/LE), Drs. E.R. de Haan (DGM/Bo)
Uitvoerende organisatie	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) met medewerking van BKH adviesbureau
Programmaleider	Dr. W. Slooff (RIVM/ECO)
Projectleider	Drs. A.K.D. Liem (RIVM/LOC)
Deelprojectleiders	Ing. H.J. Bremmer, Ir. R. van den Berg en mw. Drs. J.M. Hesse
Auteurs	Drs. A.K.D. Liem, Ir. R. van den Berg, Ing. H.J. Bremmer, mw. Drs. J.M. Hesse en Dr. W. Slooff (eds.), Drs. P.C. Okkerman (BKH), F. Noppert (BKH), mw. Ir. F. Balk (BKH), Drs. E.H.G. Evers (DGW), Dr. P. van Beelen, Dr. L. van Liere, Ing. J.A. van Jaarsveld, Drs. J.A. Janus, Dr. Ir. A.P.J.M. de Jong, mw. Ir. C.J. Roghair, Drs. A.A. Sein, Dr. W. Slob, Dr. R.D.F.M. Taalman, Drs. R.M.C. Theelen en mw. Ir. M.A. Vaal
Toetsingscommissie	Ir. A.H.M. Bresser, Dr. Ir. H.J.G.M. Derks, Dr. H.A. van 't Klooster, mw. Drs. A.G.A.C. Knaap, Dr. Ir. G. de Mik (vz) en Dr. D. Onderdelinden

VERZENDLIJST

- 1 Directoraat-Generaal voor Milieubeheer - Directie Stoffen, Veiligheid en Straling
- 2 Directeur-Generaal voor Milieubeheer
- 3 Plv. Directeur-Generaal voor Milieubeheer
- 4 - 8 Hoofdingspectie van de Volksgezondheid voor de Hygiëne van het Milieu
- 9 - 12 Hoofdingspectie Gezondheidsbescherming
- 13 - 16 Directie Voeding en Veiligheid van Produkten
- 17 - 19 Geneeskundige Hoofdingspectie van de Volksgezondheid
- 20 - 24 Veterinaire Hoofdingspectie van de Volksgezondheid
- 25 Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 26 - 30 Directie Milieu, Kwaliteit en Voeding van het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij
- 31 Drs. C.J. van Kuijen, Directeur Stoffen, Veiligheid en Straling (DGM/SVS)
- 32 Ir. A.P.M. Blom (DGM/LE)
- 33 Dr. J. de Bruijn (DGM/SVS)
- 34 - 37 Ing. R. Faasen (DBW/RIZA)
- 38 Drs. A. Govers (DGM/SVS)
- 39 Drs. E.R. de Haan (DGM/Bo)
- 40 Ing. H.W. Holtring (DGM/LE)
- 41 Dr. Ir. G. Kleter (WVC/HIGB)
- 42 Dr. K.R. Krijgsheld (DGM/LE)
- 43 Prof. Dr. C.J. van Leeuwen (DGM/SVS)
- 44 Dr. H. Roelfzema (WVC/VVP)
- 45 Dr. J.M. Roels (DGM/Bo)
- 46 Ir. M.P.H. de Roos (DGM/A)
- 47 Dr. A.G.J. Sedee (DGM/SVS)
- 48 Ir. L.W.A. Vischer (LNV/MKV)
- 49 Drs. L.H.H. van Vliet (LNV/Consulentschap NBLF)
- 50 - 56 Ir. J.F.M. van Vliet (DGM/DWZ)
- 57 Drs. R.B.M. Wouters (LNV/MKV)
- 58 Dr. J.A. van Zorge (DGM/SVS)
- 59 - 63 Voorzitter Interdepartementale Coördinatiecommissie Dioxineproblematiek
- 64 - 74 Voorzitter Interdepartementale Begeleidingscommissie Dioxine-onderzoek
- 75 Depot Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
- 76 Directie RIVM
- 77 Dr. R.M. van Aalst
- 78 Prof.Dr.Ir. C. v.d. Akker
- 79 Ir. B.A. Bannink
- 80 Ir. A.H.M. Bresser
- 81 Dr. F.J.J. Brinkmann
- 82 Drs. J.H. Canton
- 83 Dr. Ir. H.J.G.M. Derks
- 84 Ir. N.D. van Egmond
- 85 Drs. A. van der Giessen
- 86 Dr. H.A. van 't Klooster
- 87 Mw.Drs. A.G.A.C. Knaap
- 88 Drs. L.H.M. Kohsiek
- 89 Dr. W.H. Könemann

VERZENDLIJST (vervolg)

- 90 Prof. Dr. R. Kroes
- 91 Prof. Dr. H.A.M. de Kruijf
- 92 Ir. F. Langeweg
- 93 Dr. Ir. G. de Mik
- 94 Dr. J.E.T. Moen
- 95 Dr. D. Onderdelinden
- 96 Drs. J.P.M. Ros
- 97 Ing. J.H. Beenen (Draka Polva BV)
- 98 Ing. A.P.P. Donders (BMRO)
- 99 Drs. J.P.A. Derks (VNCI)
- 100 - 105 Dr. W.J. Bontinck (ECETOC)
- 106 Dr. P.C. Noordam (DGA)
- 107 Prof. Dr. L. Reijnders (Stichting Natuur en Milieu)
- 108 Ing. C.J. Prins (CBS)
- 109 Ing. C. Hoeksema (DGA)
- 110 Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations
- 111 - 129 Auteurs
- 130 Documentatiecentrum ACT
- 131 - Bibliotheek ECO
- 132 Bibliotheek CML
- 133 Bibliotheek LAE
- 134 Bibliotheek EMD
- 135 Bibliotheek ACT
- 136 Bibliotheek LBG
- 137 Bibliotheek LLO
- 138 Bibliotheek LCM
- 139 - 148 Bibliotheek LOC
- 149 - 151 Bibliotheek RIVM
- 152 Ir. P. Koster (CIMI)
- 153 - 154 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 155 - 164 Reserve DGM
- 165 - 190 Bureau Rapportenbeheer

INHOUDSOPGAVE

	blz.
VERZENDLIJST	iii
INHOUDSOPGAVE	v
LIJST VAN SYNONIEMEN, BEGRIPPEN EN AFKORTINGEN	viii
SAMENVATTING	ix
INLEIDING	1
 1	 3
1.1	3
1.2	7
1.3	9
 2.	 10
2.1	10
2.1.1	10
2.2	11
2.2.1	12
2.2.2	13
2.2.3	15
2.2.4	16
2.2.5	17
2.2.6	18
2.2.7	19
2.2.8	20
2.2.9	21
2.2.10	22
2.2.11	23
2.2.12	24
2.2.13	25
2.2.14	25
2.3	26
 3.	 28
3.1	28
3.1.1	28
3.1.2	30
3.2	32
3.2.1	32
3.2.2	33
3.3	36
3.3.1	36
3.3.2	37
3.3.3	38
3.3.4	39
3.4	40
3.4.1	40
3.4.2	40
3.5	41

INHOUDSOPGAVE (vervolg)

	blz.
4	CONCENTRATIES, FLUXEN EN BLOOTSTELLINGSNIVEAUS
4.1	Meetmethoden
4.1.1	Historie
4.1.2	Overzicht van meetmethoden
4.2	Voorkomen in bodem en grondwater
4.2.1	Voorkomen in bodem
4.2.2	Voorkomen in grondwater
4.3	Voorkomen in water en waterbodem
4.3.1	Rijnstroomgebied
4.3.2	Andere rivieren en kanalen
4.3.3	Havens en stagnante wateren
4.3.4	Estuaria en zeeën
4.4	Voorkomen in lucht
4.4.1	Binnenlucht
4.4.2	Buitenlucht
4.4.3	Buitenlandse bijdrage aan concentraties en deposities in Nederland
4.5	Voorkomen in voedsel en drinkwater
4.5.1	Inleiding
4.5.2	Drinkwater
4.5.3	Plantaardige voedingsmiddelen
4.5.4	Vlees en dierlijke produkten
4.5.5	Vet van de voedingsmiddelenindustrie
4.6	Fluxen en achtergrondconcentraties in het milieu
4.7	Blootstellingsniveaus
4.7.1	Bronnen
4.7.2	Voeding
4.7.3	Non food
4.7.4	Zuigelingen
4.8	Samenvatting en conclusies
5	EFFECTEN
5.1	Humane toxiciteit
5.1.1	Kinetiek en metabolisme
5.1.2	Toxiciteit
5.1.3	Genotoxiciteit
5.1.4	Carcinogeniciteit
5.1.5	Toxiciteits equivalentie factoren (TEF's)
5.2	Ecotoxiciteit - Aquatische organismen
5.2.1	Accumulatie
5.2.2	Toxiciteit
5.3	Ecotoxiciteit - Terrestrische organismen
5.3.1	Accumulatie
5.3.2	Toxiciteit
5.4	Toxiciteit voor landbouwhuisdieren.
5.4.1	Accumulatie
5.4.2	Toxiciteit

INHOUDSOPGAVE (vervolg)

	blz.
5.5 Samenvatting en toxicologische advieswaarden	97
5.5.1 Mensen	97
5.5.2 Aquatisch en terrestrisch milieu	100
6 EMISSIEBEPERKENDE MAATREGELEN	112
6.1 Emissiebeperking per bron	113
6.1.1 Afvalverbrandingsinstallaties	113
6.1.2 Verbranding van chemisch afval	115
6.1.3 Stortgas, slib	116
6.1.4 Bestrijdingsmiddelen	116
6.1.5 Metaalindustrie	117
6.1.6 Kabelbranden	117
6.1.7 Verkeer	117
6.1.8 Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties	118
6.1.9 Chemische productieprocessen	118
6.1.10 Verbranding van afvalolie	118
6.1.11 Verbranding van hout	118
6.1.12 Branden	118
6.1.13 Diverse processen	119
6.2 Emissies naar water in 1985 en 1995	119
6.3 Samenvatting en conclusies	121
7 EVALUATIE	122
7.1 Overschrijding van huidige normen en richtlijnen	122
7.2 Overschrijding van TDI en MTRs	123
7.2.1 Risico's voor de mens	123
7.2.2 Risico's voor ecosystemen	125
7.3 Betekenis van genomen en voorgenomen beleid	127
7.4 Lopend c.q. voorgenomen onderzoek - Voorstellen voor toekomstig onderzoek	129
7.4.1 Lopend en voorgenomen onderzoek	129
7.4.2 Voorstellen voor toekomstig onderzoek	131
7.5 Conclusies en aanbevelingen	132
8 NAWOORD	134
9 REFERENTIES	136
9.1 Referenties hoofdstuk 1	136
9.2 Referenties hoofdstuk 2	137
9.3 Referenties hoofdstuk 3	142
9.4 Referenties hoofdstuk 4	148
9.5 Referenties hoofdstuk 5	158
9.6 Referenties hoofdstuk 6	162
9.7 Referenties hoofdstuk 7	163

LIJST VAN SYNONIEMEN, BEGRIPPEN EN AFKORTINGEN

AVI	afvalverbrandingsinstallatie
Congeneer	Aanduiding voor verbindingen binnen dezelfde serie/klasse van verbindingen (bv. 2,3,7,8-TCDD en 1,2,3,7,8-PeCDD zijn PCDD-congeneren)
Dioxinen	De zeventien 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde polychloordibenzo-p-dioxinen (PCDD's) en polychloordibenzofuranen (PCDF's)
Groepsanalyse	Een chemische analyse waarbij alleen de totale hoeveelheid mono-, di-, tri-chloor enz. wordt bepaald (ook wel <i>sombepaling</i> genoemd).
ind	Afkorting voor <i>in normaal toestand droog</i> (101.3 kPa, 273 K)
Isomeer	Aanduiding voor verbindingen met dezelfde molecuulformule (bv. de isomeren 1,2,3,7,8-PeCDD en 2,3,4,7,8-PeCDF hebben beiden de molecuulformule $C_{12}H_3Cl_5O$)
PCDD's	polychloordibenzo-p-dioxinen; groep van 75 chemische verbindingen met oplopende chloreringsgraad (molecuulformule: $C_{12}H_xCl_{8-x}O_2$, waarbij $x=1-8$); daar waar in dit rapport wordt gesproken over PCDD's wordt bedoeld de zeven 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde dibenzo-p-dioxinen, tenzij anders aangegeven
PCDF's	polychloordibenzofuranen; groep van 135 chemische verbindingen met oplopende chloreringsgraad (molecuulformule: $C_{12}H_xCl_{8-x}O$, waarbij $x=1-8$); daar waar in dit rapport wordt gesproken over PCDF's wordt bedoeld de tien 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde dibenzofuranen, tenzij anders aangegeven.
PCB's	polychloorbifenylen; groep van 209 chemische verbindingen met oplopende chloreringsgraad (molecuulformule: $C_{12}H_xCl_{10-x}$, waarbij $x=1-10$); voor het onderscheid tussen de 209 PCB's wordt veelvuldig de zogenaamde IUPAC-nummering gehanteerd.
planaire PCB's	De PCB congenen, die ruimtelijk een vlakke structuur kunnen aannemen. Van deze verbindingen wordt verondersteld, dat ze een toxische werking vertonen, verwant aan het 2,3,7,8-TCDD. De PCB's met IUPAC-nrs. 77 (3,3',4,4'-TeCB), 126 (3,3',4,4',5-PeCB) en 169 (3,3',4,4',5,5'-HxCB) behoren tot deze vlakke PCB's.
RV'89	Richtlijn Verbranden 1989
TDI	Toelaatbare Dagelijkse Inname
TEF	toxiciteits equivalentie factor ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD zoals voorgesteld door de Werkgroep TEF (Van Zorge <i>et al.</i> , 1989)
TEQ	2,3,7,8-TCDD toxiciteitsequivalenten
I-TEQ	TEQ-waarde berekend door sommatie van de waarden voor de zeventien 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde PCDD's en PCDF's, elk vermenigvuldigd met de voor de betreffende verbinding vastgestelde TEF-waarde.

SAMENVATTING

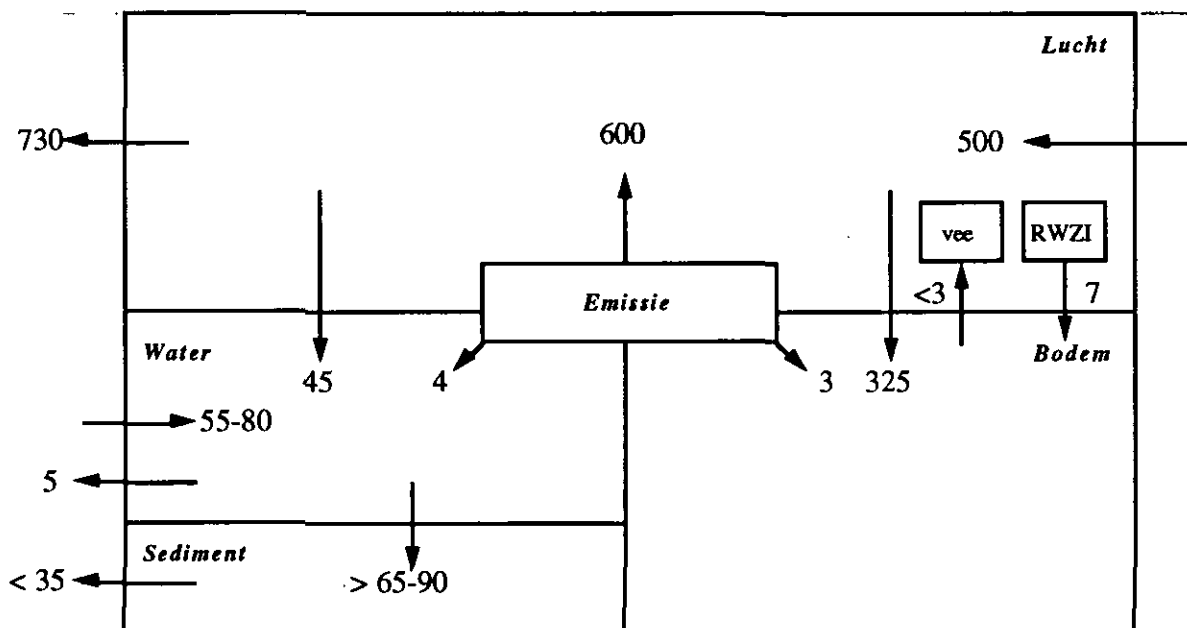
Dit document omvat gegevens over dioxinen inzake de bronnen en verspreiding, de risico's op basis van vergelijking van blootstellingsniveaus en schadelijke concentraties, alsmede de mogelijkheden om deze risico's (verder) te reduceren.

Dioxinen is een verzamelnaam voor polychloordibenzo-p-dioxinen en -dibenzofuranen (PCDD's en PCDF's). Het betreft hier een groep van in totaal 210 tricyclische verbindingen, waarvan de toxiciteit wordt toegeschreven aan een zeventiental congenere met 2,3,7,8-chloor-substitutiepatroon. De totale giftigheid van deze mengsels wordt in Nederland onder gebruikmaking van de zogenaamde internationale Toxiciteits Equivalentie Factoren (I-TEF's) uitgedrukt in toxische equivalenten (I-TEQ) van het 2,3,7,8-TCDD, het meest onderzochte dioxine.

Dioxinen staan sinds het eind van de 70er jaren sterk in de belangstelling. Deze belangstelling is gestoeld op het aantonen van PCDD's en PCDF's in emissies van afvalverbrandingsinstallaties (AVI's). Uit een in 1989 gereedgekomen onderzoek naar de emissies van AVI's werd het op grond van berekeningen waarschijnlijk geacht dat lokaal, als gevolg van emissies van deze verbindingen door AVI's, de toelaatbare dagelijkse inname (TDI) van PCDD's en PCDF's werd overschreden. Dit werd bevestigd door verhoogde dioxineconcentraties in koemelk en daarvan afgeleide produkten in de omgeving van een AVI. Op grond van het voornoemde onderzoek naar emissie en technieken van emissiebeperking werd in het kader van de Richtlijn Verbranden 1989 voor afvalverbrandingsinstallaties een emissiegrenswaarde van $0.1 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3} \text{ ind}$ (in normaal toestand droog) vastgesteld, welke met ingang van 30 november 1993 van kracht wordt. Tegelijkertijd werd op grond van mogelijke overschrijdingen van de TDI en uitgaande van gemiddelde voedingspatronen in het kader van een warenwetregeling een maximaal toelaatbare waarde ($6 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{g}^{-1} \text{ melkvet}$) in melk of van melk(vet) afgeleide eet- en drinkwaren vastgesteld. Voor het milieu werden geen (officiële) normen gesteld.

De hoeveelheid gegevens benodigd voor de kwantificering van dioxine-emissies is beperkt. Dioxinen worden niet commercieel geproduceerd en kennen dan ook geen toepassing; ze worden gevormd bij verbrandingsprocessen en als (ongewenst) bijproduct bij industriële processen. Ofschoon vele potentiële bronnen zijn aan te wijzen, heeft het onderzoek zich vooral gericht op afvalverbrandingsinstallaties voor huishoudelijk en daarmee vergelijkbaar bedrijfsafval, de grootste bron van dioxinen anno 1990 (ca. 2/3 van totale emissie). Andere belangrijke bronnen zijn verbranding van chemisch afval, verdamping uit met pentachloorfenol verduurzaamd hout en de basismetaalindustrie. De belangrijkste emissies vinden plaats naar de lucht (ca. 600 g I-TEQ/jaar). De directe emissies naar water (ca. 4 g I-TEQ/jaar) en bodem (ca. 3 g I-TEQ/jaar) zijn gering ten opzichte van de bijdrage uit andere bronnen (situatie eind 1990). Mede hierdoor vormt de depositie (ca. 325 g I-TEQ/jaar) en toepassing van slib (ca. 7 g I-TEQ/jaar) een belangrijke bijdrage aan de totale belasting van de bodem in Nederland, terwijl voor de belasting van het oppervlaktewater (met name via Rijn en Maas) naast de bijdrage via depositie (ca. 45 g I-TEQ/jaar) de bijdrage door grensoverschrijdende aanvoer (ca. $55\text{-}80 \text{ g I-TEQ/jaar}$) relatief groot is. Uitgaande van de geschatte en berekende gegevens over 1990 is in 1990 de hoeveelheid dioxinen in de Nederlandse bodem toegenomen met ca. 330 g I-TEQ en in waterbodems met meer dan $65\text{-}90 \text{ g I-TEQ}$.

Een overzicht van de stromen en de accumulatie van dioxinen in het Nederlandse milieu is gegeven in figuur A.



Figuur A Schematisch overzicht van de emissies van dioxinen in Nederland, de bijdragen vanuit het buitenland, en de stromen en reservoirs in het Nederlandse milieu (in gram I-TEQ per jaar, situatie eind 1990)

Het meten van lage gehalten dioxinen is complex en arbeidsintensief en pas sinds het eind van de 80er jaren is men in staat deze (relatief kostbare) metingen op betrouwbare isomeer-specifieke wijze uit te voeren. Dit betekent dat informatie over het voorkomen van dioxinen uiterst beperkt is en veelal is geschat op incidentele metingen en gegevens uit het buitenland, in combinatie met berekeningen.

Met betrekking tot de gehalten in de milieucompartimenten kan met voorzichtigheid het volgende worden gesteld. Het gehalte in de bodem (bovenste 10 cm) wordt geschat op 2 tot 5 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s., terwijl rondom AVI's niveaus tot ca. 250 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. kunnen worden verwacht. Op basis van de fysisch-chemische eigenschappen van dioxinen wordt aangenomen dat de concentraties dioxinen (opgelost) in het grondwater en oppervlaktewater over het algemeen zeer laag zijn (< 0.005 ng.l⁻¹). Gehalten in waterbodems suggereren een niveau van ca. 10 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s., maar lokaal (nabij bronnen of lokaal verhoogde bezinking) worden gehalten aangetroffen boven 100 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s., tot niveaus van ca. 4000 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. (Laurenshaven, Chemiehaven). De jaargemiddelde concentratie in de lucht bedraagt 0.01-0.04 pg I-TEQ.m⁻³ in landelijke omgeving, 0.05-0.1 pg I-TEQ.m⁻³ in stedelijk/industrieel gebied tot ca. 1 pg I-TEQ.m⁻³ nabij puntbronnen.

Voor de mens zijn alleen voor de meest toxische congener, 2,3,7,8-TCDD, voldoende gegevens beschikbaar om een advieswaarde af te leiden. De beperkte gegevens voor de andere congenen zijn verwerkt in de zgn. toxiciteitsequivalentiefactoren (TEF). 2,3,7,8-TCDD is carcinogeen bij proefdieren, maar er is onvoldoende bewijs voor carcinogeniteit bij mensen. Uit epidemiologisch onderzoek is chlooracne het enige effect dat consistent gerelateerd is aan 2,3,7,8-TCDD-blootstelling. Op basis van gegevens uit genotoxiciteitsonderzoek, mechanistische studies en het werkingsmechanisme van 2,3,7,8-TCDD, werd bij het vaststellen van de advieswaarde uitgegaan van een drempelwaarde. Op de WHO/EURO bijeenkomst van december 1990 is via een farmacokinetische benadering en gebruikmakend van een veiligheidsfactor van 10, een toelaatbare dagelijkse inname (TDI) van $10 \text{ pg} \cdot \text{kg}^{-1}$ lichaamsgewicht voor 2,3,7,8-TCDD afgeleid. Deze WHO aanbeveling wordt onderschreven. Ten aanzien van de beoordeling van mengsels wordt voorgesteld de advieswaarde te interpreteren als 10 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht per dag.

Voor de algemene bevolking is voeding de belangrijkste blootstellingsbron; voor volwassenen wordt de bijdrage via de voeding geschat op minimaal 90% tot 95%, waarbij melk en melkprodukten alsook produkten op basis van visolie een belangrijk aandeel leveren. De mediane inname via voeding bedraagt ca. 70 pg I-TEQ per dag voor volwassenen, hetgeen overeenkomt met ca. 1 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht per dag. Voor kinderen ligt de dagelijkse inname per kg lichaamsgewicht hoger (ca. 3 pg I-TEQ). Bij de huidige blootstellingsniveaus van PCDD's en PCDF's, zowel vanuit de voeding als via andere bronnen, worden bij kinderen en volwassenen geen nadelige effecten verwacht. Zelfs in de nabijheid van bronnen als AVI's wordt, mede door de maatregelen in het kader van de Warenwetregeling Dioxinen in Melk, overschrijding van de TDI onwaarschijnlijk geacht.

Tijdens de periode dat zuigelingen borstvoeding krijgen, treedt een overschrijding van de advieswaarde op. De gemiddelde dagelijkse inname wordt geschat op circa 150 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht. Op dit moment zijn er echter te weinig gegevens om tot een oordeel te komen omtrent de effecten van een dergelijke overschrijding.

Op basis van beperkte ecotoxiciteitsgegevens zijn indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus (MTRs) afgeleid voor bodem, waterbodem en oppervlaktewater. Voor bodem en water zijn twee MTRs afgeleid, één ter bescherming van de in het desbetreffende compartiment levende organismen ($\text{MTR}_{\text{ecosysteem}}$) en één ter bescherming van predatoren (zoogdieren, vogels) die zich voeden met organismen uit het desbetreffende compartiment ($\text{MTR}_{\text{predator}}$). Gebruikmakend van de evenwichtspartitiemethode heeft dit daarnaast geresulteerd in twee MTRs voor de waterbodem. Voor grondwater zijn noch ecotoxicologische gegevens noch meetgegevens beschikbaar. Een risicobeoordeling is daarom niet mogelijk. In verband met het immobiele karakter van PCDD's en PCDF's in de bodem is het echter onwaarschijnlijk dat grondwaterorganismen een risicogroep vormen.

Voor de bodem is een $\text{MTR}_{\text{ecosysteem}}$ afgeleid van $500000 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$ droge stof en een $\text{MTR}_{\text{predator}}$ van $3 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$ droge stof. Het $\text{MTR}_{\text{ecosysteem}}$ wordt voor zover bekend nergens in Nederland overschreden. Het $\text{MTR}_{\text{predator}}$ komt overeen met zowel in Nederland als in het buitenland gemeten achtergrondgehalten. In de omgeving van AVI's in Nederland zijn

gehalten gemeten die 8-80 maal hoger liggen dan het $MTR_{predator}$, terwijl lokaal, bij illegale brandplaatsen van kabels en auto's en in de stortplaats Volgermeer, gehalten zijn gevonden tot 32000 maal hoger dan het $MTR_{predator}$. Bij dergelijke gehalten treden zeer waarschijnlijk effecten op bij wormetende predatoren.

Op basis van de beschikbare gegevens is geconcludeerd dat het risico voor bodemecosystemen op landelijke en regionale schaal beperkt is. Op regionale schaal (in de omgeving van AVI's) en lokale schaal (met name bij illegale brandplaatsen) is er mogelijk resp. zeer waarschijnlijk sprake van een ontoelaatbaar risico voor wormetende predatoren. Hetzelfde geldt wellicht voor andere carnivore zoogdieren en vogels. Hierbij dient echter gewezen te worden op de onzekerheden in het $MTR_{predator}$ en op het feit dat sterk verontreinigde lokaties meestal relatief klein zijn ten opzichte van het volledige fourageergebied van predatoren.

Voor oppervlaktewater is een $MTR_{ecosysteem}$ afgeleid van $0.0012 \text{ ng I-TEQ.l}^{-1}$ (opgeloste fractie) resp. een $MTR_{predator}$ van $0.00005 \text{ ng I-TEQ.l}^{-1}$ (opgeloste fractie). Een rechtstreekse risicobeoordeling is niet mogelijk vanwege het ontbreken van meetgegevens in water. Voor de waterbodem zijn wel meetgegevens beschikbaar maar er zijn geen toxicologische gegevens voor benthische organismen zodat ook in dit geval een rechtstreekse risicobeoordeling niet mogelijk is. Voor de waterbodem zijn via de evenwichtspartitiemethode MTRs afgeleid van $378 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof (uitgaande van het $MTR_{ecosysteem}$) resp. $15 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof (uitgaande van het $MTR_{predator}$). Het $MTR_{ecosysteem}$ wordt over het algemeen, met uitzondering van enkele zwaar belaste havens, in Nederland niet overschreden. In bijna alle grote rivieren, kanalen en meren werd in de jaren 1983-1985, het $MTR_{predator}$ soms tot enkele tientallen malen overschreden (in sommige zwaar belaste havens tot meer dan 150 maal). In estuaria en het mariene milieu ligt het gehalte (1987-1990) rond het niveau van $MTR_{predator}$. Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat het risico voor aquatische ecosystemen in het algemeen beperkt is, met uitzondering van enkele zwaar belaste lokaties (havens). Op landelijke en lokale schaal is er mogelijk resp. waarschijnlijk sprake van een ontoelaatbaar risico voor visetende predatoren. Hierbij dient echter opnieuw gewezen te worden op de onzekerheden in het $MTR_{predator}$ en op het feit dat sterk verontreinigde lokaties meestal relatief klein zijn ten opzichte van het volledige fourageergebied van predatoren.

De huidige normgeving is vooral gericht om emissiebeperking van specifieke verbrandingsinstallaties en bescherming van de mens door middel van een produktnorm. In de Richtlijn Verbranden 1989 (RV'89) is, voor zowel nieuwe als voor gemoderniseerde bestaande AVI's, op basis van de best beschikbare technieken, een emissiegrenswaarde vastgesteld van $0.1 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ ind. Indien wordt verondersteld dat de emissies door overige bronnen en buitenlandse bronnen ongewijzigd blijven, kan worden berekend dat in die situatie de bijdrage van door AVI's geëmitteerde dioxinen aan koemelk van melkveebedrijven in de nabije omgeving te verwaarlozen zal zijn. Op grond hiervan is geconcludeerd dat de genomen maatregelen in het kader van de RV'89 zullen leiden tot een situatie waarin de mens, zelfs op lokale schaal, voldoende beschermd wordt. Het gehalte in de bodem zal onder dezelfde condities jaarlijks met ca. $0.1 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof toenemen. Deze toename zal nauwelijks van invloed zijn op bodemecosystemen. Echter, aangezien het $MTR_{predator}$ reeds op achtergrondniveau ligt, zal iedere toename derhalve leiden tot een verhoging van het risico voor wormetende predatoren.

Door autonome ontwikkelingen (reeds ingezet beleid) zullen de emissies naar lucht afnemen; verwacht wordt dat in 2000 de emissie van dioxinen met ca. 75% gedaald zal zijn van ca. 600 naar ca. 125 g-I-TEQ per jaar. Belangrijke bronnen zijn dan het gebruik van bestrijdingsmiddelen, metaalindustrie en houtverbranding. De directe emissies naar water en bodem blijven op hetzelfde niveau. Bij een depositie van $12 \text{ ng I-TEQ.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ (situatie vanaf invoeringsdatum Richtlijn Verbranden 1989) wordt geschat dat het gehalte in de bodem jaarlijks met ca. $0.1 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof zal toenemen. In Duitsland, Oostenrijk en Zweden is eveneens een emissiegrenswaarde van $0.1 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ van kracht. In Europees verband is nog geen regeling getroffen. Verwacht wordt daarom dat de invloed van buitenlandse bronnen slechts langzaam zal verminderen. Wat de invloed is van de emissiebeperkende maatregelen op de dioxinegehalten in de vaste residuen, moet nog worden onderzocht. Het is onbekend of de reststoffen kunnen worden toegepast zonder eeuwigdurende nazorg, dan wel dat ze onder IBC-criteria gecontroleerd moeten worden gestort.

Door het treffen van aanvullende maatregelen kan een verdere daling worden voorzien van de emissies naar de lucht en de bodem tot respectievelijk ca. 100 en $0.2 \text{ g I-TEQ per jaar}$, waarbij geen rekening is gehouden met verdere maatregelen inzake met PCP-verontreinigd hout.

INLEIDING

Het effectgerichte milieubeleid op rijksniveau is gericht op het bereiken en het handhaven van een zodanige milieukwaliteit, zodat de gezondheid en het welbevinden van mensen en de instandhouding van dieren, planten, goederen en vormen van gebruik in algemene zin zijn gewaarborgd. In dat kader zijn voor de meeste prioritaire stoffen inmiddels basisdocumenten opgesteld. Deze documenten hebben als doel informatie te verschaffen welke dient als wetenschappelijke basis voor het formuleren van het effectgericht milieubeleid.

Basisdocumenten worden onder verantwoording van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) opgesteld. Dit document werd door het RIVM opgesteld in samenwerking met Adviesbureau Bongaerts, Kuyper en Huiswaard (BKH). Bij het opstellen van het document 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 interdepartementale begeleidingscommissie, bestaande uit met medewerkers van de Ministeries van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM), van Verkeer en Waterstaat (V&W), van Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur (WVC) en van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij (LNV). Het bedrijfsleven leverde door middel van 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.

Dit document gaat over dioxinen. Dit is een verzamelnaam voor polygechloreerde dibenzo-*p*-dioxinen en dibenzofuranen (PCDD's en PCDF's), een groep van gechloreerde aromatische koolwaterstoffen, die sinds de ramp in Seveso (Italië) in de belangstelling staat. In 1989 kwam dioxine uitgebreid in het nieuws na de verontreiniging van de melk uit het Lickebaartgebied onder de rook van de vuilverbrandingsinstallatie in het Rijnmondgebied. Inmiddels is bekend dat dioxinen als onbedoeld bijproduct (als mengsel) vrijkomen bij sommige chemische processen waarvan afvalverbranding het belangrijkste is. In totaal zijn er meer dan 200 verschillende gechloreerde dibenzodioxinen en dibenzofuranen. Het verschil tussen de congenen is het aantal en de plaats van de chlooratomen in het molecuul. Door dit verschil kunnen aanzienlijke verschillen in de mate van giftigheid optreden. Sommige dioxinen zijn nauwelijks giftig, andere zijn zeer giftig. Tot de laatste categorie behoort 2,3,7,8-TCDD. Uiteindelijk blijken 17 dioxinen en dibenzofuranen verantwoordelijk te zijn voor de mate van toxiciteit van mengsels van deze verbindingen. Gewoonlijk wordt de toxiciteit van dergelijke mengsels uitgedrukt in toxische equivalenten (TEQ) van het 2,3,7,8-TCDD, het meest onderzochte dioxine.

In dit basisdocument zal primair aandacht worden besteed aan de 17 toxische PCDD- en PCDF-congeneren. Andere verbindingen die een met 2,3,7,8-TCDD overeenkomstige werking vertonen, zoals de planaire en mono-ortho-planaire PCB's en broom/chloor dioxinen, zullen uitsluitend zijdelings bij de toxicologische beoordeling worden behandeld. Conform de opdracht zal het accent worden gelegd op emissies, concentraties in het milieu, blootstellingsniveaus, de biologische beschikbaarheid en gedrag in biota, en de humane toxiciteit. Eveneens van belang, doch in

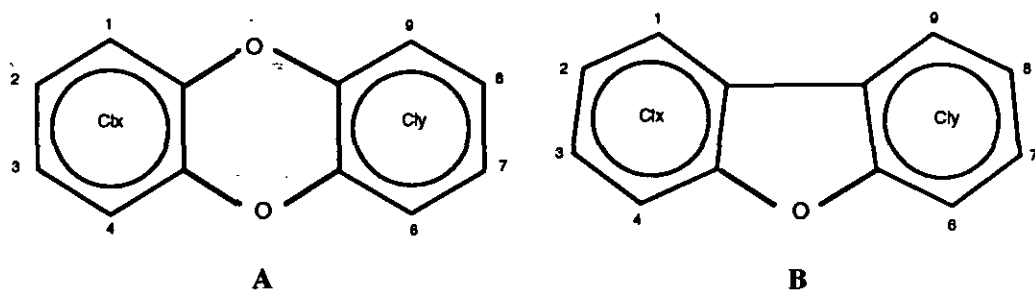
mindere mate, worden de ecotoxiciteit, emissiebeperkende maatregelen en de invloeden van buitenlandse emissies beschouwd. Met betrekking tot diverse onderdelen zal zoveel mogelijk worden uitgegaan van reeds bestaande rapporten en overzichtsartikelen; de oorspronkelijke literatuur wordt alleen geraadpleegd indien er sprake is van inconsistente gegevens c.q. conclusies in de overzichtsartikelen en indien specifieke gegevens gebruikt dienen te worden voor de afleiding van de toxicologische advieswaarden.

Ten aanzien van het voorkomen van dioxinen, is recentelijk een CCRX-document opgesteld. Ten aanzien van het onderzoek naar emissies, verspreiding en risico's van dioxinen ten gevolge van de verbranding van huishoudelijk afval, is in 1992 een overzichtsrapport uitgebracht (HIMH, TNO en RIVM) waarin de diverse gegevens uit het onderzoek uitgevoerd in de voorgaande jaren zijn samengevat en geëvalueerd. Deze gegevens hebben een belangrijk deel van de benodigde informatie opgeleverd voor de opstelling van het onderhavige basisdocument. Teneinde de dioxineproblematiek zo volledig mogelijk in kaart te brengen zijn de diverse onderzoeksgegevens in dit document gecombineerd met gegevens over andere (potentiële) dioxinebronnen (voor zover beschikbaar omstreeks eind 1991) en zijn de huidige inzichten op zowel humaan-toxicologisch als ecotoxicologisch gebied samengevat. Op basis van de beschikbare gegevens worden vervolgens de risico's ingeschat voor mens en ecosysteem en wordt er een prognose gegeven van de ontwikkelingen die in de komende jaren te verwachten zijn.

1 STOFEIGENSCHAPPEN EN BESTAANDE NORMEN

1.1 Stofeigenschappen

De polychloordibenzo-*para*-dioxinen en dibenzofuranen (afgekort resp. PCDD's en PCDF's) vormen tezamen een groep van in totaal 210 tricyclische, planaire, aromatische verbindingen (75 PCDD's en 135 PCDF's, gezamenlijk ook wel aangeduid met "dioxinen"). Figuur 1.1 toont de tricyclische, planaire structuur van deze verbindingen. De basisstructuur wordt gevormd door twee benzeenringen die bij de dibenzodioxinen via twee zuurstofatomen en bij de dibenzofuranen door één zuurstofatoom met elkaar verbonden zijn. Aan elke benzeenring zijn één of meerdere (maximaal 4) waterstofatomen vervangen door een chlooratoom. Tabel 1.1 toont het aantal mogelijke isomeren als functie van het aantal chlooratomen.



Figuur 1.1. Structuurformules van PCDD's (A) en PCDF's (B). $x+y = 1-8$

Tabel 1.1. Aantal PCDD- en PCDF-isomeren als functie van het aantal chlooratomen

aantal Cl-atomen	aantal CDD's	aantal CDF's
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Totaal	75	135

In tabel 1.2 zijn voor enkele PCDD- en PCDF-isomeren uit elke homologe groep de namen en molecuulformules samengevat. Voor de zeventien toxische 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde PCDD's en PCDF's zijn tevens de registratienummers uit de Chemical Abstracts Service vermeld. De term "isomeren" heeft betrekking op verbindingen met dezelfde molecuulformule. De term "congeneren" heeft betrekking op verbindingen binnen dezelfde serie van verbindingen (PCDD's, PCDF's), maar met een variërend aantal chlooratomen. Tabel 1.3 geeft een overzicht van enkele milieu-relevante basisgegevens. De gegevens zijn betrokken uit recente overzichtsartikels van Van der Bolt (1990), WHO (1989) en Shiu et al. (1988).

PCDD's en PCDF's vertonen vergelijkbare fysische en chemische eigenschappen. De eigenschappen kunnen als volgt worden samengevat: (Shiu et al., 1988; WHO, 1989; Van der Bolt, 1990)

- **Structuur en Kow.** PCDD's en PCDF's zijn apolaire en lipofiele verbindingen. Uit de structuur (figuur 1.1) kan worden afgeleid dat de verbindingen géén labiele functionele groepen bevatten. De veelvuldig gebruikte lipofiliteitsparameter Log (Kow) loopt op met een toenemend aantal chlooratomen en varieert van ca. 4.75 voor MCDD en 6.80 voor 2,3,7,8-TCDD tot ca. 8.20 voor OCDD (Shiu et al., 1988, tabel 1.3).
- **Reactiviteit.** PCDD's en PCDF's zijn algemeen zeer stabiel in aanwezigheid van sterke zuren en basen alsook in aanwezigheid van sterk reductieve en oxydatieve agentia. Substitutie-reacties en fotochemische dechlorering zijn waargenomen voor 2,3,7,8-TCDD. OCDD wordt afgebroken in alkalisch milieu bij verhoogde temperatuur (Albro & Corbett, 1977).
- **Thermostabiliteit.** PCDD's en PCDF's blijven stabiel bij extreem hoge temperaturen. Decompositie van 2,3,7,8-TCDD vindt pas plaats bij temperaturen boven 750°C.
- **Oplosbaarheid.** De verbindingen lossen niet of nauwelijks op in (zuiver) water. De oplosbaarheid neemt af met een toenemend aantal chlooratomen (tabel 1.3) en varieert van minder dan 1 pg.l^{-1} (OCDD) tot ca. $400 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ voor MCDD (ca. 200 ng.l^{-1} voor 2,3,7,8-TCDD).
Ook voor de meeste organische oplosmiddelen geldt een beperkte oplosbaarheid. Voor 2,3,7,8-TCDD zijn door Crummett & Stehl (1973) waarden gerapporteerd in de ordegrootte van mg.l^{-1} (methanol) tot g.l^{-1} (o-dichlorobenzeen).
- **Vluchtigheid.** Met het toenemend aantal chlooratomen neemt de vluchtigheid af. De relatieve vluchtigheid kan worden beschreven met de constante van Henry (H, tabel 1.3) die voor verbindingen met een zeer lage oplosbaarheid kan worden afgeleid uit de verhouding van de (gemeten) dampdruk van de pure verbinding en de (gemeten) oplosbaarheid in water bij dezelfde temperatuur. Uit de gerapporteerde gegevens kan bij een toenemend aantal chlooratomen een afname in de Henry's constante worden afgeleid.

De eigenschappen van de PCDF's zijn minder uitgebreid bestudeerd dan die van de PCDD's (tabel 1.3). De schaarse gegevens over de oplosbaarheid in water en de Kow-waarden liggen echter in dezelfde range en vertonen hetzelfde beeld als voor de overeenkomstige dioxinen.

Tabel 1.2. Naamgeving, molecuulgewicht, molecuulformule en Chemical Abstracts Service (CAS) registratienummer (NIOSH, 1983) van enkele PCDD's en PCDF's

Verbinding	Afkorting	Molgewicht	Mol. formule	CAS-nr.
dibenzo-p-dioxine	DD	184.19	$C_{12}H_8O_2$	
1-chloro-	1-MCDD	218.64	$C_{12}H_7ClO_2$	
2,3-dichloro-	2,3-DCDD	253.08	$C_{12}H_6Cl_2O_2$	
1,2,4-trichloro-	1,2,4-TrCDD	287.53	$C_{12}H_5Cl_3O_2$	
2,3,7,8-tetrachloro-	2,3,7,8-TCDD	321.97	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	1746-01-6
1,2,3,7,8-pentachloro-	1,2,3,7,8-PeCDD	356.42	$C_{12}H_3Cl_5O_2$	40321-76-4
1,2,3,4,7,8-hexachloro-	1,2,3,4,7,8-HxCDD	390.86	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	39227-28-6
1,2,3,6,7,8-hexachloro-	1,2,3,6,7,8-HxCDD	390.86	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	57653-85-7
1,2,3,7,8,9-hexachloro-	1,2,3,7,8,9-HxCDD	390.86	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	19408-74-3
1,2,3,4,6,7,8-heptachloro-	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425.31	$C_{12}HCl_7O_2$	35822-46-9
octachloro-	OCDD	459.75	$C_{12}Cl_8O_2$	3268-87-9
dibenzofuraan	DF	168.19	$C_{12}H_8O$	
1-chloro-	1-MCDF	202.64	$C_{12}H_7ClO$	
2,8-dichloro-	2,8-DCDF	237.08	$C_{12}H_6Cl_2O$	
1,2,3-trichloro-	1,2,3-TrCDF	271.53	$C_{12}H_5Cl_3O$	
2,3,7,8-tetrachloro-	2,3,7,8-TCDF	305.97	$C_{12}H_4Cl_4O$	51207-31-9
1,2,3,7,8-pentachloro-	1,2,3,7,8-PeCDF	340.42	$C_{12}H_3Cl_5O$	57117-41-6
2,3,4,7,8-pentachloro-	2,3,4,7,8-PeCDF	340.42	$C_{12}H_3Cl_5O$	57117-31-4
1,2,3,4,7,8-hexachloro-	1,2,3,4,7,8-HxCDF	374.86	$C_{12}H_2Cl_6O$	70648-26-9
1,2,3,6,7,8-hexachloro-	1,2,3,6,7,8-HxCDF	374.86	$C_{12}H_2Cl_6O$	57117-44-9
1,2,3,7,8,9-hexachloro-	1,2,3,7,8,9-HxCDF	374.86	$C_{12}H_2Cl_6O$	72918-38-8
2,3,4,6,7,8-hexachloro-	2,3,4,6,7,8-HxCDF	374.86	$C_{12}H_2Cl_6O$	60851-34-5
1,2,3,4,6,7,8-heptachloro-	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	409.31	$C_{12}HCl_7O$	67562-39-4
1,2,3,4,7,8,9-heptachloro-	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	409.31	$C_{12}HCl_7O$	55673-89-7
octachloro-	OCDF	443.75	$C_{12}Cl_8O$	39001-02-0

Tabel 1.3. Fysisch-chemische eigenschappen van enkele PCDD's en PCDF's.

Verbinding	Smeltpunt (°C)	Oplosbaarheid (25°C; ng.l ⁻¹)	Log (Kow)	Dampdruk (Pa) vast.	Dampdruk (Pa) vloeistof	H (25°C) Pa.m ³ .mol ⁻¹
DD		842000 900000	4.3±0.1	5.50*10 ⁻²	5.14*10 ⁻¹	12.29
1-MCDD	80-90	417000	4.75±0.3	1.20*10 ⁻²	1.00*10 ⁻¹	8.38
2-MCDD	88-89	278000 318000	5.00±0.2	1.70*10 ⁻²	8.58*10 ⁻²	14.82
1,3-DCDD	113.5-114.5					
2,3-DCDD	163-164	14900	5.60	3.90*10 ⁻⁴	9.26*10 ⁻³	6.61
2,7-DCDD	209-210	3750	5.75±0.3	1.20*10 ⁻⁴	8.11*10 ⁻³	8.11
2,8-DCDD	150.5-151	16700	5.60	1.40*10 ⁻⁴	2.47*10 ⁻³	2.13
1,2,4-TrCDD	128-129	8410	6.35±0.2	1.00*10 ⁻⁴	1.07*10 ⁻³	3.84
2,3,7-TrCDD	157-158					
1,2,3,4-TCDD	188-190	630 470	6.60±0.5	6.40*10 ⁻⁶	2.75*10 ⁻⁴	3.77
1,2,3,7-TCDD		430±10 (20°C)	6.90±0.5	1.00*10 ⁻⁶	3.05*10 ⁻⁵	0.77
1,3,6,8-TCDD	219-219.5	320±20 (20°C)	7.10±0.5	5.37*10 ⁻⁴ 7.00*10 ⁻⁷	1.36*10 ⁻² 5.79*10 ⁻⁵	0.71
1,3,7,8-TCDD	193.5-195					
1,3,7,9-TCDD			7.10±0.5			
2,3,7,8-TCDD	305-306 305-307	200 317 19.3 7.91	6.80±0.2	4.50*10 ⁻⁶ 1.51*10 ⁻⁷ 9.80*10 ⁻⁸ 2.00*10 ⁻⁷ 6.20*10 ⁻⁷	2.65*10 ⁻³ 8.90*10 ⁻⁵ 5.81*10 ⁻⁵ 1.18*10 ⁻⁴ 3.65*10 ⁻⁴	1.63 3.34 10.34
1,2,3,4,7-PeCDD	195-196	120±10 (20°C)	7.40±0.5	8.80*10 ⁻⁸	4.31*10 ⁻⁶	0.264
1,2,3,7,8-PeCDD						
1,2,3,4,7,8-HxCDD	275	4.4±0.1 (20°C)	7.80±0.5	5.10*10 ⁻⁹	1.45*10 ⁻⁶	4.52
1,2,4,6,7,9-HxCDD	238-240					
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		2.4±0.3 (20°C)	8.00±0.5	7.50*10 ⁻¹⁰	1.77*10 ⁻⁷	0.133
OCDD	330	0.4±0.1 (20°C) 0.07	8.20±0.5	8.70*10 ⁻⁶ 1.10*10 ⁻¹⁰	8.13*10 ⁻³ 1.19*10 ⁻⁷	0.683
DF		4220000				
2,8-DCDF		14500	5.30; 5.95			
2,3,7,8-TCDF		419 (22.7 °C)	5.82±0.02			
2,3,4,7,8-PeCDF		236 (22.7 °C)				
1,2,3,4,7,8-HxCDF		8.25 (22.7 °C)				
1,2,3,6,7,8-HxCDF		17.7 (22.7 °C)				
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		1.36 (22.7 °C)				
OCDF		1.16	8.87; 13.37			
Referenties ¹⁾	1, 3	2, 4, 5, 7	2, 6, 8	2	2	2

¹⁾ Referenties: [1] = Pohland & Yang, 1972; [2] = Shiu et al., 1988; [3] = Kende et al., 1974; [4] = Friesen et al., 1975; [5] = Doucette & Andren, 1988; [6] = Burkhard & Kuehl, 1986; [7] = Friesen et al., 1990; [8] = Sarna et al., 1984

1.2 Berekening van 2,3,7,8-TCDD-equivalenten (TEQ)

In tabel 1.4 zijn enkele voorbeelden opgenomen van benaderingen die in de loop van de tijd zijn ontwikkeld om de toxiciteit van mengsels van PCDD's en PCDF's te kunnen relateren aan die van 2,3,7,8-TCDD. Hierbij worden concentraties van de afzonderlijke verbindingen vermenigvuldigd met de bijbehorende 2,3,7,8-TCDD toxiciteits equivalentie factor (TEF) en worden de aldus verkregen uitkomsten bij elkaar opgeteld. De totale hoeveelheid uitgedrukt in toxische equivalenten 2,3,7,8-TCDD wordt ook wel afgekort als TEQ. Voor de wijze waarop de verschillende TEF-benaderingen tot stand zijn gekomen wordt verwezen naar paragraaf 5.1.5.

Thans worden op steeds grotere schaal de internationale TEF's (I-TEF's; zie tabel 1.4) gehanteerd (NATO/CCMS, 1988a en 1988b; Van Zorge et al., 1989). Derhalve worden in dit document, waar mogelijk, de I-TEF's gebruikt bij de omrekening van gehalten van afzonderlijke PCDD- en PCDF-congeneren naar gehalten uitgedrukt in I-TEQ's. Indien de benodigde informatie voor omrekening naar I-TEQ's ontbreekt, zal in de tekst worden aangegeven op welke wijze de TEQ-waarden in deze gevallen zijn afgeleid.

Teneinde de verschillende TEF-benaderingen te kunnen onderscheiden worden de met behulp van de I-TEF's berekende TEQ-gehalten verder aangeduid als I-TEQ.

Tabel 1.4: Toxiciteits Equivalentie Factoren (TEF's): vergelijking van enkele benaderingen voor de schatting van de relatieve toxiciteit van PCDD's en PCDF's.

PCDD/PCDF	Toxiciteits Equivalentie Factoren volgens:			
	BGA	EPA **	Nordic	I-TEF
MCDD's t/m TrCDD's	0	0	0	0
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
andere TCDD's	0	0.01	0	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0.1	0.5	0.5	0.5
andere PeCDD's	0	0.005	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.04	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.04	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.04	0.1	0.1
andere HxCDD's	0	0.0004	0	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.001	0.01	0.01
andere HpCDD	0	0.00001	0	0
OCDD	0.001	0	0.001	0.001
MCDF's t/m TrCDF's	0	0	0	0
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1	0.1
andere TCDF's	0	0.001	0	0
1,2,3,7,8-PeCDF	0.1	0.1	0.01	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.1	0.1	0.5	0.5
andere PeCDF's	0	0.001	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.01	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.01	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.01	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.01	0.1	0.1
andere HxCDF's	0	0.0001	0	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.001	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.001	0.01	0.01
andere HpCDF's	0	0.00001	0	0
OCDF	0.001	0	0.001	0.001
Referentie *	1	2	3	4,5,6

* Referenties: 1 = UBA/BGA (1985); 2 = Bellin and Barnes (1986); 3 = Ahlborg (1989);

4 = NATO/CCMS (1988a), 5 = NATO/CCMS (1988b); 6 = Van Zorge et al. (1989)

** Betreft oude TEF's van EPA. EPA hanteert sinds 1989 de I-TEF's (Federal Register, 1989).

1.3 Bestaande normen en richtwaarden

Bodem en grondwater

De voorlopige waarde voor bodem in woongebieden die is afgeleid ter bescherming van de mens, is gesteld op 1000 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. Voor bodem in veeteeltgebieden wordt een overschrijding van 10 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. ongewenst geacht (Van Zorge, 1987).

Oppervlaktewater en waterbodem

Voor waterbodems is een saneringswaarde voorgesteld van 100 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. (Van Zorge, 1987). Voor afvalwater worden dioxinen als zwarte lijststof beschouwd, waarvoor geldt, dat ter reductie de best bestaande technieken dienen te worden toegepast en gestreefd moet worden naar nul-lozing.

Lucht

Voor lucht zelf is geen grenswaarde vastgesteld. In het kader van de Richtlijn Verbranden 1989 is voor bestaande en nieuw op te richten Afvalverbrandingsinstallaties (AVI's), verbrandingsinstallaties voor RDF'en, andere afvalcategorieën een emissiegrenswaarde vastgesteld van 0.1 ng I-TEQ.m⁻³ ind (Nijpels, 1989). De richtlijn gaat in op 30 november 1993.

Voeding en drinkwater

De Regeling Dioxine in melk (Warenwet) waarin is vastgelegd dat in melk en in met of uit melk bestaande eet- en drinkwaren het dioxinegehalte ten hoogste 6 pg I-TEQ.g⁻¹ melkvet mag bedragen, is de enige wettelijk vastgelegde Nederlandse norm voor dioxinen (Staatscourant, 1991). De norm is vastgesteld uitgaande van een door de WHO aanbevolen Toelaatbare Dagelijkse Inname (TDI) van 10 pg 2,3,7,8-TCDD per kg lichaamsgewicht per dag (WHO/EURO, 1991). Deze advieswaarde is in juli 1991 in ons land overgenomen en wordt geïnterpreteerd als 10 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht per dag.

2 VORMING, BRONNEN EN EMISSIES

2.1 Vorming

Dioxinen worden niet commercieel geproduceerd en hebben ook geen toepassingen. Dioxinen ontstaan voornamelijk door menselijk handelen, de hoeveelheden die een natuurlijke oorsprong hebben zijn gering. De enige natuurlijke bron die mogelijk een bijdrage levert aan het voorkomen van dioxinen zijn bosbranden.

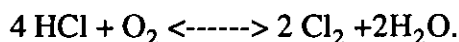
Onderzoeken van sediment in meren in Noord-Amerika en Zwitserland geven aan dat dioxinen voor ca. 1940 slechts in geringe hoeveelheden voorkwamen en dat er een relatie is tussen de toename van de hoeveelheden dioxinen in de tijd en de produktie van chlooraromaten (Czuczwa en Hites, 1986; Buser en Müller, 1986). In ingevroren eskimo's van honderden jaren oud (Tong et al., 1990) zijn nauwelijks aantoonbare hoeveelheden dioxinen aangetroffen.

2.1.1 Vorming van dioxinen

Dioxinevorming is uitgebreid bestudeerd bij afvalverbrandingsinstallaties. Bij andere verbrandingsprocessen zullen dezelfde mechanismen optreden als bij AVI's. Er kunnen verschillende oorzaken zijn voor de aanwezigheid van dioxinen in de rookgassen van een verbrandingsinstallatie, te weten:

- de in het afval aanwezige dioxinen worden tijdens de verbranding niet vernietigd;
- de dioxinen worden gevormd uit precursors ("voorlopers"), zoals gechloreerde fenolen en polychloorbifenylen;
- dioxinen worden gevormd uit sterk verschillende precursors door chemische reacties;
- de de-novo synthese, waarbij uit niet gechloreerde organische verbindingen en een chloorbron, onder invloed van een katalysator (met name koper) dioxinen worden gevormd.

Bij een goede verbranding zullen de in het afval aanwezige dioxinen grotendeels worden afgebroken, dit geldt ook voor de precursors. Algemeen wordt aangenomen dat de belangrijkste oorzaak van de aanwezigheid van dioxinen de de-novo synthese is. Hierbij wordt het bij verbranding uit verschillende bronnen gevormde zoutzuur katalytisch omgezet in chloor via de Deacon reactie:



Het gevormde chloor reageert met organische verbindingen, via precursors als chloorfenolen en polychloorbifenylen, tot PCDD en PCDF. Het temperatuurtraject waarin de dioxinevorming volgens deze route kan plaatsvinden ligt met name tussen 200 en 450°C.

Uit bovenstaande blijkt dat dioxinevorming zowel afhankelijk is van de volledigheid van de verbranding als van de verblijftijd van de rookgassen bij 200-450°C. De volledigheid van de verbranding bepaalt de rookgasconcentratie van organische componenten. Bij een lange verblijftijd in het genoemde temperatuurgebied (bij AVI's bij de stoomketel en het E-filter) zal bovenstaande reactie plaatsvinden. Algemeen wordt verondersteld dat katalysatoroppervlak (vliegias) en zoutzuur in overmaat aanwezig zijn. De dioxinevorming hangt daarom weinig af van deze componenten.

2.2 Bronnen en emissies

In deze paragraaf worden de bronnen van dioxinen in Nederland aangegeven en worden schattingen gegeven van de dioxine-emissie. De schattingen zijn gemaakt op basis van literatuurgegevens, gegevens van dioxinemetingen in Nederland en een inventarisatie uitgevoerd naar processen in Nederland, waarbij dioxinen kunnen ontstaan. Een groot deel van de in dit hoofdstuk en hoofdstuk 6 vermelde gegevens zijn afkomstig uit "Bronnen van dioxines in Nederland" (Bremmer, 1991) en "Inventarisatie van processen waarbij dioxines kunnen ontstaan" (Bremmer en Hesseling, 1991).

Bij de schattingen is getracht uit te gaan van de werkelijk voorkomende omstandigheden. De dioxine-emissie naar lucht bij afvalverbrandingsinstallaties kan worden geschat op basis van recent uitgevoerde metingen. Daarnaast is een aantal metingen uitgevoerd in de metaalindustrie. Met betrekking tot alle andere bronnen zijn schattingen gemaakt op basis van literatuurgegevens, soms één of enkele dioxinebepalingen en procesgegevens van Nederlandse installaties en industrieën.

Het zal duidelijk zijn dat de nauwkeurigheid van de schattingen van dioxine-emissies in Nederland van een proces of industrietak gebaseerd op literatuurgegevens, één of enkele dioxine-analyses en procesgegevens gering is. Meerdere dioxinemetingen maken een meer nauwkeurige schatting mogelijk. Echter, zelfs bij AVI's, waar bij alle installaties een drietal metingen is uitgevoerd, kan slechts een indruk van de nauwkeurigheid van de schatting worden gegeven. Oorzaken hiervoor zijn: de fluctuatie in procesomstandigheden, de fluctuaties in samenstelling van het afval, het geringe aantal metingen per installatie en de spreiding van de metingen in de tijd. Waar mogelijk zijn de schattingen voorzien van een indicatie van de nauwkeurigheid, bijvoorbeeld door de range van de in Nederland uitgevoerde metingen weer te geven. Alle bekende metingen aan bronnen van dioxinen in Nederland zijn in onderstaande beschrijving van de bronnen weergegeven.

Momenteel wordt een meetprogramma uitgevoerd naar bronnen van dioxinen anders dan afvalverbrandingsinstallaties ("meten overige bronnen", MOB). Doel van dit onderzoek is een betere schatting te kunnen maken van de dioxine-emissie in Nederland. De resultaten van deze studie zullen in het voorjaar van 1993 ter beschikking komen. Gegevens uit dit onderzoek zijn niet in dit rapport verwerkt. In dit hoofdstuk zijn gegevens verwerkt die vóór 1 januari 1992 beschikbaar waren.

In Bremmer (1991) is aangegeven dat uit gegevens blijkt dat bij de papier- en pulpindustrie, en bij roken geen of verwaarloosbare hoeveelheden dioxinen worden gevormd. Van asfaltmenginstallaties, verbranden van kolen en crematoria wordt aangenomen dat geen of verwaarloosbare hoeveelheden dioxinen worden gevormd (Bremmer, 1991). Het voorgenomen meetprogramma overige bronnen, waarin metingen aan deze bronnen zijn opgenomen, dient uit te wijzen of deze aannames terecht zijn.

Hoeveelheden dioxinen worden indien mogelijk uitgedrukt in I-TEQ (tabel 1.4, par. 1.2). Veel oudere meetgegevens hebben betrekking op de totaalhoeveelheden tetra-, penta-, hexa-, hepta- en octachloordibenzo-p-dioxinen en -dibenzofuranen (de "sombepaling"). De hoeveelheid TEQ kan dan niet volgens de 'gewone weg' worden berekend. Voor een schatting van de TEQ-waarde wordt aangenomen dat alle isomeren binnen dezelfde homologe groep in dezelfde hoeveelheden aanwezig zijn (bijvoorbeeld: binnen de groep van tetrachloordibenzo-p-dioxinen komen alle 22

TCDD's in dezelfde hoeveelheden voor). Uitgaande van de I-TEF's (tabel 1.4) zijn vervolgens omrekeningsfactoren voor de totaalhoeveelheden tetra-, penta-, hexa-, hepta- en octachloor-dibenzo-p-dioxinen en -dibenzofuranen te berekenen. (Bremmer, 1991). Deze berekeningsmethode is een benadering van de I-TEQ en wordt alleen gebruikt als er geen isomeer-specifieke gegevens beschikbaar zijn.

2.2.1 Afvalverbrandingsinstallaties

In Nederland waren op 1 januari 1990 twaalf afvalverbrandingsinstallaties in bedrijf. Met betrekking tot emissies naar lucht bij AVI's is door TNO in samenwerking met RIVM uitgebreid onderzoek verricht bij alle AVI's (Slob et al., 1992).

In verband met te hoge emissies van dioxinen, stof of HCl, of te hoge dioxinegehalten in koemelk in de directe nabijheid van de AVI's zijn in de loop van 1990 vier installaties gesloten (Alkmaar, Zaandam, Leeuwarden en Leiden). In 1990 is bij de AVI's te Arnhem en Dordrecht additionele rookgasreiniging in gebruik genomen, waardoor de dioxine-emissie bij deze installaties waarschijnlijk minimaal 10 keer zo klein geworden. In tabel 2.1 zijn gegevens over de situatie in 1989 en eind-1990 weergegeven. In tabel 2.2 zijn de resultaten van het onderzoek weergegeven waarbij is uitgegaan van de situatie van eind 1990.

Tabel 2.1 Dioxine-emissie naar lucht door AVI's (Bremmer, 1991)

	1989	eind 1990
verbrande hoeveelheid afval (kton/jaar)	3079	2663
gewogen gemiddelde emissie (ng I-TEQ.m ⁻³ , ind, 11% O ₂)	152	35
gewogen gemiddelde emissie per ton afval (mg I-TEQ/ton afval)	0.26	0.15
emissie (g I-TEQ/jaar)	789	410

Omdat de emissiemetingen slechts drie dagen betroffen, welke bovendien aaneensloten, kan de vraag gesteld worden in hoeverre de emissiemetingen als representatief kunnen worden beschouwd voor de gemiddelde dioxine-emissie op langere termijn. De in Slob et al. (1992) beschreven replicatiemetingen bleken over de drie dagen verrassend stabiel (met uitzondering van één enkele meting bij Zaanstad). Over mogelijke fluctuaties in emissie op langere termijn, bijvoorbeeld tussen seizoenen, zijn geen duidelijke meetresultaten beschikbaar. Een aanwijzing dat de in dit onderzoek geschatte dioxine-emissies van de Nederlandse AVI's toch redelijk representatief zijn wordt geleverd door het feit dat het mogelijk bleek de dioxine-emissie via modelberekeningen te relateren aan de gevonden gehalten in grond en melk. In Rijnmond werden zelfs de gehalten van 12 verschillende maandmonsters melk redelijk goed voorspeld terwijl steeds uitgegaan werd van dezelfde gemeten emissie. Toch is enige voorzichtigheid op zijn plaats, zeker wanneer afwijkingen in de emissie gevonden worden zoals in het geval van Zaanstad.

Tabel 2.2. Dioxine-emissie naar lucht door AVI's (situatie eind 1990, Slob et al., 1992)

AVI	kton afval per jaar	emissie naar lucht	
		(ng I-TEQ.m ⁻³)*	(g I-TEQ.jaar ⁻¹)
Amsterdam	508	4.8	14
Den Haag	336	8.3	15
Arnhem	225	6	6.1
Roosendaal	33	14	1.4
Dordrecht	133	13	11
Nijmegen	69	5.8	2.8
Rotterdam	386	92	107
Rijnmond	967	53	253

* ind, 11% O₂

In de inventarisatie van bronnen waarbij dioxinen kunnen ontstaan (Bremmer en Hesseling, 1991) werden twee-bedrijven geïnventariseerd waar afval werd verbrand, dat grote gelijkenis vertoont met stedelijk afval en waar de verbrandingsomstandigheden vergelijkbaar zijn met die van een AVI. De totale emissie naar lucht van deze 2 installaties wordt geschat op 1.6 g I-TEQ.jaar⁻¹.

In het recente onderzoek naar de emissies van AVI's (Slob et al., 1992) zijn alleen de rookgas-emissies bepaald en geen E-filteras en slak. Uitgaande van Duitse gegevens (Hagenmaier et al., 1987; Hagenmaier et al., 1990) en gegevens over de Nederlandse situatie, verkregen met de sombepaling (Sein et al., 1989), lijkt de beste schatting voor de hoeveelheid dioxinen in E-filteras 15 ng I-TEQ.g⁻¹ E-filteras. Uitgaande van de situatie van eind 1990 werd in Nederland met E-filteras in totaal ca. 1200 g I-TEQ.jaar⁻¹ afgevoerd. Ongeveer 35% van de geproduceerde hoeveelheid E-filteras wordt toegepast als vulstof bij de bereiding van asfalt. Voor het overige wordt E-filteras in Nederland gestort onder IBC-kondities (Anthonissen, 1991).

Voor slakken geeft Schmidt-Tegge (1990) voor Duitse installaties 80 pg I-TEQ.g⁻¹ slakken. Uitgaande van deze hoeveelheid zou met slakken van AVI's in Nederland 64 g I-TEQ worden afgevoerd. AVI slak wordt hoofdzakelijk toegepast als ophoogmateriaal in de weg- en waterbouw (Anthonissen, 1991).

2.2.2 Verbranding van chemisch afval

In dit hoofdstuk wordt onder chloorhoudend chemisch afval verstaan:

- Chloorbevattende stoffen die volgens de Wet chemische afvalstoffen als zodanig zijn benoemd. In tegenstelling tot hetgeen in de wet is gesteld, wordt hier géén uitzondering gemaakt voor stoffen die binnen het eigen bedrijf worden verwerkt.
- Chloorbevattende gasvormige afvalstromen, zoals proces- en ventilatiegassen.

In totaal zijn 25 installaties geïnventariseerd waar mogelijk dioxinen worden gevormd (Bremmer en Hesseling, 1991). Qua proces zijn 3 verbrandingsprocessen te onderscheiden: incinerators, recovery-ovens en naverbranders. In tabel 2.3 zijn gegevens over verbranding van chemisch afval weergegeven.

Tabel 2.3. Verbranding van chloorhoudend chemisch afval

Oven	installaties	afval (ton/jaar)	opmerkingen
incinerators	12	ca. 105000	waarvan AVR-chemie ca. 90000 ton/jaar en Shell 13500 ton/jaar (2 installaties)
recovery-ovens	6	ca. 48000	waarvan 41000 ton/jaar m.b.v. HCl-terugwinning (AKZO 30000 ton/jaar, Shell 11000 ton/jaar)
naverbranders	7		

In incinerators wordt chemisch afval verbrand met het doel dit te vernietigen, er worden voornamelijk afvalstoffen van chemische bedrijven verbrand. De installaties zijn alle voorzien van een vorm van rookgasreiniging (E-filter, doekfilter, scrubber of naverbrander). Bij de AVR wordt behalve stedelijk afval in aparte installaties chemisch afval verbrand, dit deel van het bedrijf wordt aangeduid met AVR-chemie. Bij AVR-chemie zijn recentelijk emissiemetingen uitgevoerd (Poot, 1990; Poot en Troost, 1991). De oude oven (DTO-7) gaf een emissie van 27 ng I-TEQ.m⁻³ ind rookgas, de nieuwe oven (DTO-8) een emissie van 77 ng I-TEQ.m⁻³ ind rookgas. Bij de garantiemeting van DTO-8 (TAUW, 1987) werd bij ongunstige omstandigheden, door bijmenging van chloorfenolen en PCB's aan het afval, een emissie van 1 tot 2.3 ng I-TEQ.m⁻³ ind rookgas gevonden. Dit zeer grote verschil is niet verklaarbaar. Uitgaande van de recente gegevens (Poot, 1990; Poot en Troost, 1991) kan de emissie bij AVR-chemie worden geschat op 41 g I-TEQ.jaar⁻¹. In recovery-ovens wordt chemisch afval verbrand waarbij een deel van de stoffen wordt teruggewonnen. Bij de geïnventariseerde bedrijven vond terugwinning plaats van metalen, met name zilver en tin, en de vorming van zoutzuur uit chemische afvalstoffen met een hoog (30-85%) chloor-gehalte. Van incinerators en recovery-ovens zijn van Shell en Akzo emissies naar water bekend (berekend met de sombepaling, Turkstra en Pols, 1986). De emissies lagen per installatie tussen 1 en 750 mg I-TEQ.jaar⁻¹. Gezien de hoge verbrandingstemperatuur en de snelle afkoeling van de rookgassen wordt verwacht dat bij deze installaties de emissie naar lucht gering zal zijn. Bij naverbranders worden veelal organisch-chemische ventilatiegassen of vloeistoffen afkomstig van productieprocessen verbrand. Er zijn 7 naverbranders geïnventariseerd waar mogelijk dioxinen worden gevormd (Bremmer en Hesseling, 1991). Gezien de literatuurgegevens, de temperaturen van de naverbranders, de waarschijnlijk geringe hoeveelheden chloor en de afwezigheid van aanzienlijke hoeveelheden (vlieg)stof wordt aangenomen dat bij deze processen over het algemeen geringe hoeveelheden dioxinen ontstaan.

Voor de verbranding van chemisch afval worden de volgende dioxine-emissies geschat:

- Ten aanzien van incinerators en recovery-ovens: voor de AVR; een emissie naar lucht van 41 g I-TEQ per jaar en gebonden aan E-filteras 41 g I-TEQ.jaar⁻¹. Voor de andere grote installaties (AKZO en Shell) een emissie van 2 ng I-TEQ.m⁻³ ind; voor de kleine installaties 20 ng I-TEQ.m⁻³ ind.
- Voor naverbranders: een emissie naar lucht van minder dan 1 ng I-TEQ.m⁻³ ind.

Dit betekent dat bij verbranding van chemisch afval in Nederland een emissie naar lucht plaatsvindt van ca. 43 g I-TEQ.jaar⁻¹. Met E-filteras wordt ca. 41 g I-TEQ afgevoerd (alleen AVR heeft een E-filter). De filteras wordt afgevoerd naar de C2 deponie. Op basis van met name metingen uitgevoerd door het RIZA (sombepalingen) (Turkstra en Pols, 1986) wordt geschat dat de emissie naar water ca. 1 g I-TEQ.jaar⁻¹ bedraagt.

2.2.3 Stortgas, slib

Stortgas

Stortgas is gas dat vrijkomt uit stortplaatsen van stedelijk afval. Dit gas bevat gewoonlijk een chloorgehalte van ca. 50 mg chloor.m⁻³. Het gas wordt verbrand of in gezuiverde vorm (<5 mg chloor.m⁻³) in het aardgasnet gebracht. In de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) werden 9 stortplaatsen gevonden waar stortgas werd gewonnen dat ongezuiverd werd verbrand. In de meeste gevallen werd het gas verbrand in een gasmotor om elektriciteit op te wekken. Naar schatting wordt op bovenbeschreven wijze in totaal ca. 10000 m³ per uur verbrand.

Gas vrijkomend bij anaerobe gisting van rioolwaterzuiveringsslib (RWZI-slib) en bedrijfsslib wordt eveneens verbrand (gasmotoren). Aangenomen wordt dat dit gas redelijk vergelijkbaar is met stortgas.

Bij de verbranding van ongezuiverd stortgas zijn dioxine-emissies gemeten variërend van 0.1-1 ng I-TEQ.m⁻³ ind rookgas (Hasemann en Rieskamp, 1989; Müller en Hör., 1989; Müller et al., 1990).

Bij een gemiddelde emissie van 0.5 ng I-TEQ.m⁻³ ind rookgas bij een verbranding van 50000 m³ chloorhoudend gas per uur bedraagt de emissie naar lucht 0.2 g I-TEQ per jaar.

Dioxinen in slib

Op grond van Nederlandse (Pols, 1988) en buitenlandse (Hägenmäier en Brunner, 1990; Klöpffer et al., 1990; Näf et al., 1990) gegevens wordt voor Nederlands zuiveringsslib een dioxinegehalte geschat van 70 pg I-TEQ.g⁻¹ droge stof.

In het effluent van RWZI's zijn dioxinen nauwelijks aantoonbaar. Het effluent bevat een bijdrage aan de belasting van oppervlaktewateren met dioxinen (Pols, 1988).

Van de totale hoeveelheid zuiveringsslib is 280000 ton communaal slib. Dit betekent ca. 20 g I-TEQ in communaal zuiveringsslib. Uit berekeningen met het STRAVERA-model blijkt dat bij een depositie op gerioleerd verhard oppervlak binnen de bebouwde kom van gemiddeld 20 ng I-TEQ.m⁻² deze 20 g I-TEQ in zuiveringsslib volledig aan depositie kan worden toegerekend. Bij een aansluitingspercentage op de RWZI van 95%, 12% gescheiden riool, een overstortpercentage van gemengde riolering van 22% en een rendement van de RWZI van 90% komt ca 13 g I-TEQ via run-off van verhard terrein en communale lozingen op het oppervlaktewater.

De totale hoeveelheid zuiveringsslib in Nederland bedraagt ca. 460000 ton droog slib per jaar (Duvoort-van Engers, 1991). Deze hoeveelheid bevat ca. 32 g I-TEQ. De bestemming van zuiveringsslib is: landbouw 22%, compost/zwarte grond 14%, storten 55%, verbranden 2.6%, diversen (o.a. meerdere bestemmingen) 6.6% (Duvoort-van Engers, 1991).

Verbranden van slib

Bij de verbranding van slib worden gewoonlijk geringe hoeveelheden dioxinen gevonden, veelal in de grootteorde van $0.1 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3} \text{ ind}$ (NATO-CCMS, 1988; EPA, 1987; Southerland et al., 1987; Orthofer en Vesely, 1990; Hagenmaier en Brunner, 1990). In Nederland werd de dioxine-emissie bij de slibverbrandingsinstallatie te Amsterdam bepaald. De emissie bedroeg $0.15 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3} \text{ ind}$ (11% zuurstof; TAUW, 1990a).

Wat betreft verbranding van slib kunnen de volgende slibsoorten worden onderscheiden:

- zuiveringsslib, afkomstig van rioolwaterzuivering;
- bedrijfsslib, afkomstig van produktieprocessen en natte wasinstallaties.

Verbranden van RWZI-slib vindt in Nederland plaats in drie installaties. Verbranding van bedrijfsslib vindt plaats in een drietal installaties. In totaal wordt ca. $16000 \text{ ton.jaar}^{-1}$ (droog) slib verbrand (ca. $8000 \text{ ton.jaar}^{-1}$ zuiveringsslib en ca. $8000 \text{ ton.jaar}^{-1}$ bedrijfsslib). Er van uitgaande dat het dioxinegehalte in de rookgassen gemiddeld $0.5 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3} \text{ ind}$, 11% O_2 bedraagt, is de totale emissie naar lucht ca. 0.05 g I-TEQ per jaar.

2.2.4 Verontreinigde bestrijdingsmiddelen

Bestrijdingsmiddelen die chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan bevatten, kunnen verontreinigd zijn met dioxinen (NATO-CCMS, 1988).

Landbouwbestrijdingsmiddelen

Slechts voor enkele in Nederland toegelaten bestrijdingsmiddelen zijn recente analyses beschikbaar (Hagenmaier, 1987; Hagenmaier en Brunner, 1987; Wegman et al., 1987; NATO-CCMS, 1988).

Het verbruik van bestrijdingsmiddelen die chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan bevatten voor land- en tuinbouw en voor veterinaire gebruik bedroeg in 1984 ca. 1500 ton (Bremmer et al., 1988). Op basis van de beperkte gegevens wordt er vanuit gegaan dat 20% van deze bestrijdingsmiddelen gemiddeld verontreinigd is met $2 \text{ ng I-TEQ.g}^{-1}$. De totale hoeveelheid dioxinen in bestrijdingsmiddelen, die worden toegepast in de land- en tuinbouw en voor veterinaire gebruik, bedraagt daarmee ca. 0.6 g I-TEQ per jaar.

Houtverduurzamingsmiddelen

Bij het verduurzamen van hout zijn in Nederland geen middelen meer toegelaten waarvan verwacht wordt dat ze verontreinigd zijn met dioxinen.

Pentachloorfenol (PCP) is vanaf 1 januari 1989 in Nederland niet meer toegelaten als houtverduurzamingsmiddel. Uit literatuurgegevens (Ree, 1984; DHV, 1986; Hagenmaier, 1987; Hagenmaier en Brunner, 1987; Wegman et al., 1987) kan worden afgeleid dat pentachloorfenol verontreinigd is met gemiddeld ca. $3000 \text{ ng I-TEQ.g}^{-1} \text{ PCP}$ (d.i. $3 \text{ mg I-TEQ.kg}^{-1} \text{ PCP}$). In verduurzaamd hout zijn nog grote hoeveelheden PCP en dioxinen aanwezig. Door import van hout en houtprodukten, met name groente- en fruitkisten, pallets en parket, komt naar schatting $130 \text{ ton PCP.jaar}^{-1}$ Nederland binnen. Uitgaande van het eerdergenoemde dioxinegehalte is hiermee een totale hoeveelheid van ca. 400 g I-TEQ gemoeid.

De totale emissie van PCP naar lucht uit hout wordt geschat op 55 ton.jaar^{-1} (Haskoning, 1989; Slooff et al., 1990). Dioxinen, die in met pentachloorfenol behandeld hout aanwezig zijn, verdampen, evenals PCP, uit het hout (Eckrich, 1987; Sagunski et al., 1989; Pöpke et al., 1989).

De totale hoeveelheid dioxine die nu in met pentachloorfenol behandeld hout aanwezig is bedraagt ca. 4500 g I-TEQ (Bremmer, 1991).

Er kunnen twee methoden worden gevolgd om uitgaande van deze gegevens een schatting te maken van de dioxine-emissie ten gevolge van verdamping uit met PCP verontreinigd hout:

Op basis van fysisch-chemische eigenschappen wordt aangenomen dat de verdamping van dioxine uit verduurzaamd hout gemiddeld 10 keer langzamer verloopt dan de verdamping van PCP. Uitgaande van deze aanname kan worden berekend dat de emissie van dioxinen uit met PCP verduurzaamd hout in de grootte orde van 25 g I-TEQ per jaar ligt.

- Pöpke et al. (1989) hebben de relatie onderzocht tussen dioxinen en PCP in lucht. Er bleek geen direct verband tussen deze 2 parameters. Bij verhoogde dioxineconcentraties in de binnenlucht was de gemiddelde verhouding PCP : dioxinen (in I-TEQ) ongeveer $1 : 5 \cdot 10^{-6}$. Bij een jaarlijkse verdamping uit hout in Nederland van 55 ton PCP zou dit een emissie van 275 g I-TEQ per jaar inhouden.

Met nadruk wordt erop gewezen dat beide berekeningswijzen een grootte-orde aangeven. Omdat Pöpke et al. geen direct verband tussen dioxinen en PCP vonden wordt aan de eerste methode de meeste waarde gehecht. Aangenomen wordt dat de emissie van dioxinen uit met PCP verontreinigd hout in de grootte orde van 50 g I-TEQ per jaar ligt. Met PCP geïmpregneerd hout (o.a. pallets, groentekisten en sloophout) is een belangrijke bron van de dioxinen die in stedelijk afval aanwezig zijn.

Conservering

Bij de formulering van bestrijdingsmiddelen wordt in enkele gevallen een geringe hoeveelheid pentachloorfenol gebruikt als schimmelwerend middel in bestrijdingsmiddelen die organische stof bevatten, zoals bijvoorbeeld slakkenkorrels (Slooff et al., 1990). Het verbruik van deze toepassing leidt tot een diffuse emissie naar de bodem van 500-1000 kg PCP per jaar. Dit leidt tot een diffuse emissie naar de bodem van ca. 2 g I-TEQ per jaar.

Pentachloorfenyllaureaat wordt toegepast als rot- en schimmelwerend middel in produkten als tenten, zonweringen en sponzen en zemen. Het gebruik van PCP-laureaat in produkten in Nederland wordt geschat op ca. 29 ton.jaar⁻¹ PCP-laureaat ofwel 18 ton.jaar⁻¹ PCP (Slooff et al., 1990). De emissies van dioxinen naar lucht, water en bodem bedragen naar schatting resp. 0.06; 0.09 en 0.15 g I-TEQ.jaar⁻¹. Ongeveer 7 g I-TEQ.jaar⁻¹ wordt met huishoudelijk- en bedrijfsafval afgevoerd (Bremmer, 1991).

2.2.5 Metaalindustrie

Basismetalaalindustrie

In de basismetalaalindustrie worden dioxinen gevormd bij de staalbereiding. De emissie van dioxinen naar lucht bij de sinterfabriek van Hoogovens bedraagt ca. 3 ng I-TEQ.m⁻³ rookgas, hetgeen overeenkomt met 24 g I-TEQ.jaar⁻¹ (Kuipers, 1990). Mogelijk vindt ook dioxine-emissie plaats bij de cokesfabriek, de palletfabriek en bij de hoogovens zelf. De verwachting is dat deze emissies lager zullen zijn dan bij de sinterfabriek. De dioxine-emissie uit de basismetalaalindustrie naar lucht wordt geschat op ca. 35 g I-TEQ.jaar⁻¹.

Secundaire non-ferro-industrie

Bij het smelten van aluminium-, lood- en koper-schroot kunnen dioxinen gevormd worden als chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen en/of PVC in de gebruikte materialen aanwezig zijn. Bij de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) zijn 4 aluminiumsmelterijen (doorzet van 3 van de 4 smelterijen: $47000 \text{ ton.jaar}^{-1}$), 12 loodsmelterijen en een koper-brons smelterij gevonden, waar gezien het grondstoffenpakket vorming van dioxinen kan optreden.

Het filterstof van secundaire aluminiumsmelterijen bevatte $3-4 \text{ ng I-TEQ.g}^{-1}$. In de rookgassen werd $2.9 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ aangetoond (Rodenburg et al., 1991; Bremmer, 1988). Bij een lood-smelter werd $1.3 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ in de rookgassen en 7.7 en $17.8 \text{ ng I-TEQ.g}^{-1}$ in het filteras gevonden (Rodenburg et al., 1991). Slib van een secundaire bronssmelterij bevatte $62 \text{ ng I-TEQ.g}^{-1}$ (Rodenburg et al., 1991).

Uitgaande van de inventarisatie (die voor deze bedrijfstak waarschijnlijk niet voor 100% dekkend was) en de gemeten dioxine-emissies wordt aangenomen dat bij ca. 10 secundaire non-ferro bedrijven dioxinen worden geëmitteerd. De emissie naar lucht van secundaire non-ferro bedrijven bedraagt naar schatting 7 g I-TEQ per jaar en de emissie naar water ca. 0.5 g I-TEQ per jaar. De hoeveelheid dioxinen die met filterstof en slib wordt afgevoerd wordt geschat op 15 g I-TEQ per jaar.

Secundaire ferroindustrie

Bij ijzer/staal-gieterijen/smelterijen kunnen dioxinen worden gevormd als chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen en/of PVC in de gebruikte grondstoffen aanwezig zijn.

In Nederland worden per jaar $60000-200000 \text{ ton}$ verspaningsafvallen met aanhangende snijvloei-stoffen gegenereerd. Verspaningsafval wordt bijna geheel geëxporteerd. Waarschijnlijk worden slechts enkele procenten van de totale hoeveelheid in Nederland verwerkt (Scheepens, 1988). In Nederland konden slechts enkele bedrijven gevonden worden die ijzer- of staalverspaningsafvallen verwerken. In de rookgassen van een ijzergieterij, die spanen met aanhangende metaalbewerkingsvloeistoffen gebruikte als grondstof, werden geen dioxinen aangetroffen (Rodenburg et al., 1991). Dit is in overeenstemming met op grond van procescondities gebaseerde verwachtingen (Rodenburg et al., 1991).

Er is bij de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) navraag gedaan naar de grondstoffen bij ferro-gieterijen/smelterijen. Er werden geen bedrijven geïnventariseerd waar chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen en/of PVC in de grondstoffen aanwezig waren.

Bij ijzer/staal-gieterijen/smelterijen die motorblokken verwerken zullen in de aanhangende motorolie geringe hoeveelheden chloorhoudende stoffen voorkomen. Ook zal bij een aantal bedrijven in het schroot PVC aanwezig zijn. In hoeverre bij deze bedrijven dioxinen ontstaan is afhankelijk van de procesomstandigheden.

Uitgaande van het aantal en de omvang van de Nederlandse ferro gieterijen/smelterijen, buitenlandse emissiegegevens en de in Nederland voorkomende omstandigheden wordt voorlopig aangenomen dat bij ferro gieterijen/smelterijen ca. 3 g I-TEQ/jaar naar lucht wordt geëmitteerd.

2.2.6 Kabelafbranden

Bij het afbranden van kabels kunnen dioxinen ontstaan (Eberhardt, 1986; Bergvall, 1987; Hagenmaier, 1987; Souderland et al., 1987; EPA, 1987; Christmann et al., 1989; Rappe et al.,

1987). Op brandplekken, waar kabels in de open lucht waren afgebrand, zijn sterk verhoogde dioxinegehalten aangetroffen (Liem et al., 1991). De dioxine-emissie is onder andere afhankelijk van de soort oven, de gasreiniging, de temperatuur, de hoeveelheid zuurstof en de aanwezigheid van een chloorbron zoals PVC.

Grondkabel wordt batchgewijze afgebrand in eenvoudige ovens. PVC-gecoate kabels mogen in Nederland niet worden afgebrand. In Nederland zijn 7-10 kabelafbranders, waarvan 6 in Gelderland. Uit onderzoek van de rookgassen van 3 kabelafbranders (TAUW, 1988) bleek dat in de grondkabel die werd afgebrand in alle gevallen ook een hoeveelheid PVC aanwezig was.

De totale hoeveelheid kabel die in Nederland wordt afgebrand wordt geschat op 20000 ton (TAUW, 1988; Rotteveel, 1989). Van deze hoeveelheid wordt naar schatting ca. 13000 ton verbrand door kabelafbranders en ca. 7000 ton/jaar illegaal in de open lucht.

Illegaal afbranden van kabels vindt vooral plaats in de grensgebieden met Duitsland (Overijssel, Gelderland en Limburg). Een aanzienlijk deel van deze kabels is afkomstig uit Duitsland en België. Vanzelfsprekend is de hoeveelheid illegaal afgebrande kabel indicatief (Bremmer en Hesseling, 1991).

Bij een kabelbranderij werden dioxinemetingen uitgevoerd (TAUW, 1989) waarbij bitumen grondkabels en een mengsel van grondkabels en PVC houdende kabels werden afgebrand. Bij grondkabels werd $0.8 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ rookgas en bij het mengsel $2.5 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ rookgas gevonden. Gezien de normale bedrijfsomstandigheden bij kabelbranders is het mogelijk dat de gemeten waarden bij de proef te Culemborg niet de gemiddelde emissie van kabelbranderijen weergeven. De hoeveelheden dioxinen in melkvet in de directe nabijheid van de kabelbranderijen te Culemborg (Kootstra et al., 1990) geeft aan dat de huidige emissie aanzienlijk is en/of dat de hoeveelheden dioxinen in de toplaag van de grond, ten gevolge van emissies uit het verleden, groot zijn.

Uitgaande van bovenstaande gegevens wordt de dioxine-emissie bij kabelafbranders in Nederland geschat op de helft van de gemiddelde emissie per installatie bij AVI's, ofwel $0.13 \text{ mg I-TEQ per ton afval}$. Uitgaande van deze gegevens emitteren legale kabelbranders ca. $2 \text{ g I-TEQ per jaar}$.

Het maken van een schatting van PCDD/PCDF emissies van illegaal afbranden van kabels in de open lucht is moeilijk. Bij illegaal afbranden zal naar alle waarschijnlijkheid ook PVC gecoate kabel worden afgebrand. De emissie per ton afval zal, ook gezien de manier van afbranden, waarschijnlijk aanzienlijk hoger zijn dan bij de legale afbranders. Bij het in de open lucht afbranden van kabels wordt de emissie in eerste instantie geschat op 2 keer de gemiddelde emissie naar lucht bij AVI's, hetgeen neer komt op ca. $4 \text{ g I-TEQ per jaar}$.

2.2.7 Verkeer

De uitlaatgassen van auto's die rijden op loodhoudende benzine bevatten vele halogeenvormingen (Müller en Buser, 1986), waaronder dioxinen (Marklund et al., 1987; Marklund et al., 1990; Bingham et al., 1989; Larssen et al., 1990; Hagenmaier en Brunner, 1990). Naast dioxinen worden ook de overeenkomstige broom- en broom/chloorverbindingen gevormd (Haglund et al., 1988).

Loodhoudende benzine bevat dichloorethaan en dibroomethaan als scavenger om anorganische loodverbindingen om te zetten in vluchtige verbindingen, zoals loodchloride en loodbromide, die met de uitlaatgassen worden afgevoerd. Met betrekking tot de samenstelling van Zweedse

autobrandstoffen geven Haglund et al. (1988) voor gelode benzine een concentratie van 61 ppm Br en 63 ppm Cl, voor ongelode benzine <0.4 ppm Br en 14 ppm Cl, bij diesel waren Br en Cl niet aantoonbaar. Larssen et al. (1990) hebben bij een tweetal tunnels dioxines bepaald in de aangezogen ("schone") lucht en de afgezogen lucht. Uit deze gegevens werden emissiefactoren voor de dioxine-uitstoot berekend. Zij vonden op werkdagen een veel hogere emissiefactor dan in het weekend. Larssen et al. verklaren de veel lagere waarde in het weekend door aan vrachtauto's, die rijden op diesel, een emissiefactor toe te kennen die ca. 20 keer hoger is dan bij personenauto's.

Hagenmaier et al. (1990) geven aan dat voor auto's die rijden op loodhoudende benzine de emissie aan tetra- tot octa-chloorverbindingen relatief gering is, en dat overwegend gebromeerde en gemengde chloor-broom mono- tot tetra gehalogeneerde dibenzofuranen geëmitteerd worden. Voor Duitsland schatten zij de emissie door uitlaatgassen voor auto's die op loodvrije benzine rijden op 10%, auto's met katalysator op 1% en dieselmotoren op 1-10% van de emissie van auto's die rijden op loodhoudende benzine.

In 1990 werd in Nederland door wegverkeer $4470 \cdot 10^6$ l motorbenzine en $4050 \cdot 10^6$ l dieselolie verbruikt (CBS, 1991). Van de motorbenzine was 51% loodhoudend (CBS, 1991a). Voor de emissieschatting wordt uitgegaan van emissies bij loodhoudende motorbenzine van $100 \text{ pg I-TEQ.km}^{-1}$ en bij loodvrije motorbenzine van $1 \text{ pg I-TEQ.km}^{-1}$. Bij auto's die op dieselolie rijden is de situatie nog onduidelijk.

Voor dieselolie wordt daarom uitgegaan van een conservatieve schatting van $100 \text{ pg I-TEQ.km}^{-1}$. Uitgaande van bovenstaande aannames bedraagt de totale emissie door wegverkeer in 1990 ca. 6 g I-TEQ per jaar. Ongeveer 10% van de verontreiniging in uitlaatgassen slaat neer op het wegdek, waarvan circa 20% in het oppervlaktewater terechtkomt. Dit resulteert in een emissie van circa 0.1 g I-TEQ naar het water.

2.2.8. Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties

In rookgassen en in filterassen van verbrandingsinstallaties voor ziekenhuisafval zijn dioxinen aangetoond (Hagenmaier, 1987; Hagenmaier en Brunner, 1990; National Agency of Environmental Protection te Denemarken, 1989; Lindner et al., 1990; Ozvacic et al., 1990).

Ziekenhuisafval kan worden onderscheiden in afval dat als bedrijfsafval wordt afgevoerd en specifiek ziekenhuisafval. Specifiek ziekenhuisafval bevat glas, kunststof, anatomisch afval, proefdierkadavers en verpakkingsmateriaal. De chemische samenstelling is niet bekend (Vos, 1989). De hoeveelheid specifiek ziekenhuisafval wordt geschat op $5000 \text{ ton.jaar}^{-1}$ (Vos, 1989). Het specifieke ziekenhuisafval wordt voor een deel door de ziekenhuizen in eigen verbrandingsinstallaties verbrand. Een deel wordt ingezameld door gespecialiseerde bedrijven en bij de AVR verbrand als chemisch afval. Uit de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) blijkt dat het aantal ziekenhuizen met een eigen installatie de laatste jaren snel is afgenomen. Geschat wordt dat het huidige aantal verbrandingsinstallaties ca. 25 bedraagt. Over het algemeen hebben ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties betrekking op kleine installaties waarin een aantal tonnen afval per jaar worden doorgezet. Er zijn slechts enkele installaties met een capaciteit groter dan $1000 \text{ ton.jaar}^{-1}$.

In het algemeen functioneren verbrandingsinstallaties bij ziekenhuizen onbevredigend. Er wordt niet voldaan aan de milieuhygiënische eisen met betrekking tot uitbrand en emissies (Tebodin, ongedateerd). Op grond van gegevens uit de literatuur, over de procesvoering, de verbrandings-

omstandigheden en de samenstelling van het afval wordt geschat dat de dioxine-emissie bij verbrandingsinstallaties voor ziekenhuisafval, per gewichtshoeveelheid, gemiddeld 3 keer zo groot is als de gemiddelde emissie bij AVI's (situatie 1989), ofwel 0.78 mg I-TEQ/ton afval. Uitgaande van deze aannames en een jaarlijkse hoeveelheid van 5000 ton afval die in verbrandingsinstallaties voor ziekenhuisafval wordt verbrand, wordt 4 g I-TEQ per jaar geëmitteerd.

2.2.9 Chemische productieprocessen

Bij de productie van chloorhoudende chemicaliën kunnen dioxinen worden gevormd. Processen waarbij dioxinen gevormd kunnen worden, gerangschikt naar hun belang als mogelijke bron, zijn (NATO-CCMS, 1988; Hutzinger en Fiedler, 1989):

- vorming van chloorfenolen, chloorbenzenen en chloorfenol- en chloorbenzeenderivaten;
- synthese van alifatische chloorverbindingen;
- diverse chemische processen
 - * syntheses met gechloreerde intermediates;
 - * anorganische chloorchemie, metaalchloriden;
 - * processen waarbij gechloreerde oplosmiddelen of katalysatoren worden toegepast;
 - * reactiveren van actief kool;
 - * sinterprocessen.

Bij processen met temperaturen lager dan 150°C is de kans op vorming van dioxine gering.

Chloorfenolen, chloorbenzenen en derivaten

Bestrijdingsmiddelen die chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan bevatten worden in Nederland slechts bij enkele bedrijven geproduceerd (Bremmer et al., 1988). In de farmaceutische industrie en bij de productie van chemicaliën, met name specialty's voor de farmaceutische industrie, worden chloreringsprocessen uitgevoerd en worden chloorbenzenen en derivaten van chloorfenolen en -benzenen verwerkt.

Uit gegevens van de Emissieregistratie bleek dat in totaal bij minder dan 20 bedrijven in Nederland emissies naar water of lucht van gechloreerde aromatische verbindingen voorkwamen. Waarschijnlijk is dit een goede indicatie van het aantal bedrijven waar chloorbenzenen als oplosmiddel of als grondstof worden toegepast en/of chloreringsprocessen worden uitgevoerd. Verwacht wordt dat de emissies van dioxinen naar water en lucht bij de bedrijven die chloorbenzenen en/of chloorfenol- en chloorbenzeenderivaten gebruiken gering zullen zijn. In de afvalstoffen van deze bedrijven kunnen mogelijk dioxinen voorkomen. Deze afvalstoffen worden als chemisch afval afgevoerd en gewoonlijk als zodanig verbrand.

Alifatische chloorverbindingen

Dioxinen zijn slechts in een beperkt aantal gevallen aangetoond in chlooralifaten. Omdat chlooralifaten gewoonlijk nogal vluchtig zijn wordt verwacht dat als dioxinen zijn gevormd deze met name in andere reactieproducten, zoals destillatieresiduen, zullen voorkomen. (NATO-CCMS, 1988; Fuchs et al., 1990). Heindl en Hutzinger (1987) hebben in 5 van de 23 geanalyseerde alifatische chloorverbindingen dioxinen aangetoond, maximaal 0.7 pg I-TEQ/g. Mogelijke dioxineverontreiniging in alifatische chloorverbindingen is waarschijnlijk gering en als bron van dioxine te verwaarlozen.

De produktie van chlooralifaten in Nederland bedraagt ca 1.3 miljoen ton per jaar. Een groot deel van deze hoeveelheid is tussenprodukt voor de produktie van andere halogeenkoolwaterstoffen (Bremmer et al., 1988). Het overgrote deel van deze hoeveelheid wordt gebruikt voor de produktie van PVC. Bij de oxychlorering van etheen, een proces wat voorafgaat aan de PVC produktie, worden dioxinen gevormd (Evers, 1989; Turkstra en Pols, 1986). Residuen die vrijkomen bij de produktie van chlooralifaten zijn chemisch afval. Het overgrote deel van de destillatieresiduen wordt verbrand. Bij de grootschalige toepassing van chlooralifaten treden waarschijnlijk geringe dioxine-emissies op naar lucht en naar water. Emissie van dioxinen uit destillatieresiduen is waarschijnlijk nihil.

Diverse chemische processen

Opwerken van actieve kool voor hergebruik vindt plaats door verhitting. Als koolstof met veel totaal organisch chloor wordt behandeld kunnen in de rookgassen en in de rookgasreinigingsresiduen dioxinen voorkomen (Lykins et al., 1988; EPA, 1987). Recent is in de literatuur aangegeven dat bij regeneratie van de katalysator die gebruikt wordt bij reforming-processen dioxinen kunnen ontstaan (Thompson et al., 1990a). Bij reformen of reformeren wordt bij hoge temperatuur en druk gewone benzine met waterstof en een katalysator omgezet in benzine met een hoog octaangehalte.

Uit de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) bleek dat naast bovenstaande processen in Nederland een tweetal grootschalige sinterprocessen voorkomen waar dioxine-emissies worden verwacht. Deze twee processen zijn de produktie van kunstgrind uit E-centrale vliegashoudend poederkool, waarbij als brandstof afgewerkte olie wordt gebruikt en de bereiding van pellets uit fosforeerts, klei en retourmateriaal van de bereiding van fosfaat.

Geconcludeerd wordt dat bij een aantal processen in de afvalstoffen, dioxinen kunnen voorkomen. Deze afvalstoffen worden grotendeels verbrand als chemisch afval. Het aantal bedrijven waar gezien het chemicaliëngebruik en het produktieproces kans is op vorming van dioxinen bedraagt ca. 25. De emissie van dioxinen naar lucht, afkomstig van chemische produktieprocessen, is moeilijk aan te geven. Gezien de onzekerheid wordt de emissie in eerste instantie geschat op 3 g I-TEQ per jaar, de emissie naar water wordt geschat op 2 g I-TEQ per jaar. De emissie bij chemische processen buiten de chemische industrie wordt geschat op 2 g I-TEQ per jaar.

2.2.10 Verbranden van afvalolie

Bij het verbranden van met PCB's verontreinigde olie en van afgewerkte olie kunnen dioxinen worden gevormd (Erickson, 1989; desRosiers en Lee, 1986; Bröker en Gliwa, 1986; Nielsen en Blinksbjerg 1989). TNO heeft onderzoek verricht naar de emissies van met afgewerkte olie gestookte garagekachels (Kiers en Spierings, 1987). Van een achttal monsters onbewerkte en bewerkte (opgewerkte) afgewerkte olie werd in de rookgassen maximaal 0.4 ng TEQ.m⁻³ rookgas gevonden (sombepaling).

Bij het verbranden van PCB-houdende transformatorolie in een voor afvalolie bestemde kachel werden in roet hoeveelheden dioxinen tot 24000 ng I-TEQ.g⁻¹ aangetoond (Brinkmann et al., 1988), terwijl in roet van oliegestookte kachels in Duitsland respectievelijk 0.147 en 0.907 ng I-TEQ.g⁻¹ werd gevonden (Thoma, 1988).

De totale hoeveelheid afgewerkte olie die in 1989 in Nederland vrijkwam bedroeg ca. 100000 ton (Nieuwenhuis et al., 1990). Van deze hoeveelheid wordt ca. 53000 ton opgewerkt tot brandstof.

Afvalolie wordt opgehaald door gespecialiseerde bedrijven, deze bedrijven zorgen na een eenvoudig bewerkingsprocedé voor distributie als brandstof. Het bewerkingsprocedé is zodanig dat geen vermindering van het chloorgehalte plaatsvindt.

Deze bewerkte afgewerkte olie wordt ingezet als bunkerolie in de scheepvaart, met name in de grote vaart, en in grotere installaties zoals grasdrogerijen, asfaltmenginstallaties en voor verwarming van kassen (Bremmer en Hesseling, 1991). Circa 20000 ton afgewerkte olie wordt jaarlijks verbrand zonder opwerkingsstap, waarvan ca. 10000 ton in garagekachels en ca. 10000 ton illegaal. TAUW (1990) vond een organisch chloorgehalte in afgewerkte olie van 218 mg chloor per kg.

Uitgaande van de tot nu toe bekende gegevens is het moeilijk een schatting te maken van de dioxine-emissie veroorzaakt door de verbranding van afvalolie. Aangenomen wordt dat de dioxine-emissie bij de verbranding van afgewerkte olie gemiddeld hooguit enkele $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ zal bedragen. De totale emissie wordt geschat op 2 g I-TEQ per jaar. Op grond van de literatuurgegevens mag worden verondersteld dat bij de verbranding van olie, die niet onder de categorie afvalolie valt, geen of geen noemenswaardige hoeveelheden dioxinen worden geëmitteerd.

Met de gegevens die nu bekend zijn mag worden aangenomen dat in het roet van kachels, waarin afgewerkte olie wordt verstoekt, dioxinen zullen worden aangetroffen, mogelijk op $\text{ng}\cdot\text{I-TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$ niveau. De hoeveelheid dioxinen gebonden aan roet afkomstig van het verbranden van olie bedraagt volgens een ruwe schatting 10 g I-TEQ/jaar⁻¹.

2.2.11 Verbranding van hout

Bij de verbranding van onbehandeld hout werden in roet en in bodemas dioxinen aangetoond (Clement et al., 1985; Thoma, 1988; Esmil, 1982; Aittola en Viinikainen, 1989). In de rookgassen werd bij de verbranding van onbehandeld hout door Aittola en Viinikainen (1989) geen dioxinen gevonden, terwijl de National Agency of Environmental Protection in Denemarken (1990) bij de verbranding van schoon hout wel dioxinen heeft aangetoond (ca. 10 $\text{ng}\cdot\text{I-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ ind). Bij de verbranding van verontreinigd hout zal de dioxine-emissie afhankelijk zijn van de soort verontreiniging en de verbrandingsomstandigheden.

Bij verbranding van met PCP verontreinigd hout (o.a. in pallets en groentekisten), is een emissie gemeten van 1000 $\text{ng}\cdot\text{I-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ ind (National Agency of Environmental Protection, Denmark, 1990). In hoeverre bosbranden een (natuurlijke) bron van dioxinen zijn is nog niet duidelijk, verder onderzoek is noodzakelijk (Tashiro et al., 1990). Gezien het geringe aantal bosbranden in Nederland zal deze bron hier waarschijnlijk van ondergeschikt belang zijn. Dioxine-emissies veroorzaakt door verbranding van hout zijn op basis van de huidige beschikbare gegevens moeilijk te schatten, aangezien de literatuurgegevens hieromtrent niet eenduidig zijn. Aangenomen wordt dat de emissie bij de verbranding van schoon hout verwaarloosbaar is, de emissie bij de verbranding van behandeld en onbehandeld hout samen met chloorhoudende stoffen gemiddeld 0.3 mg I-TEQ per ton afval bedraagt en in roet dioxinen aanwezig zijn, mogelijk op $\mu\text{g/g}$ niveau.

In Nederland wordt per jaar ca. 100000 ton houtresten toegepast in industriële installaties. In open haarden en houtkachels wordt per jaar ca. 980000 ton hout verbrand. (Okken et al., 1992). In

open haarden en houtkachels wordt hout van pallets, geverfd/geïmpregneerd hout en sloophout door resp. 7%, 2% en 8% van de gebruikers vaak en door resp. 18%, 8% en 26% van de gebruikers soms als brandstof toegepast. Irreguliere brandstoffen als papierbriketten, plastic, lege melkpakken, leer en rubber werden door minder dan 1% van de gebruikers toegepast (Okken et al., 1992).

Uit bovenstaande gegevens wordt geschat dat 5% van het verbrande hout verontreinigd is met chloorhoudende stoffen. De dioxine-emissie door de verbranding van hout in kachels en open haarden wordt berekend op ca. 16 g I-TEQ per jaar. De hoeveelheid dioxinen gebonden aan roet afkomstig van het verbranden van hout wordt heel ruw geschat op 80 g I-TEQ per jaar.

2.2.12 Branden

Het aantal PCB-houdende transformatoren en grote condensatoren dat nog in gebruik is, is vrij klein (Bremmer, 1991). Aangenomen wordt dat in Nederland zeer weinig branden zullen voorkomen waarbij aanzienlijke hoeveelheden PCB's betrokken zijn, zodat dat het als bron van dioxinen te verwaarlozen is. Als een dergelijke brand evenwel plaatsvindt is dioxine-emissie zeer waarschijnlijk. Bij branden met PCB's komen voornamelijk PCDF's vrij.

Uit de literatuurgegevens betreffende branden waarbij PVC houdend materiaal betrokken is (Deutsch en Goldfort, 1988; Christmann et al., 1989; Theisen et al. 1989; Funcke et al., 1988; Marklund et al., 1989) blijkt dat:

- bij de verbranding dioxinen worden gevormd;
- de hoeveelheid dioxine afhankelijk is van de omstandigheden tijdens de brand (o.a. temperatuur, vochtigheid, zuurstofconcentratie)
- verbrande PVC houdende materialen en roet uit de onmiddellijke omgeving van de brandhaard aanzienlijke hoeveelheden dioxinen kunnen bevatten;
- de dioxine-emissie naar lucht van de in de literatuur beschreven gevallen gering is in vergelijking met de hoeveelheid die in de onmiddellijke omgeving van de brandhaard gebonden aan roet aanwezig is;
- in laboratoriumexperimenten, waarbij werd getracht PVC-branden na te bootsen, in roet tot 500 ng I-TEQ.g⁻¹ gevonden is.

Het aantal gebouwen in Nederland waar een brand heeft plaatsgevonden bedroeg in 1987 ca. 11000. Het aantal branden op andere plaatsen dan gebouwen waarbij mogelijk PVC aanwezig was (containers, auto's, schepen) bedroeg ca. 10000 (CBS, 1988). Naast deze geregistreerde branden wordt ook PVC verbrand in open vuren, met name op het platteland door particulieren en bedrijven (bijv. boeren).

Ook bij andere branden kunnen dioxinen worden gevormd. Bijvoorbeeld bij branden van autobanden (Thompson et al., 1990; Steer et al., 1990) en branden van stro (Nielsen en Blinksbjerg, 1989). Stro wordt in Nederland slechts op geringe schaal in het open veld verbrand. Verbranding van stro in kachels wordt in Nederland weinig toegepast.

In de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) zijn een twaalfstal fakkels gevonden, waarbij in geen enkel geval chloorhoudende stoffen werden verbrand.

Op basis van de huidige gegevens kan moeilijk een schatting worden gemaakt van de dioxine-emissie door branden. Voorlopig wordt aangenomen dat de emissie naar lucht in de grootteorde van 9 g I-TEQ per jaar bedraagt (50 branden met een emissie van 30 mg, 500 branden met een

emissie van 3 mg, 10000 branden met een emissie van 0.3 mg, 100000 branden met een emissie van 0.03 mg I-TEQ). De hoeveelheid dioxinen die wordt gevormd en gebonden aan roet in de directe omgeving van de brandhaard achterblijft, wordt geschat op 50 g I-TEQ per jaar.

2.2.13 Overige processen

Naast de bovengenoemde processen zijn er nog een aantal andere processen die niet direct passen in de hierboven beschreven bronnen. Gelet op verbrandingscondities, aanwezigheid van chloor en rookgasreiniging zijn bij de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) een aantal processen gevonden, waar mogelijk dioxinen worden gevormd: rubber fabricage, grondreiniging, productie van porisosteent, verbranding van bedrijfsafvalstoffen, drogen van AVI-vliegass, cementovens. Voorlopig wordt aangenomen dat bij deze overige processen totaal ca. 15 g I-TEQ wordt geëmitteerd.

2.2.14 Buitenlandse bronnen

In "De verspreiding en depositie van dioxinen in Nederland" (Schutter en van Jaarsveld, 1992) zijn schattingen gemaakt van emissies van dioxinen in het buitenland. Deze gegevens zijn gebruikt om de buitenlandse bijdragen voor de depositieverdeling van dioxinen over Nederland te berekenen (par. 4.4.3). De schattingen zijn weergegeven in tabel 2.4. In de tabel zijn de berekende waarden weergegeven, hoewel hiermee een te grote zekerheid wordt gesuggereerd. Bij de afronding gaat echter relevante informatie verloren.

Van de in de tabel vermelde landen zijn uitgebreide gegevens betreffende de emissie van dioxinen beschikbaar. Van andere Europese landen zijn slechts summiere of helemaal geen gegevens beschikbaar.

De hoeveelheid die ten gevolge van buitenlandse bronnen ons land binnenstroomt bedraagt via de lucht naar schatting ca. 500 g I-TEQ per jaar (zie 4.6) en via het oppervlaktewater (Rijn en Maas) ca. 55-80 g I-TEQ per jaar (zie 4.3).

2.3 Samenvatting en conclusies

Dioxinen worden niet commercieel geproduceerd en ontstaan tijdens verbrandingsprocessen (200-450°C) in aanwezigheid van een chloorbron en bij industriële productieprocessen.

Op dit moment kan de dioxine-emissie naar lucht bij afvalverbrandingsinstallaties worden geschat op basis van recent uitgevoerde metingen. Daarnaast is een aantal metingen uitgevoerd in de metaalindustrie. Met betrekking tot alle andere bronnen zijn schattingen gemaakt op basis van literatuurgegevens, soms één of enkele dioxinebepalingen en procesgegevens van Nederlandse installaties en industriën.

In tabel 2.5 zijn, voor de Nederlandse situatie (eind 1990), de verschillende bronnen en de schattingen van de hoeveelheden dioxinen die per jaar door deze bronnen geëmitteerd worden, samengevat. In de tabel zijn de berekende waarden weergegeven, hoewel hiermee een te grote zekerheid wordt gesuggereerd. Voor een indicatie van de nauwkeurigheid zijn de bronnen voorzien van een classificatie berustend op de hoeveelheid ter beschikking zijnde gegevens.

De totale hoeveelheid dioxinen die per jaar wordt geëmitteerd (situatie eind 1990) wordt geschat op ca. 600 g I-TEQ, waarvan ca. 400 g I-TEQ afkomstig van AVI's. De totale hoeveelheid dioxinen die gebonden aan filterstof, roet, slib, hout en textiel is gevormd of in Nederland wordt geïmporteerd in de vorm van producten wordt geschat op ca. 1800 g I-TEQ per jaar (situatie eind 1990).

Tabel 2.4. Dioxine-emissies naar lucht (in TEQ) in verschillende Europese landen

Land	Afval (AVI's) (kton/j)	Jaar	Emissie- factor AVI's (µg/ton)	Emissie AVI's (g/j)	Emissie overige bronnen (g/j)	Totale emissie (g/j)
Nederland	2663	eind '90	155	412	204	616
West-Duitsland	9000	1989	ca. 44	400	491	891
Denemarken	1756	1987	20	34	83 ¹⁾	117
Zweden	1400	1985	35	49	159	208
Oostenrijk	460	1989	ca. 9	3	104	107

¹⁾ Volgens een Deense schatting bedraagt de emissie door ziekenhuisverbrandingsinstallaties 13.5 g TEQ/j

Tabel 2.5. Bronnen van dioxinen in Nederland in g-I-TEQ per jaar (situatie eind 1990)

	indicatie voor nauwkeurigheid ¹⁾	emissie			gebonden ²⁾
		lucht	water	bodem	
- Verbranding van stedelijk afval					
* AVI's	a	410 ³⁾			1200
* bij bedrijven	a	1.6			
- Verbranding van chemisch afval	b	43	1	41	
- Verbranding stortgas, biogas, slib					
* verbranding zuiveringsslib	b	0.05			
* verbranding stortgas, biogas	c	0.2			
- Gebruik bestrijdingsmiddelen					
* landbouwbestrijdingsmiddelen	d			0.6	
* houtverduurzamingsmiddelen (PCP) ⁴⁾	d	50			400 ⁵⁾
* PCP als fungicide	c			2.2	7 ⁶⁾
- Metaalindustrie					
* basismetallindustrie	b	35			
* secundaire non-ferroindustrie	b	7	0.5		15
* ijzer/staal-smelterijen/gieterijen	b	3			
- Kabelafbranden					
* "legaal"	b	2			
* in de open lucht	d	4			
- Verkeer	c	6 ⁷⁾			
- Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties	c	4			
- Chemische processen					
* produktie van chloorfenolen, -benzenen					
alifatische chloorverbindingen, e.d.	c	3	2		
* buiten de chemische industrie	c	2			
- Verbranden van olie (garagekachels,					
grotere kachels, bunkerolie	b	2			10
- Verbranden van hout kachels, open					
haarden, industriële installaties)	d	16			80
- Branden, fakkels	d	9			50
- Diverse processen (o.a. bij industri-					
ële produktie, verbranding bedrijfs-					
afval, grondreinigingsinstallaties)	d	15			

1) Nauwkeurigheidsindicatie: a: gebaseerd op meerdere metingen; b: gebaseerd op één of enkele metingen in NL; c: schatting gebaseerd op buitenlandse emissiegegevens en procesomstandigheden in NL; d: grootte-orde.

2) Gebonden aan: vliegast, filterstof, roet, slib, hout, textiel

3) Situatie begin 1990: 789 g I-TEQ/jaar

4) De totale hoeveelheid dioxinen die aan hout gebonden zijn ligt in de grootteorde van 4500 g I-TEQ

5) Veroorzaakt door invoer van hout

6) Gebonden aan textiel (met name tenten en zonwering) en sponzen

7) Alleen polychloor-dibenzo-p-dioxinen en -dibenzofuranen

3. VERSPREIDING EN OMZETTING

3.1 Gedrag in bodem en grondwater

Het gedrag van dioxinen in de bodem is, in overeenstemming met dat van andere organische verbindingen, de resultante van een aantal deelprocessen: transportprocessen (vervluchtiging, advectie en diffusie en beïnvloed door adsorptie) en omzettingsprocessen (chemisch, fotochemisch en microbiologisch).

3.1.1 Transport in de bodem

Adsorptie

Adsorptie veroorzaakt met name een vertraging van de migratie van een stof in de bodem. Hoe sterker de sorptie, hoe minder migratie. Voor organische stoffen wordt meestal het mechanisme van de verdeling naar de bodemorganische stof gehanteerd om relaties te leggen. Hoe meer organische stof en hoe hoger de log Kow, des te hoger de sorptie.

Gezien de hoge log Kow-waarden van dioxinen (5–8, zie tabel 1.3) wordt een zeer sterke sorptie verwacht. Inderdaad zijn ook zeer hoge Koc-waarden (>6.6) gevonden, tijdens experimenten met bodemmateriaal (Des Rosiers 1986; Jackson et al. 1986; Walters en Guiseppe-Elle, 1988; Walters et al., 1989; Lodge en Cook, 1989).

Walters en Guiseppe-Elle (1988) stelden vast dat de sorptie zeer snel een evenwicht kon bereiken (1 dag); maar meer tijd (30 dagen) kon vergen in geval van een hoger organische-stofgehalte van de bodem.

Esposito et al. (1980) suggereerden tevens een irreversibel bindingsproces indien een langer contact tussen bodem en dioxinen plaatsvindt. Dit werd door Hütter en Philippi (1982) bevestigd op basis van slechte recoverybepalingen. Door Muir et al. (1985) werd een niet extraheerbaar residu van 5–15% vastgesteld.

Transport met het grondwater / mobiliteit

De wateroplosbaarheid van dioxinen is betrekkelijk klein (tabel 1.3). Aangezien ook de sorptie hoog is, zal het transport met het grondwater gering zijn en sterk vertraagd worden. Hoge watertransportsnelheden kunnen leiden tot relatief verhoogd stoftransport als gevolg van het ontbreken van evenwichtsinstelling voor de sorptie. Door hoge watertransportsnelheden kunnen dioxinen dus eventueel dieper in de bodem doordringen. Maar, ook uit proeven met hoge watertransportsnelheden (Matsumura en Benezet, 1973; Arsenault, 1976) kon geen hoge mobiliteit worden afgeleid. Murphy (1989) berekende met een transportmodel een verwaarloosbaar watertransport van 2,3,7,8-TCDD. Laboratoriumonderzoek, met behulp van TLC- en kolomexperimenten heeft dit bevestigd. Helling (1971) vond in diverse grondsoorten, met verschillende klei en organische-stofgehalten, geen aantoonbare migratie van 2,7-DCDD en 2,3,7,8-TCDD (in TLC-experimenten). In kolomexperimenten vonden Matsumura en Benezet (1973) bijna 98% van 2,3,7,8-TCDD terug in de bovenste 0.5 cm en Arsenault (1976) vond voor OCDD een uitspoeling van minder dan 0.0005% uit een grondkolom van 20 cm.

In het algemeen worden de dioxinen in de bovenste centimeters van de bodem teruggevonden indien belasting aan het oppervlak heeft plaatsgevonden. In Seveso werd de bulk van de

verontreiniging in de eerste 10 cm gevonden (Di Domenico et al., 1980a). Young et al. (1975, 1987) vonden in een veld waar 2,3,7,8-TCDD was aangevoerd via bespuitingen met 2,4,5-T en Agent Orange, beneden 15 cm geen TCDD. Zowel Nash en Beall (1980) als Muir et al. (1985) vonden geen aanwijzingen voor enige mobiliteit. Kitunen en Salkinoja-Salonen (1990) constateerden dat dioxinen (aanwezig als gevolg van een PCP-verontreiniging bij een houtconserveringslokatie) beneden 5 cm diepte niet voorkwamen.

Vele andere literatuur met betrekking tot het voorkomen van dioxinen bevestigen dit beeld.

Uit verschillende onderzoeken is duidelijk geworden dat een verhoogde mobiliteit wordt gevonden indien oplosmiddelen (Palausky et al., 1986; Young et al., 1987), oppervlakte-actieve stoffen (Yanders et al., 1989) of andere verontreinigingen (Puri et al., 1990: chloorfenolen etc.; Puri et al., 1989: afvalolie) aanwezig zijn. Kapila et al. (1989) suggereren in geval van aanwezigheid in afvalolie een neerwaartse stroming als kolloïdale suspensie.

Andere mechanismen die tot een verhoogde mobiliteit kunnen leiden, zijn adsorptie van de dioxinen aan de in het water opgeloste organische koolstof (humuszuren etc.) (Webster et al., 1986) en deeltjes (Matsumura en Benezet, 1973).

Bij het vaststellen van profielen in de bodem wordt soms een niet direct verklaarbare hoge mobiliteit geconstateerd (Esposito et al., 1980; Di Domenico et al., 1980b). Zo werd in Seveso op 1 meter na 6 maanden dioxine gevonden (Di Domenico et al., 1980b). Naast de al eerder beschreven mechanismen kunnen preferente stroombanen (bv. via scheuren) of biologische activiteit hiervoor verantwoordelijk zijn (Di Domenico et al. 1980b; Monteriolo et al., 1982). Esposito et al. (1980) schreven dit toe aan bodemerosie.

Vervluchting

Over kortdurende perioden is vervluchting (massaflux door grond-luchtgrenslaag) verwaarloosbaar klein, maar op langere termijn gezien lijkt dit een proces dat significant kan bijdragen aan het verdwijnen ervan uit de bodem (in vergelijkbare termen als DDT; Kearney et al., 1972).

Probleem bij de interpretatie van gegevens is de verwarring met fotochemische omzetting. Isensee en Jones (1971) vonden hoge vervluchtigingspercentages voor 2,7-DCDD en 2,3,7,8-TCDD, maar in het donker bleek vervluchting niet meer op te treden (Crosby en Wong, 1977). Onderzoeken van Crosby et al. (1971) en Nash en Beall (1980) bevestigen de geringe korte termijn vervluchting, waarbij Nash en Beall wel op de significante bijdrage op lange termijn wijzen.

Zowel met modellen voor vervluchting (Eduljee, 1987), als experimenteel onderzoek aan profielen (Freeman en Schroy, 1985; Palausky et al., 1986) wijzen er op dat vervluchting inderdaad kan optreden. Freeman en Schroy (1989) voorspellen met een model een flux van $6 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ als gevolg van vervluchting. Eduljee (1987) berekende voor 2,3,7,8-TCDD een halfwaardetijd van 104 dagen, terwijl Thibodeaux en Lipsky (1985) een halfwaardetijd van 190 dagen rapporteren.

Fachetti et al. (1986) constateerden een besmetting van bovengrondse delen van planten op niet besmette grond geteeld, verklaard als gevolg van een depositie vanuit nabij gelegen verontreinigde grond (opwerveland stof).

In het algemeen kan nog opgemerkt worden dat de snelheid van vervluchting afhankelijk is van een groot aantal factoren en niet altijd eenduidig.

Toename van het organische stofgehalte van de bodem leidt tot een verlaagde vervluchting als gevolg van een verhoogde sorptie. Toename van de temperatuur leidt tot een verhoogde vervluchting.

Bodemerosie

Zowel Young et al. (1987), Muir et al. (1985) als Monteriolo et al. (1982) stelden transport van met dioxinen gecontamineerde bodemdeeltjes via wind- en watererosie vast.

Young et al. (1975) suggereren bodemerosie als transportproces, omdat 2,3,7,8-TCDD aangetoond werd in het slib van waterlopen nabij bodems die behandeld waren met TCDD verontreinigd 2,4,5-T, maar Young et al. (1983) geven wel aan dat het proces niet significant bijdraagt aan het totale verdwijningsproces ($\ll 1\%$).

Esposito et al. (1980) suggereren dit zelfde i.v.m. hogere concentraties dioxinen in lager gelegen gebieden.

3.1.2 Omzetting in de bodem

Dioxinen zijn chemisch zeer stabiel en chemische processen, anders dan de fotochemische, leiden niet tot omzetting van dioxinen. Bovendien zou biologische omzetting van belang kunnen zijn.

Reiniging van de bodem via chemische processen kan perspectieven bieden (Botré et al., 1979; Des Rosiers, 1986), maar daarbij wordt de bodem door toevoegingen beïnvloed.

Fotochemische omzetting

Dioxinen en dibenzofuranen kunnen fotochemisch snel worden omgezet. De golflengte die benodigd is, behoort tot het spectrum van zonlicht en omzetting onder natuurlijke omstandigheden behoort tot de mogelijkheden.

De belangrijkste conclusies uit het veelvuldig uitgevoerde fotochemische onderzoek zijn als volgt. Fotochemische omzetting is een zeer snel proces indien een waterstofdonor aanwezig is.

In de bodem wordt geen of nauwelijks omzetting waargenomen (Crosby et al., 1971; Plimmer et al., 1973; Crosby et al., 1973; Crosby en Wong, 1977; Plimmer, 1978). Halfwaardetijden lopen op tot weken tot jaren, waar in oplossing uren tot dagen voldoende zijn.

Dat in de bodem een verlaagde fotochemische omzetting wordt gevonden wordt veroorzaakt door het schaduw effect van deeltjes en de sterke sorptie (Crosby en Wong, 1977). Bovendien is de indringdiepte van zonlicht klein, zodat het proces zich tot de toplaag beperkt. Miller et al. (1989) vond slecht een significante omzetting tot een laagdikte van 0.13 mm.

In aanwezigheid van waterstofdonoren worden in de toplaag van de bodem halfwaardetijden in de orde van dagen gevonden. Toevoeging van een xyleen-ethyloleaatmengsel leidde tot een snelle fotochemische omzetting in met dioxinen verontreinigde grond uit Seveso (Liberti et al., 1978; Bertoni et al., 1978). Wipf et al. (1978) bereikten een gelijk resultaat met olijfolie. Miller et al. (1989) constateerden na 5 dagen een 30-50% omzetting van OCDD, al dan niet in aanwezigheid van ethyloleaat.

In het veld werden de hoogste gehalten in de bodem niet in de toplaag (van enkele millimeters) gevonden, waarschijnlijk als gevolg van fotochemische omzetting in deze laag (Di Domenico et al., 1980a).

Fotochemische omzetting lijkt een lagere snelheid te hebben naarmate de chloorsubstitutie toeneemt (Crosby et al., 1971; Nestruck et al., 1980). Maar deze gegevens zijn zeker niet eenduidig, omdat de plaats van de chloorsubstitutie een minstens zo belangrijke invloed lijkt te hebben. Nestruck et al. (1980) hebben een relatie afgeleid tussen de snelheid van fotochemische omzetting en de bezetting van chloorsubstituenten op symmetrieposities.

De fotochemische omzetting in/op vaste fasen leidt tot een voorkeursverlies van chloor op de 1-, 4-, 6- en 9-positie (Nestruck et al., 1980; Lamparski en Stehl, 1980), zodat toxischer componenten worden gevormd. 2,3,7,8-TCDD is dan de meest stabiele isomeer. Miller et al. (1989) bevestigen dit voor de fotolyse van OCDD in grond, waarbij relatief veel 2,3,7,8-isomeren werden gevormd. In oplossing is dit precies andersom (Nestruck et al., 1980; Dobbs en Grant, 1979; Rappe et al., 1979).

Het belangrijkste mechanisme van de fotochemische omzetting is een reductieve dechlorering (Crosby et al., 1971; Desideri et al., 1979; Miller et al., 1989), waarbij lager gechloreerde dioxines ontstaan.

Fotochemische omzetting op bladeren van planten gaat ook snel, waarschijnlijk als gevolg van de aanwezigheid van H-donoren in of bij de cuticula van de bladeren (Crosby en Wong, 1977).

(Micro)biologische omzetting

Microbiologische omzetting van dioxinen is wel gerapporteerd, maar alleen eenduidig vanuit laboratorium-onderzoek. In het algemeen betreft het een co-oxidatief proces, waarbij andere koolstof- en energiebronnen nodig zijn (Klecka en Gibson, 1980 – succinaat, biphenyl). De oxidatiesnelheid van de dioxinen nam af met toename van het aantal chloorsubstituenten (Klecka en Gibson, 1980). Klecka en Gibson (1980) vonden als omzettingsprodukten bij 1- en 2-monochloordioxine gehydroxyleerde verbindingen (waarschijnlijk cis-dihydrodiolen), maar deze werden niet gevonden bij de oxidatie van dichloordioxinen (2,7; 2,3 en 2,8).

In grond wordt niet of nauwelijks microbiologische omzetting geconstateerd, waarbij andere processen (o.m. irreversibele binding) de interpretatie bemoeilijken (Arsenault, 1976; Camoni et al., 1982). Kearney et al. (1972) constateerden enige omzetting van 2,7-DCDD maar niet van 2,3,7,8-TCDD; bij de 2,7-DCDD-omzetting kon 5% CO₂ aangetoond worden, evenals de vorming van één niet geïdentificeerde polaire metaboliet. Van TCDD werd na één jaar meer dan 50% nog aangetoond. Quensen en Matsumura (1983) constateerden omzetting tot 1% van 2,3,7,8-TCDD na 8 maanden incubatie, terwijl in reïncultures een hoge omzetting kon worden aangetoond. Muir et al. (1985) detecteerden een polaire metaboliet bij de omzetting van 1,3,6,8-TCDD in de bodem met percentages van 0,7, 2,5 en 0% na resp. 131, 321 en 495 dagen. Hütter en Philippi (1982) constateerden na 1 jaar geen significante omzetting of CO₂-productie uit 2,3,7,8-TCDD, maar wel 1-2% van een gehydroxyleerde metaboliet (1-OH-2,3,7,8-TCDD; Philippi et al., 1982).

De huidige kennis wijst op een zeer trage tot verwaarloosbare omzetting van dioxinen in de bodem, als gevolg van de combinatie van eigenschappen van de stof.

Over anaerobe omzetting; hetgeen op basis van kennis over andere gechloreerde verbindingen als chloorfenolen (Slooff et al., 1990) en chloorbenzenen (Slooff et al., 1991) mogelijk significant zou kunnen bijdragen, is recent voor het eerst gerapporteerd. Adriaens en Grob'-Galic' (1991) vonden enige aanwijzingen voor anaerobe reductieve dechlorering van een aantal dioxine-congeneren in sediment, maar niet in aquifer-materiaal.

Halfwaardetijden in de bodem

Kearney et al. (1972) stelden een "overall" halfwaardetijd van 435–650 dagen vast voor 2,3,7,8-TCDD in zand en een klei-leem bodem. Woolson et al. (1973) vonden geen residuen van 2,3,7,8-TCDD meer, 6 jaar na een 3-jarige toepassing van met TCDD verontreinigd 2,4-D en 2,4,5-T, in een zandgrond. Di Domenico et al. (1980c) berekenden halfwaardetijden voor 2,3,7,8-TCDD in Seveso die toenamen in de tijd: 1 jaar één maand na verontreiniging en 10 jaar 17 maanden later. Cerlesi et al. (1989) bevestigden dit met een halfwaardetijd van 9.1 jaar in een gestabiliseerde toestand.

Muir et al. (1985) stelden "overall" halfwaardetijden van 130–400 dagen vast voor 1,3,6,8-TCDD in grond. Uit gegevens van Arsenault (1976) kan een halfwaardetijd in de orde van 2–4 jaar berekend worden voor OCDD.

Freeman en Schroy (1985) constateerden in veldwaarnemingen na 12 jaar een verwaarloosbare omzetting van 2,3,7,8-TCDD.

McKinney (1978) berekent in een drietal proefvelden (sandy loam, silt loam, clay loam) halfwaardetijden van 190 tot 330 dagen voor 2,3,7,8-TCDD. Westing (1978) rapporteert een halfwaardetijd van 1 tot 3 jaar voor 2,3,7,8-TCDD. Young et al. (1975) stelden in een verontreinigd gebied (2,4,5-T en Herbicide Orange behandeld) vast dat na 8 jaar 95% van de 2,3,7,8-TCDD verdwenen was. Na 16 jaar was dit opgelopen tot 99% (Young et al., 1987). Uit ander onderzoek (Young et al., 1978) rapporteerden zij halfwaardetijden van 230 en 320 dagen voor 2,3,7,8-TCDD. Bij een tweetal hoog verontreinigde lokaties (opslag Agent Orange: Johnston Island en NCBC, Gulfport) constateerden Young et al. (1983) binnen 3 jaar geen significante afname van 2,3,7,8-TCDD.

Camoni et al. (1982) stelden bij een bodemverontreiniging na 480 dagen een reductie van 25% 2,3,7,8-TCDD vast, niet beïnvloed door het al dan niet toevoegen van organische compost.

Orazio et al. (1992) rapporteren na 15 maanden alleen een meetbare afbraak voor di- en trichloorcongeneren.

Korte halfwaardetijden kunnen worden verklaard door processen direct na de besmetting (fotochemische omzetting), terwijl de lange halfwaardetijden waarnemingen zijn van de tweede fase waarin een sterke sorptie tot stand gekomen is en alleen vervluchtiging nog significant zal bijdragen.

3.2 Gedrag in oppervlaktewater

3.2.1 Verspreiding

Verspreiding van dioxinen in en vanuit oppervlaktewater gebeurt door vervluchtiging, adsorptie aan de bodem, adsorptie uit de lucht, diffusie, transport met zwevende gronddeeltjes, en opname door levende organismen.

Adsorptie aan sediment en zwevend materiaal

De adsorptie aan grond is al besproken in 3.1.1. De adsorptie van dioxinen aan sediment kan met dezelfde gegevens beschreven worden.

Diffusie in de waterfase

Dioxinen zijn bijzonder slecht oplosbaar in zuiver water en binden sterk aan grond en sediment (3.1.1). In de natuur zal daarom diffusie van de vrije opgeloste stof meestal minder belangrijk zijn dan transport door middel van dragers zoals humuszuren en gesuspenseerd sediment. Opgeloste humuszuren en zwevende deeltjes kunnen de oplosbaarheid in water van de verbindingen sterk verhogen en zo hun mobiliteit in de waterfase doen toenemen.

Vervluchtiging vanuit de waterfase

Dioxinen kunnen vanuit de waterfase in de lucht terechtkomen, bv. door vervluchtiging (verdamping). De dampspanning bij normale temperatuur is erg klein (tabel 1.3). Omdat echter tegelijkertijd de oplosbaarheid van dioxinen in water ook zeer gering is, kan verdamping toch een belangrijk aandeel leveren in het verdwijnen van opgeloste dioxinen uit de waterfase. In dit verband is de waarde van de constante van Henry (H) belangrijk (tabel 1.3).

De rol van verdamping bij het verdwijnen van deze stoffen uit de waterfase is onderzocht door dioxinen toe te voegen aan proefvijvers (door het uitstrooien van zoutkristalletjes bedekt met een dun laagje van de verbinding, of door het gelijkmatig verspreid onder het wateroppervlak injecteren van een dioxine oplossing in aceton/benzeen).

Dergelijke onderzoeken met respectievelijk OCDD (Marcheterre et al., 1985) en 1,3,6,8-TCDD (Corbet et al., 1983, 1988) lieten vooral aan het begin van het experiment een belangrijk verdampingseffect zien. Na de eerste dag liep de dioxine-concentratie in de lucht boven het wateroppervlak snel terug. Dit is waarschijnlijk het gevolg van adsorptie van de opgeloste stof aan sediment, gesuspenseerde deeltjes en opgeloste organische stof, resulterend in een sterk afnemende concentratie van de stof in de waterfase. Een berekening van het laatste effect voor 1,3,6,8-TCDD liet zien dat het de verdamping in een proefvijveronderzoek met een factor groter dan 10 kon reduceren (Corbet et al., 1988).

Podoll et al. (1986) geven voor de vervluchtiging van dioxinen uit water (meren en rivieren) halfwaardetijden van 16 tot 32 dagen. Neidhard en Herrmann (1987) berekenen een halfwaardetijd voor 2,3,7,8-TCDD en OCDD van 75–250 respectievelijk 90–300 dagen.

Verder geeft de literatuur geen schatting van het aandeel dat vervluchtiging heeft in het verdwijnen van dioxinen uit oppervlaktewater. Het wordt wel algemeen gezien als de belangrijkste factor in het verdwijnen van deze stoffen uit oppervlaktewater, na ad- en absorptieprocessen aan dood en levend materiaal.

3.2.2 Omzetting

Abiotische omzetting

Dioxinen bezitten een zeer stabiele structuur en zijn weinig reactief. Hydrolyse en chemische oxydatie zijn in oppervlaktewater vrijwel uitgesloten.

De chlooratomen maken de dioxinen echter wel gevoelig voor licht. De fotochemische reacties van dioxinen in water zijn dan ook uitgebreid bestudeerd.

Fotochemische omzetting

In oplossing worden halfwaardetijden in de orde van uren gevonden. Hierbij waren in het algemeen waterstofdonoren aanwezig: methanol (Crosby et al., 1971), 1,4-dioxaan (Koshioka et

al., 1989), iso-octaan en octanol (Stehl et al., 1973), n-hexadecaan (Nestrick et al., 1980) en een kationische surfactant (Botré et al., 1978).

Fotolyse van dioxinen komt neer op stapsgewijze reductieve dechlorering.

De ontledingssnelheid in oplossing, onder invloed van licht, is een pseudo-eerste-orderreactie. Er is een relatie tussen de snelheid en de molekuulbouw: het aantal en de lokatie van de chlooratomen binnen een dioxinemolekuul. De ontledingssnelheid neemt af met toenemende chloorsubstitutie van een verbinding. In water opgelost zijn PCDD's met chlooratomen op de 2,3,7 en/of 8 posities gevoeliger voor licht dan die met chlooratomen op andere posities: 2,3,7,8-TCDD is dan van alle PCDD's het meest lichtgevoelig.

Het bovenstaande moet echter met enige reserve bekeken worden. Veel experimenten zijn niet uitgevoerd met oplossingen in water, maar in organische oplosmiddelen (acetonitril, hexadecaan, etc.), of in mengsels ervan met water. De waarden gevonden door de verschillende auteurs vertonen soms onderling grote verschillen. Een voorbeeld is de halfwaardetijd van twee TCDD's: vergelijking van resultaten kan leiden tot de conclusie dat 1,3,6,8-TCDD blootgesteld aan zonlicht sneller afbreekt dan 2,3,7,8-TCDD, namelijk 0,3 versus 6 dagen (Choudry en Webster, 1986: gebaseerd op een experiment in water/acetonitril; Dulin et al., 1986), maar ook het tegengestelde kan gevonden worden: 507 versus 57 minuten (Nestrick et al., 1980: experiment in hexadecaan).

Er zijn halfwaardetijden berekend voor een 8-tal dioxinen in water op 40°NB (belangrijk ivm. de stand van de zon) in verschillende seizoenen (tabel 3.2.1). Gemiddeld over een jaar lagen deze halfwaardetijden tussen 1,5 dag (1,3,6,8-TCDD) en 2400 dagen voor 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (Choudry en Webster, 1986). Deze waarden moeten als indicatief worden beschouwd omdat in de praktijk factoren als de helderheid van het water, de diepte, de mengsnelheid, enz. een rol spelen.

Aangenomen wordt dat het gedrag van dibenzofuranen niet zal afwijken van dat van de dioxinen. Hutzinger et al. (1973) toonden voor het fotolytisch gedrag van DCBF's en OCBF's geen afwijkingen van dat van de dioxinen aan.

Tabel 3.2.1. Berekende halfwaardetijden [dagen] voor fotochemische omzetting van dioxinen in oppervlaktewater op 40°NB.

dioxine-congeener	lente	zomer	herfst	winter	overall	referentie
2,3,7-TrCDD		2.0				Dulin et al., 1986
1,2,3,7-TCDD	2.1	1.8	3.2	5.4	8.7	Choudry en Webster, 1986
1,3,6,8-TCDD	0.3	0.3	0.5	0.8	1.5	Choudry en Webster, 1986
2,3,7,8-TCDD	1.1	0.9	2.1	4.9		Podoll et al., 1986
2,3,7,8-TCDD		6.0				Dulin et al., 1986
1,2,3,4,7-PeCDD	18.3	15.2	28.6	52.4	76.8	Choudry en Webster, 1986
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.6	6.3	11.9	21.6	31.8	Choudry en Webster, 1986
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	56.5	47.3	87.9	155.8	2392.7	Choudry en Webster, 1986
OCDD	20.6	17.8	31.3	50.5	863.2	Choudry en Webster, 1986

Biodegradatie

De afbraak van dioxinen in oppervlaktewater of sediment is minder bestudeerd dan de afbraak in de bodem, mede vanwege hun slechte oplosbaarheid.

Organismen, met name bacteriën en schimmels, zijn in staat om onder laboratoriumcondities dioxinen om te zetten naar andere verbindingen. Onder natuurlijke condities vindt de omzetting van deze stoffen niet of nauwelijks plaats omdat ze moeilijk afbreekbaar zijn en omdat de omstandigheden vrijwel nooit gunstig zijn. Het persistente karakter van dioxinen is vooral het gevolg van het feit dat slechts weinig organismen in staat zijn de (niet-natuurlijke) binding tussen koolstof en chloor te verbreken. Een voorbeeld van een ongunstige conditie is de lage beschikbaarheid van de verbindingen in het milieu vanwege de hoge adsorptie aan vast materiaal.

In 1973 toonden Matsumura en Benezet aan dat van de ca. 100 bacteriestammen, die in staat zijn persistente pesticiden af te breken, er 5 een gering deel van het aangeboden 2,3,7,8-TCDD kunnen omzetten. De adaptatie van deze bacteriën aan de omzetting van andere gechloreerde verbindingen heeft er waarschijnlijk toe bijgedragen dat een relatief hoog aantal tot omzetting in staat is.

De mate van omzetting van 2,3,7,8-TCDD door reinkultures van de bacteriesoorten *Nocardia sp.* en *Bacillus megaterium* blijkt sterk afhankelijk van het gebruikte oplosmiddel. Met ethylacetaat als oplosmiddel wordt de hoogste omzetsnelheid gevonden (Quensen en Matsumura, 1983), waarschijnlijk als gevolg van een hogere biologische beschikbaarheid.

De omzetting van dioxinen door micro-organismen blijkt plaats te vinden via coöxidatie, hetgeen betekent dat naast deze verbindingen een andere bron voor koolstof en energie aanwezig is (Klecka en Gibson, 1980; Parsons et al., 1990; Parsons en Storms, 1989).

De schimmel *Phanerochaete chrysosporium* is in staat om 2,3,7,8-TCDD via coöxidatie tot CO₂ (4 % na 60 dagen) te mineraliseren (Bumpus et al., 1985).

Micro-organismen die dioxinen volledig afbreken door deze als enig groeisubstraat te gebruiken zijn nog niet beschreven (Keuning en Janssen, 1987).

Naarmate dioxinen meer chlooratomen bevatten, verloopt de omzetting trager. Zo is de bacteriestam *Alcaligenes denitrificans*, na adaptatie aan de afbraak van monochloorbiphenylen, in staat 2-MCDF en 2,8-DCDF om te zetten; 1,3,7,8-TCDF wordt echter nauwelijks afgebroken (Parsons et al., 1990).

Een bacteriestam van de soort *Beijerinckia* voerde de coöxidatie van 1-MCDD sneller uit dan die van niet gechloreerd dibenzodioxine. Bij toenemend aantal chloor-atomen van het dioxine nam ook bij dit onderzoek de omzetsnelheid sterk af. Verder werd waargenomen dat de groei van de bacteriën werd geremd door de aanwezigheid van afbraakproducten (Klecka en Gibson, 1980).

Omtrent de afbraakroute van dioxinen is weinig bekend omdat de metabolieten moeilijk te meten zijn. Klecka en Gibson (1980) vonden dat verschillende MCDD-, DCDD- en TCDD-congeneren worden geoxideerd tot de corresponderende cis-dihydrodiolen.

Als metaboliet van microbiële omzetting van 2,3,7,8-TCDD is 1-hydroxy-2,3,7,8-TCDD geïdentificeerd (Philippi et al., 1982). Bij de omzetting van 2-MCDF door de bacteriestam *Alcaligenes denitrificans* is 5-chlorosalicylzuur een van de metabolieten. Uit de aanwezigheid van deze verbinding wordt duidelijk dat bacteriën in staat zijn de dibenzofuraanring open te breken (Parsons et al., 1990).

Een halfwaardetijd van dioxinen voor biologische omzetting in waterige oplossing varieert bij laboratoriumproeven van enkele dagen voor 2-MCDF en 1,3-DCDD (Parsons et al. 1990;

Parsons, 1991) tot minstens 600 dagen voor 2,3,7,8-TCDD (Ward en Matsumura, 1978) in een sediment-water systeem. Yockim et al. (1978) vonden een 18% afname van 2,3,7,8-TCDD in sediment bij een microcosmos-studie, waaruit een halfwaardetijd van 333 dagen berekend kan worden.

Recent is voor het eerst een anaerobe omzetting in sediment van dioxinen beschreven (Adriaens en Grob' Galic', 1991). Na verse toevoeging van 1,2,4,6,8-PeCDF, 1,2,3,4,6,9-HxCDD en 1,2,3,4,6,7,9-HpCDD werd een reductieve dechlorering waargenomen, waarbij uit de HpCDD-congeneer HxCDD werd gevormd. Maar studies aan sedimentkernen geven aan dat in Nederlandse waterbodems anaerobe afbraak van diverse dioxinecongeneren niet of nauwelijks heeft plaatsgevonden over een periode van 20-40 jaar (Beurskens en Van de Guchte, 1992).

3.3 Gedrag in lucht

3.3.1 Algemeen

Wat het gedrag in lucht betreft van dioxinen zijn vooral die processen van belang die de levensduur en de verblijftijd van deze stoffen bepalen. Deze processen zijn omzetting naar andere (minder schadelijke) stoffen en depositie (droog en nat). Wanneer dioxinen in gasvorm voorkomen in de atmosfeer dan worden genoemde processen bepaald door de specifieke chemische eigenschappen van deze stoffen. Komen dioxinen echter vooral voor gebonden aan stofdeeltjes, dan kan worden volstaan met een beschrijving van de fysische eigenschappen van de deeltjes. Het is daarom van essentieel belang om het onderscheid gasfase/deeltjesfase te maken.

De binding met stofdeeltjes blijkt voornamelijk een functie te zijn van de dampspanning van de betreffende congeneer en het beschikbare deeltjesoppervlak (Bidleman, 1988). De dampspanning van een bepaalde stof is sterk afhankelijk van de temperatuur en daarmee is de verhouding gasfase/deeltjesfase ook sterk temperatuurafhankelijk. Uit een overzichtsartikel van Shiu et al. (1988) blijkt dat de dampspanningen zoals bepaald door verschillende auteurs, orden van grootte uiteenlopen. Voorspellingen van verhoudingen gasfase en deeltjesfase van dioxinen op basis van bovenstaande, zijn daarom erg onzeker. Op grond van de dampspanningen van de verschillende congeneren kan echter wel gesteld worden dat de lager gechlloreerde dioxinen (TCDD, TCDF) vooral in de gasfase zullen worden aangetroffen en de hoger gechlloreerde vooral in deeltjesfase.

Verschillende auteurs hebben de verhouding gemeten tussen PCDD/PCDF in gasfase en in deeltjesfase. Geconcludeerd is (Nakano et al., 1990) dat deze stoffen voornamelijk in de deeltjesfase voorkomen (ca. 85%), maar dat op basis van individuele congeneren de tetra-, penta- en hexa-CDD/CDF voornamelijk in gasfase voorkomen. Dit wordt bevestigd door metingen in Noord Amerika (Eitzer en Hites, 1989). Tabel 3.3.1 geeft de fractie van dioxinen in lucht, gebonden aan deeltjes, zoals gemeten door deze auteurs in Bloomington, Indiana, over een periode van meer dan een jaar. Ter vergelijking is ook opgenomen de voorspelde verhoudingen volgens de Junge-methode zoals beschreven in Noordijk en de Leeuw (1991). De verzadigingsdampspanningen voor de verschillende congeneren zijn hierbij overgenomen van Eitzer en Hites (1989). Bij vergelijking van gemeten en voorspelde fracties moet worden bedacht dat de levensduur van deeltjes in de atmosfeer korter is dan die van dioxinen in gasfase. Dit zal op grote afstand van bronnen leiden tot een relatieve verrijking van de dioxinen in gasfase.

Tabel 3.3.1. Fractie van dioxinen in lucht, welke gebonden is aan deeltjes

congeneer groep	fractie gemeten (Eitzer en Hites, 1989)				fractie berekend (model van Junge) ¹⁾
	$\leq 3^{\circ}\text{C}$	16–20°C	$\geq 28^{\circ}\text{C}$	alle temp.	25°C
tetra-CDD/F	0.5	0.1	0.03	0.12	0.4
penta-CDD/F	0.8	0.3	0.2	0.35	0.7
hexa-CDD/F	0.95	0.6	0.4	0.65	0.9
hepta-CDD/F	1.0	0.9	0.6	0.95	1.0
octa-CDD/F	1.0	0.95	0.9	0.97	1.0

1) Junge (1977) beschrijft een model voor de adsorptie van (semi) vluchtige organische stoffen aan aerosolen. De reversibel geadsorbeerde fractie (ϕ), verzadigingsdampspanning (P_0) en totaal beschikbaar aerosol oppervlak (θ) worden gerelateerd via: $\phi = c \theta / (P_0 + c \theta)$, waarin c een konstante. Bidleman (1988) adviseert hierin P_0 van de vloeistoffase te nemen.

3.3.2 Depositie

Belangrijke verwijderingsmechanismen zijn:

- Droge depositie, opname van stoffen aan het aardoppervlak door bodem, water of vegetatie;
- Natte depositie, opname in wolken- of regenwater; met neerslag wordt de stof naar het aardoppervlak getransporteerd.

Droge depositie

In het algemeen geldt dat meteorologische factoren en de (chemische) eigenschappen van een stof in combinatie met de eigenschappen van het soort oppervlak (vegetatie, grond, water) waarop wordt gedeponeerd, bepalend zijn voor de snelheid waarmee droge depositie verloopt. De droge depositieflux van een stof kan worden geschat uit het produkt van de concentratie in lucht en de depositiesnelheid. Metingen van depositiesnelheden van (gasvormige) dioxinen ontbreken.

Voor gasvormige dioxinen kan op grond van eigenschappen zoals wateroplosbaarheid en chemische reactiviteit worden gesteld dat de droge depositiesnelheid zeer laag zal zijn. Droge depositie van gasvormige dioxinen kan daarom als verwijderingsmechanisme worden verwaarloosd. Dioxinen op sparrenaalden zoals gevonden door Reischl et al. (1987) moeten waarschijnlijk worden toegeschreven aan droge depositie van deeltjesgebonden dioxinen.

Voor deeltjesvormige verontreiniging (aerosol) is de diameter en soortelijke massa van het deeltje bepalend voor de snelheid waarmee depositie verloopt (Seinfeld, 1986). Een minimale depositiesnelheid wordt gevonden voor deeltjes met een diameter tussen 0.1 en 1 μm . Kleinere deeltjes gedragen zich min of meer als gassen en laten een hogere depositiesnelheid zien. Voor deeltjes groter dan 1 μm wordt de invloed van de zwaartekracht steeds belangrijker. Voor grove deeltjes is droge depositie een bijzonder efficiënt verwijderingsproces.

Natte depositie

Bij natte verwijdering kan onderscheid gemaakt worden tussen:

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

Bij slecht in water oplosbare gassen zoals veel organische verbindingen zal het wolkenwater al vrijwel verzadigd zijn met deze verbindingen waardoor er onder de wolk nog weinig materiaal extra in de vallende druppel kan worden opgenomen. Voor deze stoffen is uitregenen dus belangrijker dan uitwassen. De overgang van aerosolen naar de waterfase verloopt bijzonder efficiënt zowel in als onder de wolk, vooral voor aerosolen met afmetingen groter dan 1 μm . De natte depositie dichtbij een bron wordt bijna volledig bepaald door het uitwasproces, enerzijds omdat de pluim nog geen interactie heeft gehad met wolken en anderzijds omdat de concentratie in de pluim veel hoger is dan de concentratie in de wolken.

De effectieve verwijderingssnelheid tijdens regen wordt gegeven door:

$$K_n = W \cdot R_i / H_m \quad [\text{h}^{-1}]$$

waarin R_i de regenintensiteit (m/h) en H_m de menglaaghoogte (in m) en W de (dimensieloze) verhouding van gemiddelde concentraties in regenwater (C_w) en lucht (C_l):

$$W = C_w / C_l$$

De (evenwichts)verhouding van de concentratie van een verbinding in water en lucht kan worden gerelateerd aan de Henry coefficient voor de betreffende verbinding via:

$$H = R \cdot T / W$$

waarin R is de gasconstante ($8.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T de temperatuur ($^{\circ}\text{K}$) en H de Henry coefficient ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Shiu et al. (1988) rapporteren Henry coëfficiënten voor tetra-CDD (als representanten van die dioxinen die in belangrijke mate in gasvorm voorkomen) van 0.7 – 10. Dit levert waarden op voor W van tussen 240 en 3500. Onder gemiddelde Nederlandse omstandigheden zal de jaargemiddelde verwijderingsterm hierbij 0.003 resp. 0.055 $\% \cdot \text{h}^{-1}$ bedragen. Bij aerosolen ligt W in de orde van 10^5 tot 10^6 , afhankelijk van de deeltjesgrootteverdeling. Bijbehorende gemiddelde natte verwijderingstermen bedragen 1 resp. 4 $\% \cdot \text{h}^{-1}$. De verschillen in natte depositiesnelheden voor gas- en deeltjesfase worden bevestigd door metingen zoals uitgevoerd in de VS door Eitzer en Hites (1989). De door hun gevonden congenerpatronen in regenwater correleren sterk met die van dioxinen gevonden in deeltjesvorm in lucht en minder met die van de gasvormige. Ook vinden zij relatief meer hoger gechlloreerde dioxinen in regenwater en sediment dan in lucht.

3.3.3 Omzetting

Naast depositieprocessen bepalen (foto)chemische omzettingen mede hoe lang dioxinen in de atmosfeer verblijven. Ook hier is van belang is of de congenen als gasvormig of als deeltjesvormig worden beschouwd. In het laatste geval zal fotochemische omzetting waarschijnlijk geen belangrijke rol spelen en zeker niet als de dioxine voor een belangrijk deel "opgesloten" zit in het dragerdeeltje. Afbraak van hoger gechlloreerde dioxinen zal leiden tot verlies van chlooratomen en daarmee tot mogelijke intermediaire vorming van meer toxische congenen. Buser (1979) en Dobbs en Grant (1979) maken echter aannemelijk dat dit niet het geval is.

Er kunnen twee afbraakmechanismen worden onderscheiden:

Fotochemische oxidatie onder invloed van OH-radikalen

Neidhard en Herrmann (1987) en Podoll et al. (1986) gaan uit van reactiesnelheden van 2,3,7,8-TCDD met OH-radikalen van respectievelijk $3.3 \cdot 10^{-13}$ en $5.0 \cdot 10^{-13}$ molec $^{-1}$.cm 3 .s. Daarbij schatten zij de gemiddelde OH-radikalen concentratie op $5.0 \cdot 10^5$ respectievelijk $1.8 \cdot 10^6$ molec.cm $^{-3}$. Dit leidt tot een geschatte levensduur in de troposfeer van 50 respectievelijk 10 dagen.

Afbraak door fotolyse

Een belangrijker mechanisme is de afbraak onder invloed van ultraviolet zonlicht. 2,3,7,8-TCDD absorbeert UV-licht met een absorptiemaximum bij 305 nm (Mill, 1983). Laboratoriumproeven tonen aan dat fotolyse effectief kan zijn, vooral voor TCDD's en TCDF's. Nestrick et al. (1980) hebben fotolysesnelheden gemeten die leiden tot halfwaarde tijden in de orde van 1 uur voor 2,3,7,8-TCDD in een hexaanoplossing tot 140 uur voor andere TCDD's. Dezelfde stoffen op een glasplaat geven echter halfwaardetijden van 140 uur voor 2,3,7,8-TCDD en aflopend tot 1 uur voor andere TCDD's. Dobbs en Grant (1979) concluderen uit laboratoriumproeven dat de meest toxische dioxinen ook het meest gevoelig zijn voor fotodegradatie.

Metingen van fotolysesnelheden van dioxinen in de atmosfeer zijn niet uitgevoerd. Neidhard en Herrmann (1987) schatten de levensduur van 2,3,7,8-TCDD onder Middeneuropese omstandigheden op minimaal 1 dag (mooi weer in de zomer) tot tientallen dagen (donkere winterperiode).

Tabel 3.3.2. Overzicht verliessnelheden en resulterende verblijftijden in de atmosfeer

		droge ¹⁾ depositie %.h $^{-1}$	natte depositie %.h $^{-1}$	chemische omzetting %.h $^{-1}$	totale halfwaardetijd h
2,3,7,8-TCDD (gasv.)		0.2 ²⁾	0.003-0.05	0.1-3	20-200
deeltjes	< 1 μ m	0.3	0.8	0	60
deeltjes	1-20 μ m	3	5	0	20
deeltjes	> 20 μ m	30	5	0	2

¹⁾ Uitgaande van volledige menging in menglaag van 800 m

²⁾ Uitgaande van een droge depositiesnelheid van 0.0005 m.s $^{-1}$

3.3.4 Atmosferische verblijftijden

Tabel 3.3.2 geeft een vergelijking van halfwaardetijden voor de diverse verdwynprocessen. Hieruit kan worden geconcludeerd dat gasvormige dioxinen vooral via fotochemische afbraak,

dioxinen op deeltjes vooral via natte depositie en dioxinen op grovere deeltjes vooral via droge depositie verdwijnen. In zomertijden zal verdwijning via omzetting een grotere rol spelen dan in de winter, enerzijds omdat er een relatief belangrijk deel van de (lager gechloreerde) dioxinen in gasfase is en anderzijds omdat de fotolysesnelheid relatief hoog is.

3.4 Gedrag in biota

3.4.1 Aquatische organismen

De gegevens in deze paragraaf zijn gebaseerd op de desbetreffende gegevens in hoofdstuk 5.

De meeste gegevens over de accumulatie van dioxinen in aquatische organismen zijn gebaseerd op studies met zoetwatervissen. De opname van dioxinen kan plaatsvinden uit verschillende media, te weten water, sediment en voer. De op basis van accumulatiestudies met zoetwatervissen bepaalde evenwichts bioconcentratiefactoren (BCF-waarden, berekend uit de opname- en eliminatiesnelheidsconstante) variëren van circa 100 tot 86000, voor uiteenlopende dioxinen. Verreweg de hoogste evenwichts-BCF-waarden werden bepaald voor 2,3,7,8-TCDD; voor deze stof wordt een waarde van circa 40000 het meest betrouwbaar geacht. Uit twee van de studies met vissen, waarin het "2,3,7,8-TCDD" gehalte werd bepaald met verschillende analysemethoden (scintillatietelling van ^{14}C of ^3H na oxidatieve destructie van de vissen resp. GC-MS analyse na extractie van 2,3,7,8-TCDD) blijkt dat verreweg het grootste gedeelte van het in vis gemeten "2,3,7,8-TCDD" gehalte bestond uit ongemetaboliseerd 2,3,7,8-TCDD. Voor de overige onderzochte stoffen (vooral PCDD's) liggen de evenwichts BCF-waarden meestal tussen de 500 en 2500 à 5000. Voor 2,3,7,8-TCDD zijn in accumulatiestudies ook enkele BCF-waarden berekend uit het quotiënt van $C_{\text{organisme}}$ en C_{water} , resulterend in de volgende waarden: 740-3700 voor slakken, 1800-7100 voor watervlooien en 5800-28700 voor vissen; voor 2,3,7,8-TCDF werden op dezelfde wijze BCF-waarden berekend van 2450-6050, voor vissen. Uit bovengenoemde BCF-waarden (alle gebaseerd op het versgewicht van de organismen) blijkt dat dioxinen in aanzienlijke tot sterke mate kunnen worden geaccumuleerd (geconcentreerd) vanuit de waterfase. Echter, de experimenteel bepaalde evenwichts BCF-waarden zijn meestal veel lager dan de op basis van de (log)Kow berekende waarden. BCF_b -waarden ($C_{\text{organisme}}$ gedeeld door $C_{\text{waterbodem}}$) voor diverse dioxinen, bepaald in sediment-water systemen met verontreinigd sediment, zijn meestal <1 (invertebraten; vissen). De sterkste mate van accumulatie in aquatische organismen wordt, ongeacht de blootstellingsroute, gevonden voor bepaalde congenen met 4 tot 6 chlooratomen, waaronder 2,3,7,8-gesubstitueerde congenen.

3.4.2 Terrestrische organismen

In de bodem aanwezige dioxinen worden zeer waarschijnlijk in geringe mate opgenomen door planten en, voor zover opname via de wortels toch plaatsvindt, in geringe mate getransporteerd naar de bovengrondse delen. Wel kan het gehalte "in" de wortels hoger zijn dan dat in de grond, maar het is onduidelijk in hoeverre hier sprake is van opname in de wortels (absorptie) of van binding aan de wortels (uitwendige verontreiniging door adsorptie). Bij gewassen met aantoonbare gehalten "in" de bovengrondse delen is er waarschijnlijk vooral sprake van uitwendige veront-

reiniging, waarbij depositie vanuit de lucht en verdamping vanuit de bodem een rol spelen.

Concentratiefactoren (CF-waarden) voor de accumulatie van 2,3,7,8-TCDD in regenwormen variëren van 0.07 tot 9.4; op één na zijn deze waarden circa 1 of <1. Deze waarden ($C_{\text{organisme}}$ gedeeld door C_{bodem}) zijn gebaseerd op het gehalte ongemetaboliseerd 2,3,7,8-TCDD in de wormen (versgewichtbasis). Standaardisering van deze experimenteel bepaalde CF-waarden naar een bodem met 10% organisch materiaal resulteert in CF_{st} -waarden van 0.2 tot 4.7, met een geometrisch gemiddelde waarde van 0.7. De meeste van de gestandaardiseerde waarden zijn <1. Uit deze gegevens blijkt dat 2,3,7,8-TCDD niet of nauwelijks vanuit de bodem wordt geconcentreerd door regenwormen. Wel kunnen bij hoge 2,3,7,8-TCDD-gehalten in de grond overeenkomstig hoge gehalten in regenwormen worden aangetroffen, mede gezien de ongevoeligheid van regenwormen voor deze stof. Zo werden in levende regenwormen 2,3,7,8-TCDD gehalten aangetoond van 0.75-2.2 mg.kg⁻¹ versgewicht, bij blootstelling aan een gehalte in de grond van 5 mg.kg⁻¹, het hoogste niet-lethale gehalte. In dode regenwormen, blootgesteld aan een lethale concentratie van 10 mg.kg⁻¹ grond, werden gehalten aangetoond van 1.8-3 mg.kg⁻¹ versgewicht. Voor andere dioxinen zijn geen of nauwelijks CF-waarden beschikbaar. Alleen voor een aantal PCDF's werden in één studie CF-waarden voor de accumulatie van deze stoffen in regenwormen bepaald, resulterend in waarden van 0.004 - 2.4 (versgewichtbasis).

Uit diverse veldstudies blijkt dat er bij hogere diersoorten, zowel visetende vogels als (wormetende) zoogdieren, sprake is van een selectieve accumulatie van bepaalde 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's met 4 tot 8 chlooratomen. Voor een aantal van dergelijke dioxinen is biomagnificatie, het accumuleren in de voedselketen, aangetoond. Dit geldt onder meer voor 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDF en 2,3,4,7,8-PeCDF, de meest toxische dioxinen. De resultaten met betrekking tot biomagnificatie zijn echter niet eenduidig. De gevonden verschillen kunnen waarschijnlijk voor een deel worden verklaard door soortspecifieke verschillen, samenhangend met leefwijze (voeding) en kinetiek.

3.5 Samenvatting en conclusies

Dioxinen absorberen, als gevolg van hun fysisch-chemische eigenschappen zeer sterk aan de organische stof van de (water)bodem, waarbij van een irreversibele binding sprake kan zijn. Dit heeft tot gevolg dat sprake is van een zeer gering transport in bodem en grondwater. Alleen indien sprake is van gefaciliteerd transport (door aanwezigheid andere stoffen, bv. oplosmiddelen, opgeloste organische stoffen, of preferente stroombanen) kan transport naar grotere diepte plaatsvinden. In oppervlaktewater kan de oplosbaarheid sterk verhoogd worden door de aanwezigheid van opgeloste (gehalogeneerde) stoffen of deeltjes.

Adsorptie aan de waterbodem is onder natuurlijke omstandigheden meestal het voornaamste proces waardoor dioxinen uit oppervlaktewater verdwijnen. Daarnaast speelt vervluchtiging een rol (halfwaardetijden tien tot honderden dagen). In de bodem is vervluchtiging is een betrekkelijk traag proces, maar het zou op de lange termijn bij gebrek aan andere (transport)processen significant kunnen bijdragen (halfwaardetijden honderd dagen of meer).

De enige abiotische omzettingen van betekenis van dioxinen in oppervlaktewater en bodem zijn ontledingsreacties onder invloed van licht. Hierbij wordt stapsgewijs chloor verwijderd uit het molecuul, met name via reductieve dechlorering waarbij de lager chloorgesubstitueerde conge-

neren ontstaan. In het algemeen lijkt een hogere chloorsubstitutie samen te gaan met een lagere ontledingssnelheid zowel in water als bodem, maar ook de positie van de chloorsubstituenten aan de ring speelt een rol. In water lijken chlooratomen op de 2, 3, 7, en 8 posities het gemakkelijkst te verwijderen te zijn, terwijl in de bodem de 2,3,7,8-gesubstitueerde congenen het meest stabiel zijn.

Het fotochemisch gedrag van dioxinen zal in de praktijk sterk afhangen van de eigenschappen van het oppervlaktewater in kwestie. Voor een achttal dioxinen zijn halfwaardetijden van 1.5 tot 2400 dagen berekend.

In de bodem kan fotochemische omzetting alleen een bijdrage leveren in de toplaag van de bodem, waarbij allerlei interacties (aanwezigheid waterstofdonor, sorptie) de snelheid beïnvloeden. Halfwaardetijden in de toplaag van de bodem bedragen dagen tot weken.

Omzetting van dioxinen door bacteriën en schimmels is onder laboratoriumomstandigheden aangetoond, maar in het veld niet aantoonbaar mogelijk omdat o.a. de condities in het veld ongunstig zijn voor afbraak. Dioxinen kunnen niet als enige bron van koolstof en energie worden gebruikt en de omzetting betreft coöxidatie. Hogere chloorsubstitutie lijkt in het algemeen tot lagere omzettingssnelheden. De halfwaardetijden in water variëren van enkele dagen voor laag-gechloreerde (1 of 2 chlooratomen) tot honderden dagen. "Overall" halfwaardetijden in de bodem lopen uiteen van 1 tot meer dan 10 jaar. De omzetting leidt tot gehydroxyleerde metabolieten. Over anaërobe omzetting is weinig bekend, maar reductieve dechlorering lijkt niet onmogelijk te zijn, hoewel beperkt beschikbare veldgegevens geen aanwijzing hiervoor gegeven hebben.

Dioxinen komen in de lucht zowel in de gasfase als gebonden aan deeltjes voor. Binding aan deeltjes is een functie van eigenschappen van dioxinen (dampdruk) en dragerdeeltjes en omstandigheden (bv. temperatuur). Met name de lager gechloreerde dioxinen (t/m tetra) komen in de gasfase voor, terwijl de hoger gechloreerde dioxinen vooral gebonden aan deeltjes voorkomen.

De beschrijving van het gedrag van de dioxinen hangt sterk samen met de wijze van voorkomen.

Als verdwijningsprocessen treden depositie en omzetting op. Door droge en natte depositie verdwijnen vooral dioxinen gebonden aan deeltjes uit de lucht. Gasvormige dioxinen verdwijnen vooral door chemische omzetting, waarbij twee mechanismen mogelijk zijn: fotochemische oxidatie onder invloed van OH-radikalen (halfwaardetijd: 10-50 dagen) en fotolyse (halfwaardetijd één tot tientallen dagen). Bij deze processen treedt verlies van chlooratomen op, waarbij minder toxische congenen ontstaan. Dioxinen gebonden aan deeltjes worden niet of nauwelijks omgezet. De atmosferische verblijftijden van dioxinen variëren van 2-60 uur voor deeltjesgebonden dioxinen en van 20-200 uur voor gasvormige dioxinen.

In aquatische organismen vindt als gevolg van de hoge Kow-waarden een sterke accumulatie plaats vanuit de waterfase. Gemeten BCF-waarden voor de verschillende congenen lopen uiteen van 100-86000 (i.h.a. lager dan gebaseerd op Kow-berekeningen). Voor 2,3,7,8-TCDD wordt een gemeten evenwichts BCF-waarde van ca. 40000 het meest betrouwbaar geacht. BCF-waarden ten opzichte van de verontreinigde waterbodem zijn meestal kleiner dan 1, waarbij de hoogste waarden worden gevonden voor congenen met 4 tot 6 chlooratomen. Regenwormen zijn niet of nauwelijks in staat 2,3,7,8-TCDD te accumuleren vanuit de bodem. Uit standaardisering van experimenteel bepaalde CF-waarden voor 2,3,7,8-TCDD in wormen naar een bodem met 10% organisch materiaal kan een CF_{st} -waarde worden afgeleid van 0.2 tot 4.7 met een geometrisch gemiddelde van 0.7. Bij visetende vogels en (wormetende) zoogdieren zijn aanwijzingen gevonden voor biomagnificatie voor 2,3,7,8-gesubstitueerde dioxinen met 4 tot 8 chlooratomen.

Opname van dioxinen door plant of gewas via de bodem is niet of nauwelijks mogelijk. Verontreiniging van gewassen komt waarschijnlijk tot stand via uitwendige verontreiniging (benedengronds via adsorptie aan wortels, bovengronds ten gevolge van depositie vanuit de lucht en verdamping vanuit de bodem).

4 CONCENTRATIES, FLUXEN EN BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

4.1 Meetmethoden

4.1.1 Historie

Methoden voor analyse van dioxinen stammen uit het begin van de jaren '70 voor onderzoek naar de vorming van dioxinen in diverse industriële en chemische processen en het voorkomen ervan in produkten zoals in PCB's (Vos et al., 1970), chloorfenolen en derivaten (Buser en Bosshardt, 1976) in pesticiden (Courtney en Moore, 1971), alsmede in assen en rookgassen van afvalverbranding (Olie et al., 1977). De methoden maakten gebruik van gepakte kolom gaschromatografie (GC) gecombineerd met massaspectrometrische detectie (GCMS). Vanwege het geringe scheidend vermogen van deze GC-kolommen was het alleen mogelijk sombepalingen of totaal dioxinen bepalingen uit te voeren van de verschillende congeneergroepen (met 4 tot 8 Cl-atomen) en stofklassen (CDD/F) zonder specificatie naar gehalten van afzonderlijke componenten. Tegen het einde van de jaren 70 kwamen technieken beschikbaar waarmee de eerste specifieke bepalingen mogelijk werden, met name voor de bepaling van 2,3,7,8-TCDD, de meest toxische geachte dioxine dat als bijproduct voorkomt in bepaalde producten waaronder de vroeger op groter schaal gebruikte producten als 2,4,5-T en chloorfenolen (Rappe, 1978).

In de daarop volgende jaren zijn verdere verfijningen in de techniek ontwikkeld die hebben geleid tot de huidige mogelijkheden, waarmee vrijwel elke toxische isomeer individueel kan worden bepaald. Deze ontwikkeling was onder meer een gevolg van de invoering van het TEF principe (Bradlow en Casterline, 1979; Van Zorge et al., 1989), waardoor een verschuiving optrad in de interesse van niet nader gespecificeerde totaal dioxinegehalte naar de concentraties van de toxische isomeren. Aanvankelijk betrof dit de twaalf 2,3,7,8-gesubstitueerde tetra- tot hexa-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's (de zogenaamde 'dirty dozen'; McConnell et al., 1976) tot thans alle zeventien inclusief de hepta- en octagechloreerden.

Tot de nieuwste ontwikkelingen op het gebied van dioxine-analyse behoort de zogenaamde bio-assay (Knutson et al., 1982). Bio-assay's zijn gebaseerd op een gevoeligheid (morfologische of toxicologische responsies) van bepaalde biologische systemen ten aanzien van dioxinen en/of toxicologisch verwante verbindingen. De techniek kampt nog met onvolkomenheden en moeilijkheden die een brede toepassing in de weg staan. Nadelen zijn het gebrek aan selectiviteit en een te geringe gevoeligheid. In de nabije toekomst zou de techniek gebruikt kunnen worden als screeningsmethode voor de aanzienlijk duurdere GCMS analyse (Schiller et al., 1987).

4.1.2 Overzicht van meetmethoden

De kwantitatieve bepaling van PCDD's en PCDF's stelt hoge eisen aan de betrouwbaarheid van de methode en strategie die gebruikt worden bij zowel de monsternamen als de chemische analyse. In tabel 4.1 is een overzicht opgenomen van de methoden die toegepast zijn in recentelijk uitgevoerde studies in Nederland. Niet opgenomen zijn de technieken die gebruikt worden voor zuivering en analyse, aangezien deze voor het merendeel overeenkomstig van aard zijn (zie onderdeel clean-up en analyse verderop in deze paragraaf). Voor elk van de aangegeven methoden zijn slechts een beperkt aantal referenties aangegeven, teneinde de lijst overzichtelijk te houden.

Monstername.

Betrouwbare analyses van PCDD's en PCDF's zijn in vergelijking met andere bepalingen uitermate kostbaar (ca. fl. 4000,- per analyse). Dit wordt veroorzaakt door de hoge moeilijkheidsgraad van de bepaling, het gebruik van dure reagentia, oplosmiddelen, referentiestoffen en analyse-apparatuur alsook door de intensieve inzet van ervaren personeel. Bij meetprogramma's wordt daarom extra veel aandacht besteed aan een gedegen monsternamestrategie en de inzet van adequaat monsternameapparatuur en -technieken, teneinde de analysekosten van een dergelijk onderzoek te drukken.

De monsternamestrategie moet gericht zijn op het verkrijgen van monsters die representatief zijn voor het te onderzoeken systeem, proces of species en beantwoorden aan de vraagstelling van het onderzoek. De monsternamestrategie moet rekening houden met het juiste tijdstip van monstername, de plaats (geografisch, diepte, hoogte etc.), de bemonsteringsdichtheid en/of bemonsteringsfrequentie (dynamische processen) en andere interne of externe factoren. Ook de gebruikte techniek kan van invloed zijn op het eindresultaat. Deze problematiek is onder andere prominent aanwezig bij emissiemetingen aan stationaire bronnen. Uit onderzoek blijkt (Marklund, 1990) dat dioxine-emissies door afvalverbrandingsinstallaties zeer sterk kunnen fluctueren. Bovendien bestaat er onvoldoende zekerheid omtrent de validiteit en onderlinge vergelijkbaarheid tussen verschillende typen monstername-apparatuur bij lage emissieniveaus. In opdracht van het Ministerie van VROM is in 1991 een nationaal ringonderzoek gestart naar metingen van dioxinen in rookgassen. De resultaten zullen in het voorjaar van 1993 worden gerapporteerd. Tevens is door de Europese Normalisatie Commissie (CEN) in 1991 een programma gestart gericht op standaardisatie van dioxine-emissiemetingen (CEN TC/264) ten aanzien van monstername en analyse, die moet leiden tot een gevalideerde methode in 1993.

Extractie.

In de literatuur zijn een groot aantal methoden beschreven voor analyse van dioxinen in een breed scala aan matrices. Enkele belangrijke methoden zijn die voor drinkwater (Hileman et al., 1984), industriële afvalstromen (Swanson et al., 1988), grond/sediment (Exner et al., 1987), rookgassen en vlieg-as (Marklund et al., 1987), omgevingslucht (Smith et al., 1987), plantaardig materiaal (Hummel, 1989), chemische producten (Lilienfeld, 1989) en menselijk en dierlijk weefsel, melk en bloed (Lindström, 1988). De keuze van extractiemethode hangt voor een belangrijk deel af van de aard van het monstermateriaal als ook van de monsternametechniek. Zo zijn, vanwege het hydrofobe karakter, dioxinen in een deeltjesvrij watermonster op eenvoudige wijze te verkrijgen door extractie met een niet water-mengbaar oplosmiddel (benzeen, toluen), of door adsorptie aan XAD-2 of andere geschikte adsorbentia (LeBel et al., 1986; O'Keefe et al., 1986). Echter indien het watermonster deeltjes bevat zoals zwevend slib, dan zal daarnaast een methode moeten worden gebruikt voor isolatie van de deeltjesgebonden dioxinen. Hiervoor zijn verschillende methoden ontwikkeld, waarvan de zogenaamde soxhlet extractie de meeste toepassing vindt (Lamparski en Nestrick, 1980). Biota, zoals vis, menselijk en dierlijk weefsel en plantaardig materiaal, behoren tot de meest moeilijke monstermatrices en is recentelijk gereviewed door Firestone (1991). Hiervoor is in een aantal gevallen een extra voorbehandelingstap nodig in de vorm van een digestie van het monster (Firestone et al., 1979) voor een verhoogd extractierendement van intracellulair PCDD en PCDF. Om dezelfde reden worden in sommige methoden matrices zoals vliegstof en grond met zuur behandeld (Korfmacher et al., 1985). Extractiemethoden voor dioxinen in

biologische materialen zijn gebaseerd op de eigenschap dat dioxinen vanwege het lipofiele karakter zich voornamelijk in/aan de vetfractie bevinden. Recoveries van dergelijke methoden zijn in het algemeen kwantitatief (o.a. Liem et al., 1990a). Extractierendementen voor deeltjesgebonden dioxinen zijn aanzienlijk moeilijker te bepalen. Deze worden meestal bepaald aan de hand van de terugwinning van bekende toevoegingen, waarbij onzeker is of het gedrag van de toegevoegde dioxinen voldoende representatief is voor de authentieke dioxinen.

Clean-up.

Doel van de zuivering van extracten is de bulk aan meegeëxtraheerde matrixcomponenten en potentiële interfererende stoffen bij de GCMS analyse zoveel als mogelijk te verwijderen. De vereiste zuiveringsgraad hangt onder meer af van de relatieve concentratie ten opzichte van andere chemische verontreinigingen in de monsters alsmede van de selectiviteit en robuustheid van de analysetechniek. Intensieve zuiveringsprocedures zijn meestal arbeidsintensief en kunnen gepaard gaan met verhoogde risico's op verlies van de te bepalen component(en). Deze nadelen moeten opwegen tegen de voordelen ervan zoals een verminderd risico op vals positieve of vals negatieve resultaten, een betere signaal/ruisverhouding voor kwantificering en een verbetering van de capillaire GC performance door verwijdering van de overmaat aan matrixcomponenten. Clean-up methoden zijn veelal gebaseerd op de methode van Smith et al., (1984), en bestaan uit een verwijdering van organische co-extractanten door middel van fractionering over zuur/base-geïmpregneerde silicagel en actieve kool. Varianten zijn: size exclusion chromatografie (Niemann et al., 1983), gelpermeatiechromatografie (Van Rhijn et al., 1992) en hoge druk vloeistofchromatografie (HPLC) met geactiveerd kool op silicagel (Korfmacher, 1985), gevolgd door een scheiding van gechlореerde organische verbindingen (o.a. PCB's) door middel van zuur of basisch geactiveerd aluminiumoxyde-kolomchromatografie.

Analyse.

In de afgelopen 20 jaar heeft de analyse van PCDD's en PCDF's een indrukwekkende vooruitgang doorgemaakt. Methoden zijn verbeterd van de staat waarmee de aanwezigheid van niet gespecificeerde PCDD's en PCDF's op het parts-per-million (ppm) niveau kon worden aangetoond tot de kwantitatieve, isomeer-specifieke analyse van vrijwel alle 2,3,7,8-gesubstitueerde congenen op het parts-per-trillion (ppt) niveau. In deze combinatie verschaft de gaschromatografie (GC) de benodigde scheiding en informatie voor eenduidige identificatie van individuele isomeren terwijl de massaspectrometrie (MS) onderscheid maakt tussen de verschillende congenen (aantal Cl-atomen) en klassen (PCDD of PCDF). De identificatie en kwantificering geschiedt door gebruik te maken van $^{13}\text{C}_{12}$ -gelabelde referentiestoffen die thans voor elk van de zeventien te bepalen congenen commercieel kunnen worden verkregen. Deze stoffen worden in bekende hoeveelheden aan het analysemonster toegevoegd voordat het monster wordt opgewerkt. Van deze toevoegingen wordt verondersteld dat deze zich tijdens het doorlopen van de opwerkingsprocedure identiek gedragen als de te bepalen componenten. De stoffen vertonen een nagenoeg identiek retentiegedrag in de gaschromatografie, gedragen zich daardoor als gidsstoffen ("markers") en zijn in verband met het onderlinge verschil in massa bij MS-detectie eenvoudig van de te analyseren verbindingen te onderscheiden.

De massaspectrometrische scheiding en detectie kan zowel bij laag (quadrupool MS) en hoog oplossend (HR) vermogen worden uitgevoerd als recentelijk ook met behulp van tandem MS

(MS/MS; Tondeur et al., 1987). Moderne hoogoplossend vermogen sectorinstrumenten zijn in staat metingen voldoende snel uit te voeren, hetgeen, in vergelijking tot de vroegere laagoplossend (LR) vermogen metingen, tot een aanzienlijke verbetering van de selectiviteit leidt. Gecombineerd met de zeer hoge gevoeligheid maakt dat HRGC-HRMS steeds vaker als de standaardmethode wordt gezien voor analyses van sporenniveaus in relatief sterk verontreinigde monsters. MS/MS methoden bieden een nog aanzienlijk betere selectiviteit dan HRMS en zijn daardoor uitermate geschikt voor monsters die veel nauw verwante verbindingen bevatten. Echter, MS/MS methoden zijn instrumenteel gezien complex, duur en minder gevoelig (De Jong et al., 1989).

Gaschromatografie

In de gaschromatografie worden in het algemeen twee typen GC kolommen gebruikt, te weten, kolommen met polaire stationaire fase (90% polycyanopropylsiloxaan; CPSil-88, SP-2331 en equivalenten) of kolommen met een apolaire stationaire fase (95% methylpolysiloxaan; CPSil-5, DB-5 en equivalenten). Met polaire kolommen kan vrijwel elke 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD of PCDF worden gescheiden van de overige isomeren, terwijl op apolaire kolommen alleen de toxische congenen onderling kunnen worden gescheiden. De keuze van de kolom wordt dan ook bepaald door de vraagstelling - isomeerspecifiek, sombepaling of profiel- en door de dioxine-samenstelling in het monster. Milieu- en emissie monsters bevatten vrijwel steeds het gehele spectrum aan PCDD's en PCDF's (210 congenen), terwijl in biologische monsters, in het bijzonder in zoogdieren, vanwege specifieke bioretentie van 2,3,7,8-gesubstitueerden, vrijwel alleen de zeventien toxische congenen bevatten. Hierdoor kan voor laatstgenoemde monsters een apolaire kolom worden gebruikt, die in de praktijk enkele voordelen geeft vanwege een kortere analyseduur en een langere levensduur.

Een volledige isomere specificiteit is met de huidige commercieel verkrijgbare kolommen niet mogelijk. Interferenties met niet toxische isomeren komen onder meer voor bij 2,3,7,8-TCDF (2,3,4,8-TCDF); 1,2,3,7,8-PeCDF (1,2,3,4,8-PeCDF) en 1,2,3,4,7,8-HxCDF (1,2,3,4,7,9-HxCDF) (Buser et al., 1985). Hierdoor zijn in veel gevallen gerapporteerde TCDD equivalentie gehalten (TEQ) conservatief van karakter (overschatting). Een tweede moeilijkheid aan het gebruik van de polaire kolom is dat ontleding (dechlorering) kan plaatsvinden voor hoog gechlorideerde PCDD's en PCDF's (Olie et al., 1989). In een aantal protocols wordt hiermee rekening gehouden door analyses van hepta en octaCDD en -CDF separaat uit te voeren op een apolaire kolom (BCR).

Massaspectrometrie.

Electron impact (EI) is de meest toegepaste ionisatiemethode. Daarnaast wordt negatieve chemische ionisatie (NCI) gebruikt voornamelijk bij laagoplossend vermogen (quadrupool) instrumenten. Deze techniek geeft een wat hogere gevoeligheid en selectiviteit (Buser 1980), maar heeft als nadeel dat het toxicologisch belangrijkste isomeer, 2,3,7,8-TCDD, voor NCI-detectie minder gevoelig is, waardoor heranalyse onder EI-condities vaak nodig zal zijn (Rappe et al. 1983). Identificatie van individuele congenen vindt plaats op basis van de retentietijd en de gemeten $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ intensiteitsratio van tenminste twee ionen uit het moleculaire ion-cluster. Bepalingslimieten zijn afhankelijk van de beschikbare en/of werkbare monstergrootte. In tabel 4.1 zijn voor een aantal relevante matrices de benodigde uitgangshoeveelheden per analysemonster en de bereikbare bepaling(s)grenzen weergegeven.

Kwaliteitsborgingsprocedures.

De in tabel 4.1 weergegeven bepalingsgrenzen zijn sterk afhankelijk van het patroon en, indien uitgedrukt in I-TEQ, de verdeling van de toxiciteitsequivalenten over de congenere. Indien monsters voornamelijk hepta- en octa-CDD/F bevatten (pentachloorfenol patroon) dan zal dat resulteren in een lagere bepalingsgrens op TEQ-basis vanwege de lage relatieve toxiciteit (TEF) van deze congenere (resp. 0.01 en 0.001). Kwaliteitsborgingsprocedures ("Quality Assurance-Quality Control procedures") geven in de meeste gevallen bepalingsgrenzen aan die beter moeten zijn dan drie maal de te verwachten laagst aantoonbare concentratie, bij recoveries van de $^{13}\text{C}_{12}$ -gelabelde standaarden tussen 50 en 120%. Andere gebruikelijke kwaliteitseisen zijn: een opgave van de reproduceerbaarheid van de methode (korte en lange termijn), ijking van kwantificeringsstandaarden, controlemetingen op verontreiniging van gebruikte materialen en instrumenten, en het gebruik van eenduidige criteria voor identificatie en kwantificering. Ervaringen uit ringonderzoeken laten zien dat de vergelijkbaarheid van resultaten voor analyses in routinematige matrices binnen 25% ligt, indien de laboratoria over de nodige ervaring beschikken. Recente resultaten van onderzoeken zijn (organisator, matrix, interlaboratorium RSD): WHO, moedermelk, 25% (Stephens et al., 1991), RIVM, koemelk, 12% (De Jong et al., 1993), BGA, papier, 36-46% (Beck et al., 1989), RIVM, grond, ca. 10% (Liem et al., 1990). Standaardisatie en ringonderzoeken zijn momenteel in uitvoering voor onder andere: rookgasmetingen bij AVT's voor emissies kleiner dan $0.1 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ (CEN, 1991-93; VROM, 1991-92), koemelk (BCR, 1992) en biota (WHO, 1991-92).

Deze inspanningen zullen in de nabije toekomst leiden tot een grote mate van standaardisatie in dioxinemetingen voor diverse matrices, hetgeen de betrouwbaarheid van de methoden en onderlinge vergelijkbaarheid van internationale gegevens zal bevorderen.

Tabel 4.1.

Monsternamestrategie, -technieken en meetmethoden toegepast bij metingen van PCDD's en PCDF's in Nederland.

Compartiment	Bemonsteringsmethode	Principe	Uitgangshoeveelheid analysemonster	Analysemethode	Bepalingsgrens	Referentie(s) (onder meer)
<i>Emissie (rookgas)</i>	Isokinetisch volgens NPR 2788 met behulp van Ströhlein verdunningsmethode	Afscheiden van stofgebonden tetra-octa CDD/F op siliconen-gebonden glasvezelfilter	10 m ³	1. soxhlet-extractie na HCl-ontsluiting 2. clean-up 3. GCMS	0.01-0.1 ng I-TEQ/m ³	Slob et al. (1992)
<i>Lucht (omgevings-)</i>	High Volume Sampler met glasvezel- en/of polyurethaanschuimfilters	Invangen van deeltjesgebonden en gasvormige componenten op filters	1000-5000 m ³	1. soxhlet-extractie met toluen 2. clean-up 3. GCMS	5 fg I-TEQ/m ³	Bolt & De Jong (1992)
<i>Water (zwevend stof)</i>	Doorstroomcentrifuge	Afscheiden van zwevend materiaal	1000 l water = 100 g d.s.	1. soxhlet-extractie met toluen 2. clean-up 3. GCMS	1-10 ng I-TEQ/kg d.s.	Wegman et al. (1989)
<i>Bodem</i>	Meerdere steken per lokatie over verschillende diepte (doorgaans 0-5 of 0-10 cm-m.v.)	Mengmonsters per lokatie	25-50 g d.s.	1. soxhlet-extractie met toluen 2. clean-up 3. GCMS	1 ng I-TEQ/kg d.s.	Liem et al. (1990b)
<i>Biologisch materiaal</i>						
• (koe)melk	Zes monsters van 25 ml per bedrijf per maand combineren tot één analysemonster	Analyse van maandmonsters	150 g melk = 5-6 g melkvet	1. toevoeging natriumoxalaat 2. toevoeging methanol 3. extractie met diethylether/petr.ether (of overeenkomstige materialen) 4. clean-up 5. GCMS	0.1-1 ng I-TEQ/kg vet	Van Rhijn et al. (1992) Liem et al. (1990a)
• (vlees)vet	Uitsnijden van vet of lever		Hoeveelheid corresp. met 5-10 g vet.	Vet: uitsmelten bij 40°C Lever: 1. drogen met natriumsulfaat 2. extractie met dichloormethaan Verder als melk, stappen 4 en 5	0.1-1 ng I-TEQ/kg vet	De Jong et al., 1990
• vis	meerdere monsters per lokatie	Analyse van mengmonsters	Hoeveelheid corresp. met 5-10 g vet.	1. drogen met natriumsulfaat 2. extractie met dichloormethaan (of overeenkomstige materialen) Verder als melk, stappen 4 en 5	0.1-1 ng I-TEQ/kg vet	Liem et al., 1991
<i>Voedingsprodukten (overige)</i>	Monsternamen in vier regio's bij willekeurige leveranciers	Samenstelling van landelijke mengmonsters uit vier regionale mengmonsters	Hoeveelheid corresp. met 5-10 g vet.	1. extractie met organisch oplosmiddel 2. clean-up 3. GCMS	0.3 ng I-TEQ/kg vet	Liem et al., 1991

4.2 Voorkomen in bodem en grondwater.

De kennis met betrekking tot het voorkomen van dioxinen in bodem en grondwater is nog opgebouwd uit slecht vergelijkbare gegevens. Soms zijn alleen één of enkele isomeren (meestal 2,3,7,8-TCDD) bepaald, soms alleen de totalen per groep van homologen en soms alleen de totalen. Nog heel beperkt zijn gegevens beschikbaar om I-TEQ's te berekenen.

Systematisch onderzoek naar voorkomen in de bodem begint langzamerhand uitgevoerd te worden. Onderzoek naar voorkomen in grondwater is nog nauwelijks verricht.

4.2.1 Voorkomen in bodem

Gegevens over het voorkomen van dioxinen in de bodem worden sinds ongeveer vijftien jaar verzameld. In eerste fase had dat te maken met voorkomen als gevolg van ongelukken. Pas de laatste vijf jaar is sprake van het bepalen van achtergrondniveaus.

Omdat het om betrekkelijk weinig gegevens gaat, worden ook de relevante buitenlandse gegevens besproken. De gegevens over voorkomen in de bodem kunnen in een tweetal categorieën besproken worden:

1. voorkomen op regionale schaal;
 - a. atmosferische depositie (m.n. AVI's);
 - b. achtergrondgegevens;
2. voorkomen op lokale schaal;
 - a. ongelukken, zoals Times Beach en Seveso;
 - b. bestrijdingsmiddelenindustrie: 2,4,5-T, Agent Orange en pentachloorfenolverontreinigingen, zowel door toepassing als afvalstromen (Diemerzeedijk, Volgermeerpolder).

Regionale gegevens Nederland

Met name vanwege de mogelijke bijdrage van dioxinen in grond in de belasting van de koe is in 1990 een eerste onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van dioxinen in de grond rond enkele afvalverbrandingsinstallaties (De Jong et al., 1990 en 1991; Matthijssen et al., 1991, Bremmer et al., 1991). In het algemeen betreffen de geselecteerde lokaties weilanden.

In tabel 4.2.1 zijn de dioxinegehalten in de grond op verschillende diepten van een aantal lokaties in Nederland gegeven in ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof.

Uit de eerste grondanalyseresultaten van het Nederlandse bronnenonderzoek blijkt dat:

- op de referentielokatie (Bergambacht) de laagste gehalten voorkomen;
- rond de AVI Zaanstad, tot nu toe, de hoogste gehalten zijn gevonden, tot een factor 5 hoger dan de hoogste waarde op andere lokaties (De Jong et al., 1991);
- de gehalten beneden de 2 cm afnemen en beneden 10 cm vrijwel vergelijkbaar zijn met die op referentielokaties, waarmee de immobiliteit van dioxines bevestigd wordt.

De congenerpatronen van de monsters van de verschillende lokaties komen redelijk overeen en wijzen allemaal op dioxinen afkomstig van een vliegstofdepositie. Ook tussen de monsters genomen op verschillende afstand van de AVI Leeuwarden wordt geen significante verandering in het patroon geconstateerd. Mogelijk wijst dit op een emissie aan de deeltjes, omdat anders een verdeling naar afstand van de laag en hoog gechlorideerde dioxinen verwacht zou zijn.

Tabel 4.2.1. Gegevens over het regionale en lokale voorkomen van dioxinen in grond (op basis van ng I-TEQ/kg d.s.) in Nederland.

referentie	aantal monsters	gehalte in ng I-TEQ/kg ds		opmerkingen t.a.v. lokatie	
		minimum	maximum		
<i>Regionale schaal:</i>					
De Jong et al., 1991	5	13	252	0-2 cm	Omgeving AVI Zaanstad
	5	12	46	2-10 cm	idem
	2	2	5	10-50 cm	idem
De Jong et al., 1990	5	18	51	0-1 cm	Lickebaert / omgeving AVI Rijnmond
	5	13	55	1-2 cm	idem
	5	10	26	2-10 cm	idem
	2	nd	nd	10-25 cm	idem
	2	5	9	0-1 cm	Bergambacht
	2	1	3	1-2 cm	idem
	2	2	9	2-10 cm	idem
	10	2.5	22.6	0-5 cm	Omgeving AVI-Leeuwarden
	1		2.6	0-5 cm	Omgeving sinterfabriek Hoogovens
<i>Lokale schaal:</i>					
Turkstra en Pols, 1986	2	4	180		Uiterwaarden bij Lobith
Liem et al., 1991	4	60	160	autosloperij	illegale brandplaatsen Amsterdam
	10	380	98000	kabelbranderij	idem
	6	230	9900	beide activiteiten	idem
Liem et al., 1990	2	60	1110	opbrengen slootslib	Bommelerwaard (champignonteelt)
Heida en Olie, 1985	9	<20 TCDD	1929 TCDD	2,3,7,8-TCDD	Volgermeer, stortplaats
Heida et al., 1989	4	0.7	41.1	bovengrond	Diemerzeedijk
	1		3.2	ondergrond	(geen 2,3,7,8-TCDD)

De combinatie van eigenschappen van dioxinen (lage mobiliteit, persistentie) maken dat de gehalten in de bodem een spiegel vormen voor de depositiehistorie op die bodem, mits deze gedurende de periode van depositie niet is bewerkt.

In figuur 4.2.1 is op de kaart van Nederland de depositie (situatie eind 1989) in de verschillende gebieden weergegeven (zie 4.4). Daarbij zijn voor zover bekend de gemeten bodemgehalten aangegeven. Kwalitatief lijkt het beeld te kloppen en ook in kwantitatieve zin lijkt de vergelijking betrouwbaar. Dit betekent dat, buiten de zeer lokale depositiegebieden en de Randstad, (achtergrond)gehalten in de bodem ter hoogte van 2 tot 5 ng I-TEQ.kg⁻¹ verwacht worden.

Lokale gegevens Nederland

In tabel 4.2.1 zijn tevens de gegevens verzameld die uit ander onderzoek in Nederland beschikbaar zijn.

De grondmonsters uit de Bommelerwaard zijn afkomstig van weilanden grenzend aan een sloot met lozingspunten van champignonkwekerijen (Liem et al., 1990). Door het opbaggeren van met PCP-verontreinigd slib uit de sloot, bestond er een vermoeden van contaminatie van de aangrenzende weilanden met PCP en de daarin aanwezige residuen van dioxinen. Het congenerepatroon wijst op een typische pentachloorfenol (PCP)-verontreiniging.

De gegevens van Turkstra en Pols (1986) geven aan dat door de afzetting van slib tijdens het inunderen van uiterwaarden verhoogde gehalten in de bodem kunnen worden aangetroffen. In de twee onderzochte monsters werden gehalten aangetroffen van respectievelijk 4.2 en 176 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof.

Bij een onderzoek naar dioxinegehalten in de bodem bij illegale brandplaatsen van kabels en auto's zijn gehalten van 60 tot 98000 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof vastgesteld (Liem et al., 1991). De gehalten bij de autosloperij (60–160 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s.) waren lager dan die bij de illegale brandplaatsen. Het maximum 2,3,7,8-TCDD gehalte was 3.4 ng.kg⁻¹. Opvallend is dat bij deze gehalten in de bodem een afwijkend congenereprofiel wordt waargenomen, waarbij de furanen meer vertegenwoordigd zijn en met name de hexa- en heptachloorfuranen.

In de afvalstortplaats Volgermeerpolder werd in de bodem maximaal 1929 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ aangetoond (Heida en Olie, 1989) en in de bodem van de Diemerzeedijk is 41 ng I-TEQ.kg⁻¹ aangetoond (Heida et al., 1989) bij openlucht brandplaatsen voor chemisch afval, maar geen 2,3,7,8-TCDD. In het residu midden op de brandplaats werd een 2,3,7,8-TCDD-gehalte van 50000 ng.kg⁻¹ vastgesteld.

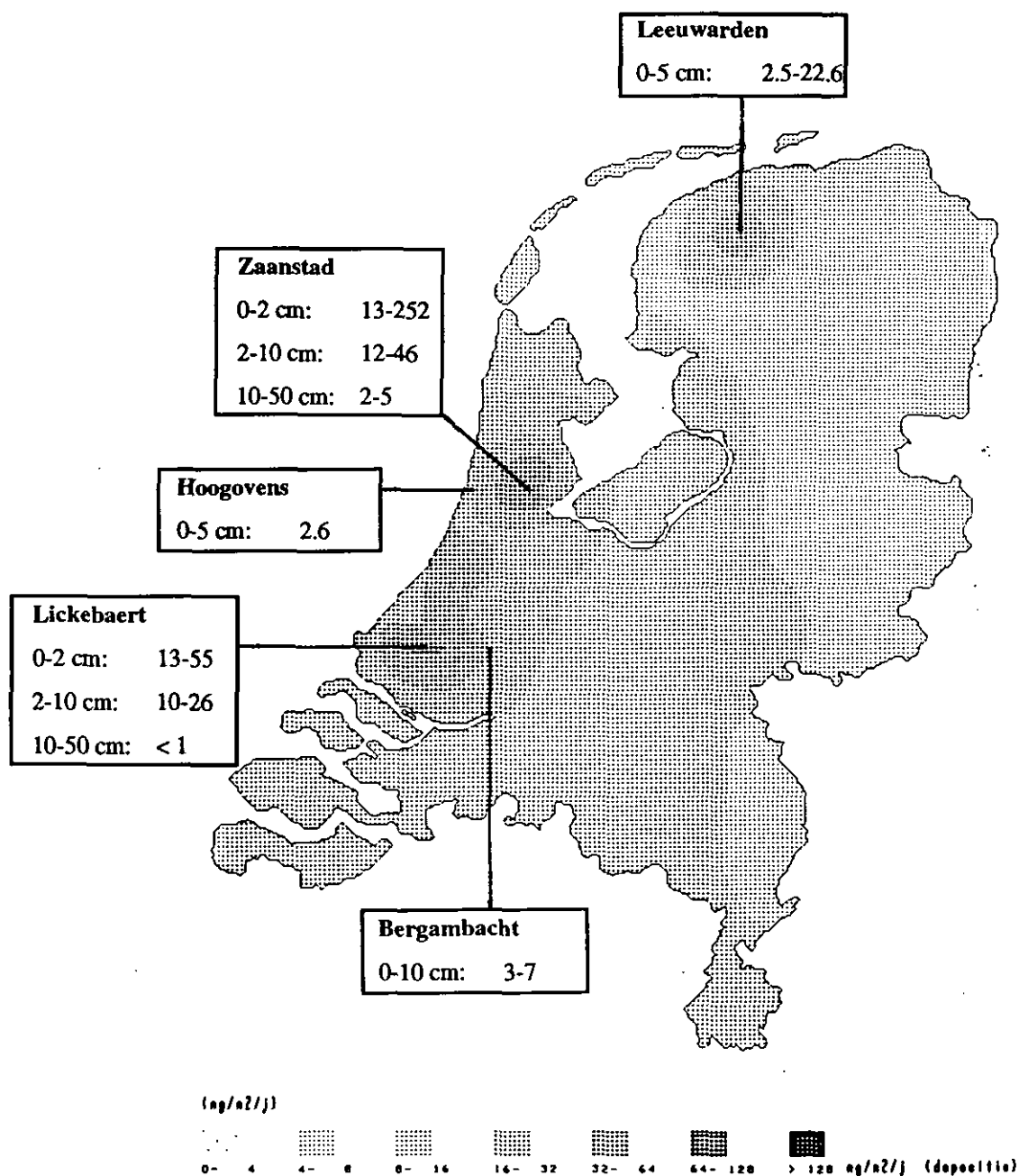
Gegevens buitenland

In tabel 4.2.2 en 4.2.3 zijn gegevens over het buitenland opgenomen. In het algemeen waren geen gegevens beschikbaar om de I-TEQ-waarden direct te kunnen berekenen. Daarom is de door Birmingham (1990) gegeven formule gebruikt om een schatting te verkrijgen op basis van een gegeven congenereverdeling.

Vergelijking Nederland – buitenland

In het algemeen zijn de gegevens over het regionale voorkomen van dioxinen in grond tussen Nederland en het buitenland vergelijkbaar. Achtergrondniveaus kunnen sterk variëren, maar liggen gemiddeld rond 10 ng I-TEQ.kg⁻¹. Verhoogde niveaus worden waargenomen rond AVI's, evenals in industrieel en stedelijk gebied.

De hoogste gehalten worden gevonden bij lokale verontreiniging. Opvallend is dat de gehalten in gronden als gevolg van toepassing van slib hoger zijn dan die als gevolg van atmosferische depositie. In het geval van slib zijn de dioxines veelal afkomstig van pentachloorfenol.



Figuur 4.2.1. Berekende depositieverdeling over Nederland, inclusief buitenlandse bijdragen voor de situatie eind 1989 (Van Jaarsveld, persoonlijke mededeling, 1990), vergeleken met de gehalten in de bodem op een aantal diepten voor een aantal lokaties in Nederland. De deposities zijn uitgedrukt in ng I-TEQ.m⁻².jaar⁻¹ en de bodem-gehalten in ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof.

Tabel 4.2.2. Gegevens over het regionale voorkomen van dioxinen in grond (op basis van ng I-TEQ/kg d.s.) buiten Nederland.

referentie	aantal monsters	gehalte in ng I-TEQ/kg ds		opmerkingen t.a.v. lokatie	
		minimum	maximum		
Creaser et al., 1989	66	0.63 #	38.7 #	landelijk gebied	Engeland
	12		90.8 #	stedelijk gebied	
		2.3 #	12.0 #	achtergrond Ierland	
Rotard et al., 1991	7	0.3	2.7	bouwland	Duitsland
	7	0.7	29.5	grasland	
	15	5.4	112.1	bos	
Birmingham, 1990	30	nd	2.2 #	landelijk gebied	Ontario (Can.) en Midwestern (USA)
	47	nd	78.5 #	stedelijk gebied	
	20	1.7 #	101.8 #	industrieel gebied	
NRW, 1991	69	0.6	11.2	landelijk gebied	Duitsland
	28	0.8	27.3	stedelijk gebied	
Rappe and Kjeller, 1987	3	1.4	5.6	landelijk gebied	Europa
	2	55.2	250.7	industrieel gebied	
Pearson et al., 1990	23	nd	55.3 #@	stedelijk gebied, AVI	Ontario, Canada
	43	nd	2.8 #@	landelijk gebied	
	29	nd	110.1 #@	stedelijk gebied, achtergrond	
Creaser et al., 1990	19	12.0 #	139.9 #	stedelijk gebied	Engeland
Rotard et al., 1991	4	10.8	1975.7	Halle	Duitsland
Morselli et al., 1989	5	11 #	65 #	AVI omgeving	Italië
Berlincioni and DiDomenico, 1987	7	nd	9.1 #	onbewerkt, AVI	Italië, Florence
	5	2.1 #	4.0 #	bewerkt land	
McLaughlin et al., 1989	11	0.05 #	40.8 #	AVI Hamilton	Ontario, Canada
	3	0.8 #	36.1 #	achtergrondniveaus	
Stenhouse and Badsha, 1990	12	3	20	chem. afvalverbranding,	Doncaster, Engeland
Edujee et al., 1986	8	4.1 #	38.8 #	chem. afvalverbranding	Schotland
	1		1.1 #	archiefmonster 1877	
	4	3.7 #	173.3 #	achtergrondniveaus	
Reed et al., 1990		0.8	9.2	electriciteitscentrale USA, Minnesota	

* alleen 2,3,7,8-TCDD

I-TEQ-gehalte, geschat met behulp van de methode van Birmingham, 1990.

@ I-TEQ-gehalte geschat op basis minimaal/maximaal gegeven gehalten.

Tabel 4.2.3.

Gegevens over het lokale voorkomen van dioxinen in grond (op basis van ng I-TEQ/kg droge stof) buiten Nederland.

referentie	aantal monsters	gehalte in ng I-TEQ/kg ds		opmerkingen t.a.v. lokatie	
		minimum	maximum		
Hagenmaier, 1990	9	0.1 #	2.2 #	zonder slibdeponie,	Duitsland
	15	4.4 #	261.2 #	met slibdeponie	
Rotard et al., 1990	16	0.3	149.2	slibresidu papier-fabriek op land	Duitsland
Prinz u.a., 1990	4	27.4 #	78.8 #	kabelbranderijen	Duitsland
	4	2.5 #	20 #	achtergrond	
Spindelbalker u.a., 1990	20	3	332	metaalsmelterij	Brixlegg
Riss u.a., 1990	1		5	verkeersweg	Oostenrijk
	1		19	bos	
Wendling et al., 1989			510000 *	Times Beach, Missouri,	afvalolie USA
			1400000 *	Newark, 245T-produktie	
Yanders et al., 1989		68 *	176 *	Times Beach	USA
Young et al., 1987	56		2375 *	Florida, Eglin AFB	USA
Young et al., 1983	234		340000 *	Gulfport en Johnston Island, opslag Agent Orange	USA
Di Domenico et al., 1980			86000 *	Seveso, 1976	Italië
Sievers and Friesel, 1989		900 *	874000 *	chemisch afvalstort	Duitsland
Jürgens and Roth, 1991			9000000 *	pesticidenfabriek	Duitsland, Hamburg
Mineiro et al., 1991			3400	pesticidenfabriek	Italië
Kimbrough et al., 1977	~ 9		33000000 *	grond in paardenarena	Missouri, USA

* alleen 2,3,7,8-TCDD

TEQ-gehalte, berekend met behulp van BGA-TEF's

Extreem hoge gehalten in de grond zijn gevonden bij metaalverwerkende industrieën, zowel in Nederland (illegale brandplaatsen van kabels) als Duitsland. De hoogste gehalten worden waargenomen in geval van ongelukken. Het hoogst gerapporteerde gehalte bedraagt 33 mg 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ (Kimbrough et al., 1977). In Nederland is het hoogst gerapporteerde gehalte 98 µg I-TEQ.kg⁻¹ (Liem et al., 1991).

4.2.2 Voorkomen in grondwater

Waarnemingen over voorkomen in grondwater zijn zeer schaars en over Nederland in het geheel niet beschikbaar. Dit hangt waarschijnlijk samen met de lage wateroplosbaarheid van de dioxinen en de daarmee samenhangende analytisch-technische mogelijkheden.

Bij een survey in de VS van 1555 watermonsters werd in geen enkel geval dioxine-aanwezig vastgesteld (Umwelt, 1989). Bij een dergelijk onderzoek in Canada rapporteren Jobb et al. (1990) dat in 399 watermonsters 37 keer OCDD werd gevonden met een concentratie van 9–175 pg.l⁻¹ en slechts één keer TCDD (maar geen 2,3,7,8-TCDD) met een concentratie van 40 pg.l⁻¹. In Duitsland is slechts in twee gevallen een grondwaterbelasting gevonden: in de onmiddellijke nabijheid van een huisvuilstort in Baden-Württemberg en binnen een voormalige fabrieksterrein te Hamburg (Umwelt, 1989). Götz et al. (1986) rapporteren het voorkomen van dioxinen in het percolaat van een industriële afvalstort (Georgswerder, Hamburg) zonder dit goed te kwantificeren. Op basis van sedimentgehalten werden concentraties tot 30 pg.l⁻¹ berekend.

4.3 Voorkomen in water en waterbodem

Uit onderzoek van sediment in meren in Noord-Amerika en in Zwitserland blijkt dat sinds de veertiger jaren een steeds toenemende hoeveelheid dioxine kan worden waargenomen en dat er een relatie is tussen de toename van de hoeveelheden dioxinen in de tijd en de productie van chlooraromaten (Czuczwa en Hites, 1986; Buser en Müller, 1986). De homologenprofielen (groeps-totalen) in Zwitserland kwamen goed overeen met die in de VS alsmede met die van dioxinen aanwezig op stofdeeltjes afkomstig van stedelijke gebieden (Czuczwa et al., 1985). Deze gegevens kunnen erop duiden (een vergelijking op basis van homologenprofielen in plaats van congenerprofielen is minder betrouwbaar) dat de chemische industrie en verbrandingsprocessen als belangrijke bronnen kunnen worden aangemerkt voor dioxinen in oppervlaktewater (CCRX, 1991).

De aanwezigheid van dioxinen in het Nederlandse oppervlaktewater wordt voor een belangrijk deel veroorzaakt door depositie vanuit de lucht en de grensoverschrijdende vracht in de vorm van zwevend slib via de grote rivieren. In deze paragraaf zijn gegevens opgenomen waaruit deze dioxinestromen kunnen worden gekwantificeerd (zie ook 4.6).

Metingen in de waterfase worden niet of nauwelijks uitgevoerd. Door hun lage oplosbaarheid, hoge lipofiliteit en extreem hoge adsorptie aan zwevend materiaal, vind transport en opslag voornamelijk plaats via deeltjes, waarbij het lichtste materiaal de belangrijkste rol speelt (CCRX, 1991). De hiernavolgende gegevens zijn betrokken uit onderzoek van monsters waterbodem, verzameld op verschillende lokaties in de periode 1984-1990 en een recent onderzoek van sedimentprofielen van het Ketelmeer. In tabel 4.3 zijn de gegevens voor de onderzochte

waterbodems samengevat. Voor gehalten in waterorganismen (visserijprodukten) wordt verwezen naar paragraaf 4.5.

4.3.1 Rijnstroomgebied

Evers et al. (1988) vonden in monsters bezonken Rijnsediment, daterend uit de periode 1984-1985 en verzameld op diverse meetpunten over het traject tussen Augst (Zwitserland) tot en met het Hollands Diep, dioxinegehalten uiteenlopend van 0.01 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. bovenstrooms tot 310 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. in het industriële benedenstroomse gebied. In het Nederlandse deel van de Rijn liepen de gehalten uiteen van 12 tot 220 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. (tabel 4.3). Op diverse lokaties werd de voorgestelde saneringswaarde van 100 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. (Van Zorge, 1987) overschreden. De verontreiniging met dioxinen wordt voor een belangrijk deel toegeschreven aan lokale industriële processen en aan een onvolledige verbranding van PCB-houdend afval in het Ruhrgebied. Tevens is uit de gegevens afgeleid dat een belangrijk deel van de hoeveelheid dioxine in het Nederlandse aquatische milieu wordt veroorzaakt door een met dioxine gecontamineerde grensoverschrijdende vracht (Evers et al., 1988). Turkstra en Pols (1986) berekenden voor de Rijn een grensoverschrijdende vracht ter hoogte van Lobith van 50-70 g I-TEQ.jaar⁻¹. Gegevens over het Ketelmeersediment (Beurskens en Van de Guchte, 1992) geven aan dat de dioxinegehalten in de meer recent afgezette lagen afkomstig van de Rijn, lager zijn dan die uit eerdere perioden. Hieruit kan worden afgeleid dat de dioxinegehalten van het zwevend slib in de Rijn in de afgelopen decennia een dalende trend vertonen. Mogelijk geldt deze dalende trend tevens voor andere Nederlandse waterbodems.

4.3.2 Andere rivieren en kanalen

Voor wat betreft de andere rivieren en kanalen zijn vooral monsters onderzocht; verzameld nabij potentiële bronnen. Uit de meetgegevens blijkt dat op sommige lokaties in het Noordzeekanaal, het Apeldoornskanaal en in de Hollandse IJssel de voorgestelde saneringswaarde wordt overschreden. De monsters zijn genomen nabij potentiële bronnen (stortplaatsen, industrie). Het Noordhollands Kanaal werd bemonsterd vanwege de mogelijke beïnvloeding door een afvalverbrandingsinstallatie (Turkstra & Pols, 1986). De concentraties in de waterbodems van Maas en Schelde waren relatief laag. De influx door de grensoverschrijdende vracht voor de Maas bedraagt naar schatting ca. 5-10 g I-TEQ.jaar⁻¹ (Turkstra en Pols, 1986).

4.3.3 Havens en stagnante wateren

In sediment van de enkele zwaar belaste havens worden verhoogde tot sterk verhoogde dioxinegehalten aangetroffen (50-4000 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s.). Het verhoogde dioxinegehalte in de waterbodem van de Derde Petroleumhaven kan mogelijk worden toegeschreven aan de aanwezigheid van een industriële verbrandingsinstallatie, hoewel het congenerpatroon ook overeenkomsten vertoont met dat van pentachloorfenol. De Eerste Petroleumhaven ondervindt lozingen van twee verbrandingsinstallaties en een produktie-eenheid. In de Chemiehaven zijn acht lozingspunten gelokaliseerd. De belangrijkste is de lozing van een vinylchloride produktie-eenheid. Ondanks het feit dat er recentelijk een zuiveringsinstallatie is geplaatst zal het Chemiehavenslib in verband met

de extreem hoge waarden nog lange tijd een probleemgebied vormen. Vlak naast de Laurens haven staat een verbrandingsinstallatie van voornamelijk huishoudelijk afval. Het patroon wijkt duidelijk af van dat van de Chemiehaven (Evers et al., 1991).

Tabel 4.3. Overzicht van dioxinegehalten (in ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof) waargenomen in Nederlandse waterbodems. Afgeronde gegevens, betrokken uit Turkstra en Pols (1986, 1987 en 1989), Evers et al. (1988 en 1991), CCRX (1991) en Beurskens et al. (1991).

	jaar	aantal monsters	gehalte in ng I-TEQ per kg droge stof	
			laagste waarde	hoogste waarde
Rijnstroomgebied:				
• Tolkamer (grens)	1984	1		78
• Lobith	1984	1		22
• Lobith (uiterw.)	1984	2	4	180
• Tiel	1984	1		120
• Dalem	1984	1		220
• Hollands Diep	1984	2	12	17
• Nieuwe Maas	1984	2	26	78
• Nieuwe Waterweg	1990	2	43	48
Andere rivieren en kanalen:				
• Noordzeekanaal	1980	5	10	420
• Apeldoornskanaal	1980	1		260
• Maas bij Eijsden	1985	1		12
• Maas bij Roermond	1984	1		82
• Maas bij Grave	1984	1		8
• Hollands Diep - Moerdijk	1984	1		25
• Hollandse IJssel	1984	3	42	170
• Westerschelde - Schaar v. Ouden Doel	1984	1		28
• N.-Holl. kanaal - Alkmaar	1984	1		12
Havens en stagnante wateren				
• Eerste Petroleumhaven	1983	1		250
• Derde Petroleumhaven	1983	1		23
• Chemiehaven	1983	1		4000
• Laurens haven	1983	1		2600
• IJsselmeer - Den Oever	1984	1		91
• Veluwemeer	1984	1		10
• IJmeerput	1984	1		120
• Haringvliet H12	1984	1		120
• Ketelmeer	1945	1		59
• Ketelmeer	1965	1		650
• Ketelmeer	1985	1		79
Estuaria en zeeën				
• Westerschelde	1990	2	15	16
• Waddenzee	1987 & 1990	3	8	21
• Eems Dollard	1990	1		10

Het dioxinegehalte van sedimentmonsters uit stagnante wateren overschrijden voor de IJmeerput en het Haringvliet de voorgestelde saneringswaarde (ca. 120 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s.). De algemeen lage gehalten in het Veluwemeer (ca. 10 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s.) kunnen als de huidige achtergrondconcentratie van Nederlandse waterbodems worden beschouwd. Uit het geochronologisch onderzoek naar het voorkomen van dioxinen in het Ketelmeer sediment (Beurskens et al., 1991) blijkt dat de hoogste 2,3,7,8-TCDD-gehalten voorkwamen in de periode 1955–1975. Mogelijk hangt dit samen met de produktie van 2,4,5,-T (Beurskens et al., 1991). Na 1965 worden de dioxinegehalten lager, waarbij het gehalte van 2,3,7,8,-TCDD relatief het snelst daalt.

4.3.4 Estuaria en zeeën

In vergelijking met de gehalten die worden aangetroffen in zoetwater sedimenten zijn de gehalten in estuaria en zeeën laag (range: 8-21 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s.). Door verdunning met marien materiaal zullen de hoeveelheden vanaf het estuarium richting zee afnemen. Het sediment van de Oestergronden, een belangrijk paaigebied voor onder andere schol en kabeljauw, zo'n 100 tot 150 km NW uit de kust van Terschelling, vertoont slechts een iets lager gehalte dan de westelijke Waddenzee. Dit is opmerkelijk omdat de Waddenzee meer invloed van de vervuiling van de Rijn ondervindt dan gebieden in open zee.

4.4 Voorkomen in lucht

Metingen in luchtconcentraties en -deposities van dioxinen in Nederland zijn op een incidentele meting na (Olie et al., 1983), niet beschikbaar. Medio 1991 is een meetprogramma van start gegaan. Eerste resultaten van dit meetprogramma (Bolt en De Jong, 1992) zijn recentelijk ter beschikking gekomen, maar hebben voornamelijk betrekking op een validatie van de meetmethode (monsternamen en analyse). Voor onderstaande beschouwingen is daarom uitgegaan van buitenlandse gegevens, aangevuld met modelberekeningen. De modelberekeningen zijn uitgevoerd met het OPS-model (van Jaarsveld, 1989). De verspreiding en depositie van deeltjesvormige verontreiniging wordt in dit model beschreven als functie van de deeltjesgrootte. De berekeningen zijn gebaseerd op emissies zoals gemeten in 1990 bij een twaalfstal afvalverbrandingsinstallaties (AVI's) (Slob et al., 1992). Bij een aantal AVI's is tevens de grootteverdeling van het uitgeworpen stof bepaald. Overige emissies in Nederland zijn gebaseerd op Bremmer (1991). Voor emissies in het buitenland is uitgegaan van gepubliceerde gegevens aangevuld met schattingen voor die landen en emissiecategorieën waarvoor geen gegevens zijn gerapporteerd (Schutter en van Jaarsveld, 1991). Bij de berekeningen is er vanuit gegaan dat alle dioxinen zoals geëmitteerd door bronnen aan deeltjes gebonden zijn. Dit is niet geheel terecht zoals uit hoofdstuk 3.3 blijkt. Daar gasvormige dioxinen veel minder snel deponeren dan deeltjesvormige dioxinen, is de berekende depositie waarschijnlijk een overschatting. Deze overschatting zal op theoretische gronden waarschijnlijk 25% bedragen en op basis van metingen niet meer dan 50%. Er zijn overigens geen aanwijzingen gevonden die ook op daadwerkelijke overschatting duiden.

4.4.1 Binnenlucht

Concentraties in de werkomgeving

Metingen van luchtconcentraties van dioxinen in de werkomgeving zijn niet beschikbaar. Hogere concentraties zijn te verwachten bij de produktie van die stoffen die dioxinen als verontreiniging in zich hebben, zoals b.v. bij de produktie van pentachloorfenol. Gegevens hierover zijn niet voorhanden.

Concentraties buiten de werkomgeving

Gebruik van materialen of stoffen die verontreinigd zijn met dioxinen in bouw materiaal kan leiden tot verhoogde concentraties van deze stoffen in binnenlucht. Eckrich (1987) heeft metingen uitgevoerd in een 70-tal kinderdagverblijven in West-Duitsland. In deze kinderdagverblijven was in meer of mindere mate pentachloorfenol toegepast als houtimpregneermiddel. De concentraties lagen tussen 0.004 en 2.1 pg.m^{-3} TCDD equivalenten (BGA TEF's, zie tabel 1.4), met een mediaan waarde van 0.1 pg.m^{-3} . De metingen gaven ook aan dat een temperatuurverhoging van 10°C de PCDD/PCDF concentratie met een factor 4 tot 10 deed stijgen. Maatregelen die de stofconcentratie deden verlagen hadden een grote invloed op de PCDD/PCDF concentratie.

4.4.2 Buitenlucht

Concentraties en deposities landelijk/regionaal

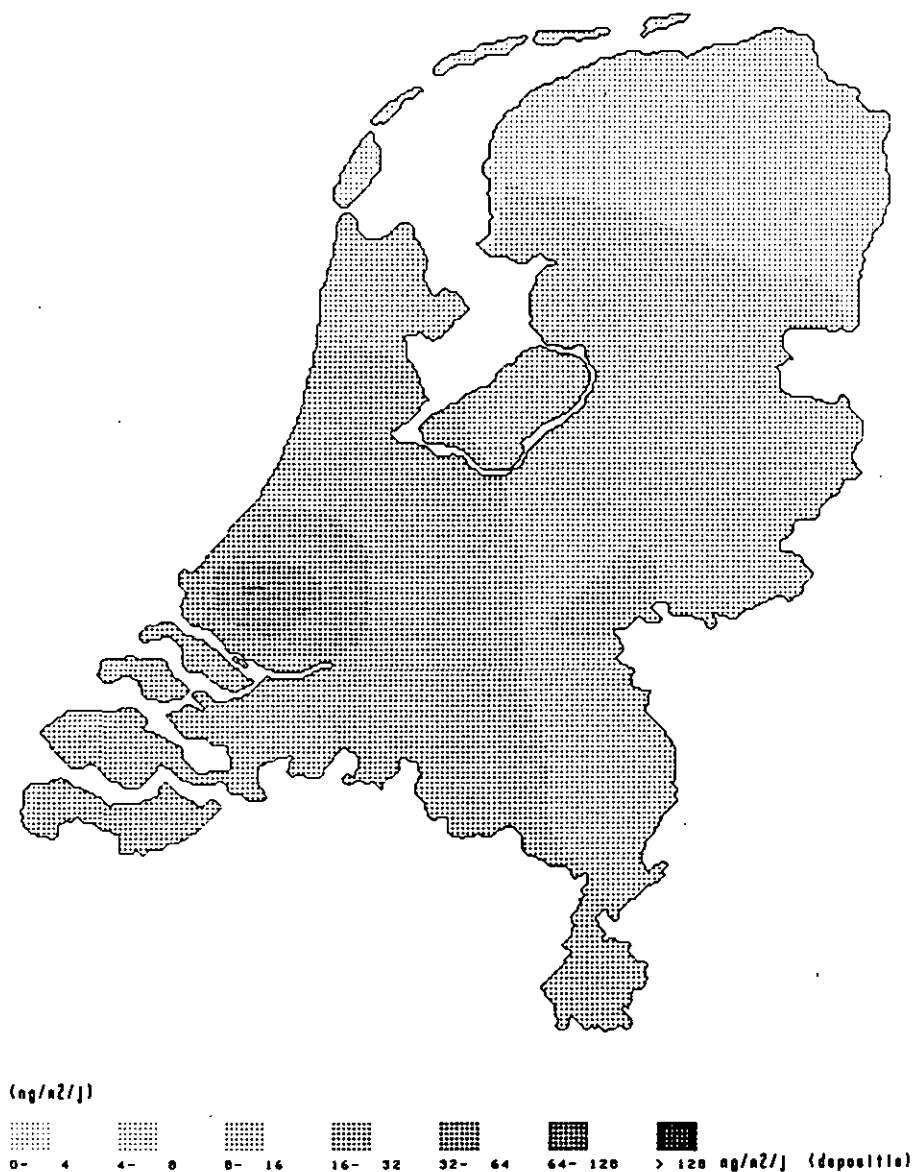
Kirschmer (1987) vindt op 2 lokaties in een niet door lokale bronnen belast gebied (Eifelgebergte) gedurende een driemaal driedaagse meting een gemiddelde waarde van 0.45 pg.m^{-3} PCDD en 0.65 pg.m^{-3} PCDF (tezamen ca. 0.013 pg I-TEQ.m^{-3}). Broman et al. (1991) vinden als gemiddelde voor een periode van 37 dagen voor landelijk gebied 130 km zuidwestelijk van Stockholm 0.23 pg.m^{-3} PCDD en 0.19 pg.m^{-3} PCDF (tezamen 0.0044 pg I-TEQ.m^{-3}). Voor een open kustgebied 80 km noordoostelijk van Stockholm vinden zij waarden die ongeveer een factor 2 hoger liggen. Door Eitzer en Hites (1989) werden gedurende een 2 weekse meting op een landelijke lokatie in Indiana (VS) 0.24 pg.m^{-3} PCDD en 0.18 pg.m^{-3} PCDF gevonden.

Figuur 4.4.1 geeft de verdeling van jaargemiddelde (totaal van droge en natte) depositie van dioxinen weer zoals berekend op basis van emissies in Nederland voor de situatie eind 1990 (Bremmer, 1991) en emissies in het buitenland (Schutter en van Jaarsveld, 1991). Als gemiddelde dioxineconcentratie wordt berekend 0.025 pg I-TEQ.m^{-3} en als gemiddelde depositie 8 $\text{ng I-TEQ.m}^{-2}\text{.jaar}^{-1}$. In landelijke omgeving bedraagt de jaargemiddelde concentratie 0.01 pg I-TEQ.m^{-3} tot 0.04 pg I-TEQ.m^{-3} (landelijk West-Nederland) en de depositie 2 tot 25 $\text{ng I-TEQ.m}^{-2}\text{.jaar}^{-1}$. De droge depositie-snelheid op landelijke schaal bedraagt ca. 0.005 m.s^{-1} .

Stedelijk/lokaal

In buitenwijken van Hamburg werden concentraties gevonden van gemiddeld 1.9 pg.m^{-3} PCDD en 1.2 pg.m^{-3} PCDF (ca. 0.09 pg I-TEQ.m^{-3}) (Bruckmann en Hackhe, 1987). Dezelfde auteurs meten in een verkeerstunnel (50000 voertuigen per dag) 14 pg.m^{-3} PCDD en 14 pg.m^{-3} PCDF (ca. 0.5 pg I-TEQ.m^{-3}). Broman et al. (1991) meten gedurende vijf dagen een gemiddelde concentratie in het centrum van Stockholm resp. 0.69 pg.m^{-3} PCDD en 0.70 pg.m^{-3} PCDF (tezamen 0.024 pg I-TEQ.m^{-3}). In buitenwijken van Stockholm werd over 47 dagen 0.61 pg.m^{-3}

PCDD en 0.44 pg.m^{-3} PCDF gevonden (tezamen $0.013 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$). In een stedelijk/industriële gebied als het Rijn-Roergebied (6 meetlokaties) werden door Kirschmer (1987) waarden gemeten van gemiddeld 3.2 pg.m^{-3} PCDD en 5.5 pg.m^{-3} PCDF (tezamen ca. $0.12 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$). Van dezelfde orde van grootte zijn de waarden gemeten door Hunt en Maisel (1990) in het stedelijk kustgebied in het noordoosten van de VS in een winterperiode namelijk 4.4 pg.m^{-3} PCDD en 0.6 pg.m^{-3} PCDF (tezamen ca. $0.09 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$). Eerste metingen in het kader van het in 1991 gestarte Nederlandse meetprogramma wijzen op vergelijkbare concentraties in een stedelijk/industriële gebied, variërend van $0.015 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$ (lokale achtergrond) tot immissieniveaus van ruim boven $0.080 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$ (Bolt en De Jong, 1992). Het is thans nog moeilijk op te maken of de gevonden verhogingen t.o.v. achtergrondconcentraties toe te schrijven zijn aan b.v. verkeersgerelateerde bronnen dan wel aan industriële bronnen.



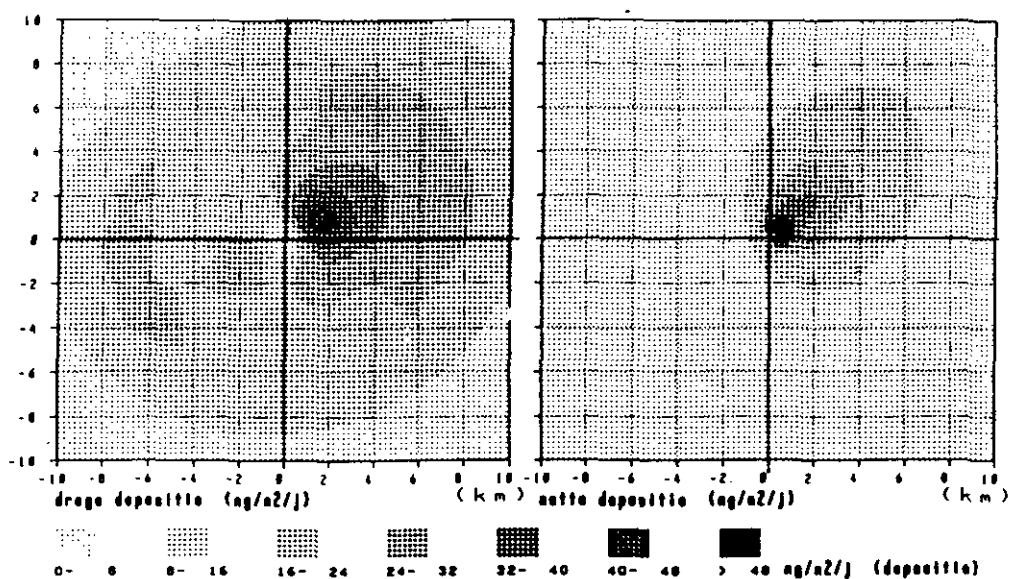
Figuur 4.4.1. Berekende depositieverdeling over Nederland inclusief buitenlandse bijdragen voor de situatie eind 1990 (Schutter en van Jaarsveld, 1991). Deposities in $\text{ng I-TEQ.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$

Concentraties in regenwater

Metingen van concentraties van dioxinen in regenwater zijn gerapporteerd door Eitzer en Hites (1986). Deze metingen zijn uitgevoerd in Bloomington, Indiana, een stad met ca. 50000 inwoners. Naast regenwater concentraties zijn ook luchtconcentraties gemeten zowel in gas- als deeltjesfase. De concentraties in het regenwater waren gemiddeld 81 pg.l^{-1} PCDD en 13 pg.l^{-1} PCDF, terwijl bijbehorende luchtconcentraties respectievelijk 1.1 en 0.78 pg.m^{-3} bedroegen. Uitsplitsing in congenen laat een duidelijke correlatie zien met deeltjesconcentraties in de lucht van dezelfde congenen en niet met die in gasvorm. Dit bevestigt het gestelde in hoofdstuk 3.3 dat gasvormige PCDD's en PCDF's nauwelijks door natte depositie worden verwijderd. De totale depositie die door genoemde auteurs berekend werd bedroeg $530 \text{ ng.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ PCDD/F, uitgaande van een droge depositiesnelheid van 0.01 m.s^{-1} . Wanneer er van wordt uitgegaan dat de concentratie van totaal PCDD/F 60 maal hoger is dan de I-TEQ-waarde, komt dit neer op een depositie van $9 \text{ ng I-TEQ.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$. Natte depositie in deze (stedelijke) omgeving vormt slechts 18% van de totale depositie.

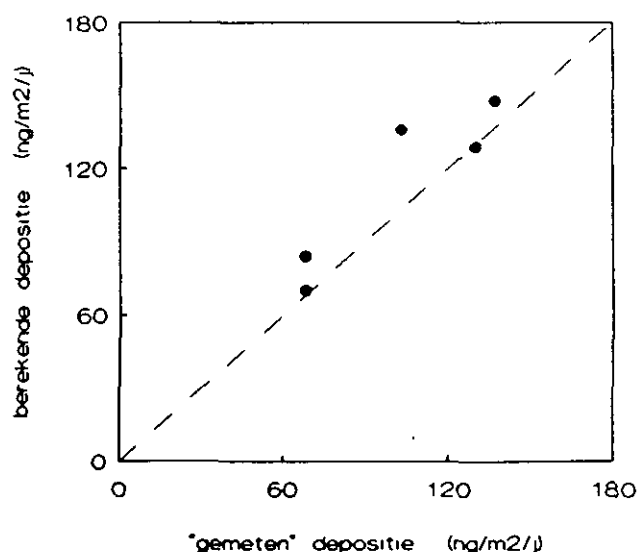
Rondom puntbronnen

Als belangrijkste categorieën puntbronnen kunnen afvalverbrandingsinstallaties (AVI's) en metaal-smelterijen worden genoemd. Metingen rondom een kopersmelterij in Oostenrijk (Brixlegg) laten een maximale concentratie zien van 34 pg.m^{-3} PCDD en 65 pg.m^{-3} PCDF (ca. $1.2 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$) (Riss et al., 1990). Deze maxima werden gevonden op ca. 250 m van de schoorsteen en werden bepaald als gemiddelde over 4 perioden van 11 tot 15 dagen. Bruckmann en Hacke (1987) vinden in Hamburg op ca. 1500 m windafwaarts van 2 AVI's in een driedaagse meting concentraties van 23 pg.m^{-3} PCDD en 40 pg.m^{-3} PCDF ($0.74 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$). Berekende jaargemiddelde concentraties van dioxinen in de nabijheid van AVI's in Nederland komen niet hoger uit dan ca. $0.1 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$ en de depositie niet hoger dan ca. $200 \text{ ng I-TEQ.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$. Dit sluit niet uit dat bij bronnen in Nederland hogere jaargemiddelde maxima kunnen worden gevonden, b.v. wanneer de uitworphoogte zeer laag is.



Figuur 4.4.2. Berekende depositieverdeling bij een typische AVI. Deposities zijn uitgedrukt in $\text{ng I-TEQ.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$

In figuur 4.4.2. is de berekende depositie gegeven rondom een willekeurige afvalverbrandingsinstallatie. Uitgegaan is hierbij van gemiddelde gegevens zoals gevonden bij recent uitgevoerde emissiemetingen. De depositie vertoont een maximum waarde op enkele honderden meters van de bron. Dit maximum bestaat vooral uit natte depositie. Afhankelijk van bronhoogte en warmteinhoud van de rookgassen ligt er een submaximum op 500 – 3000 m van de bron welke wordt veroorzaakt door droge depositie. Beide maxima liggen in noordoostelijke richting t.o.v. de bron. De richting wordt vooral bepaald door de in Nederland overheersende zuidwestelijke windrichtingen, welke tevens de meeste neerslag met zich meebrengen. De droge depositiesnelheid in de nabijheid van puntbronnen staat sterk onder invloed van de grootteverdeling van het uitgeworpen stof. Installaties met relatief hoge emissiefactoren blijken ook relatief veel grove deeltjes uit te stoten. De droge depositiesnelheid ligt voor dit soort installaties op ca. 0.02 m.s^{-1} . De meest directe toetsing van berekende depositie aan de hand van metingen, is de vergelijking met in de bodem geaccumuleerde dioxinen (de Jong et al., 1990). In figuur 4.4.3 is het resultaat van deze toetsing weergegeven. De "gemeten" depositie bestaat hier uit het totaal aan dioxinen gevonden in de bovenste 10 cm van de bodem in de omgeving van een AVI, er van uitgaande dat deze depositie over een periode van 20 jaar is ontstaan. Uit de figuur blijkt dat de gevonden accumulatie van dioxinen in de bodem inderdaad door het model wordt verklaard. Uit de goede (ruimtelijke) correlatie kan worden opgemaakt dat deze bodemaccumulatie voor het grootste deel kan worden toegeschreven aan de betreffende AVI. In het betreffende geval werd tevens een goede correlatie gevonden tussen berekende depositie en dioxine concentraties in koemelk.



Figuur 4.4.3. Vergelijking van depositie welke uit bodemonsters is afgeleid uit metingen en berekende depositie op basis van emissie. Deposities in $\text{ng I-TEQ.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$.

4.4.3 Buitenlandse bijdrage aan concentraties en deposities in Nederland

Uit hoofdstuk 3.3 blijkt dat de reikwijdte van met name kleine deeltjes enorm groot is. Dit betekent dat er naast een belasting door lokale bronnen, er ook een aanzienlijke bijdrage kan zijn van veraf gelegen (buitenlandse) bronnen. De berekende buitenlandse bijdrage aan luchtconcentraties in Nederland bedraagt gemiddeld ca. 45% en aan deposities ca. 35%. (Schutter en van Jaarsveld, 1991).

Tabel 4.4.1 geeft een overzicht van bovengrenzen van luchtconcentraties zoals gemeten op diverse plaatsen in Europa voor de verschillende ruimtelijke schalen. Ter vergelijking zijn ook berekende concentraties en deposities voor Nederland opgenomen.

Tabel 4.4.1. Overzicht gemeten gemiddelde concentraties in Europa op verschillende schalen en berekende concentraties en deposities voor deze schalen in Nederland.

	gemeten conc. pg I-TEQ.m ⁻³	berekende conc. pg I-TEQ.m ⁻³	berekende depositie ng I-TEQ.m ⁻² jaar ⁻¹
nabij puntbronnen	< 1.2	< 0.15	< 200
stedelijk gebied	< 0.10	< 0.05	< 40
industriegebieden	< 0.12	< 0.05	< 40
landelijk gebied	< 0.015	0.01-0.04	2-25

4.5 Voorkomen in voedsel en drinkwater

4.5.1 Inleiding

De concentraties van dioxinen in voedsel en drinkwater zijn in het algemeen dermate laag, dat ze slechts door een beperkt aantal analytische laboratoria gemeten kunnen worden. Bovendien zijn daarbij de kosten aanzienlijk. Zodoende zijn er maar van een zeer beperkt aantal voedingsmiddelen gegevens beschikbaar, welke bovendien allemaal dateren van de laatste jaren. Er is dan ook geen inzicht in mogelijke gehalten van dioxinen en voedsel en drinkwater in het verleden. De meeste analyses beperken zich bovendien tot voedingsmiddelen uit verdachte verontreinigde lokaties.

4.5.2 Drinkwater

Met een theoretisch fysisch-chemisch model berekenden Travis and Hattemer-Frey (1987) gehalten 2,3,7,8-TCDD in drinkwater van 5 fg.l⁻¹. Jobb et al. (1990) rapporteerden niet detecteerbare gehalten 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde dioxinen en furanen in Canadees drinkwater, waarbij de detectielimiet ongeveer 10 fg.l⁻¹ bedroeg. Alleen OCDD was aantoonbaar tot concentraties van 40 pg.l⁻¹.

4.5.3 Plantaardige voedingsmiddelen

De concentraties I-TEQ in vet en waslagen, zoals in de schil van fruit zijn hoger dan in overige delen van de plant (Wipf et al., 1982). Bij plantaardige voedingsmiddelen blijkt het gehalte I-TEQ in het algemeen in de buurt van de huidige detectielimiet van 0.1-0.5 pg.g⁻¹. Beck et al. (1989) en Fürst et al. (1990) noemen in hun rapportages gehalten van minder dan 0.4 pg I-TEQ.g⁻¹ plantaardige olie. Liem et al. (1991) vonden in diverse industrieel gezuiverde plantaardige oliën concentraties van niet detecteerbare gehalten tot 0.05 pg I-TEQ.g⁻¹. In veertien monsters boerenkool afkomstig van verschillende Nederlandse lokaties zijn gehalten gevonden van 0.08 tot 0.2 pg I-TEQ.g⁻¹ natgewicht (Liem et al., 1992).

4.5.4 Vlees en dierlijke producten

Vlees- en melkvet.

Resultaten van een analyse van dioxinen in een groot aantal Nederlandse voedingsmiddelen zijn opgenomen in tabel 4.5.1. Gehaltes in koemelk in kartonnen verpakkingen bedroegen ongeveer 1.5 pg I-TEQ.g⁻¹ melkvet en zijn vergelijkbaar met de resultaten van 0.8 tot 2.5 pg I-TEQ.g⁻¹ melkvet uit eerdere analyses (de Jong et al., 1990a) en uit melktanks van individuele veehouders in niet verdachte gebieden (Kootstra et al., 1990). Echter, ten gevolge van lokale verontreiniging in de buurt van een afvalverbrandingsinstallatie, werden aanzienlijk hogere concentraties van de dioxinen in melkvet van 1.3 tot 12.9 pg I-TEQ.g⁻¹ gevonden, met een gemiddelde van 5.7 pg I-TEQ.g⁻¹ vet (Liem et al., 1989a en 1991). Gehaltes in kaas van een melkveebedrijf in een verontreinigde lokatie bedroegen 4.8 tot 11.5 pg I-TEQ.g⁻¹ vet (Liem et al., 1990). Ook in het vlees van slachtdieren in deze belaste gebieden werden verhoogde gehalten van 6.1 tot 18 pg I-TEQ.g⁻¹ vet gevonden (de Jong et al., 1990b).

Vis en visolie.

In vis worden in het algemeen aanzienlijk hogere gehalten I-TEQ dan in andere dierlijke vetten gemeten. Ook bij vergelijken van soorten zoetwater- en zeevis worden grote verschillen in concentraties gevonden. Zoals duidelijk wordt uit tabel 4.5.1, zijn de verschillen het meest uitgesproken tussen vette en magere vissoorten. Wanneer echter de concentraties per gram visvet worden omgerekend naar gehalten op produktbasis, worden vrijwel alle verschillen genivelleerd tot in de range van 0.5 tot 5 pg I-TEQ.g⁻¹ vis. Ook in schaaldieren zijn deze gehalten aangetoond (Hagel, 1990). Gehaltes dioxinen in geraffineerde visolie, zoals die in de voedingsmiddelenindustrie gebruikt wordt, zijn zeer uiteenlopend van minder dan 0.24 pg tot 4.4 pg I-TEQ.g⁻¹ olie (Liem et al., 1991). Ongezuiverde visolie bevat aanzienlijk hogere concentraties tot 80 I-TEQ.g⁻¹ olie. Gezien de grote verschillen in gehalten I-TEQ in vet, zoals gemeten in de diverse vissoorten, is deze variatie niet opmerkelijk. Industriële zuiveringsprocessen blijken de gehalten zeer effectief te kunnen reduceren, waarbij een verlaging van de concentratie met een factor tien geen uitzondering is. (Rappe et al., 1989; Brevik et al., 1990).

Tabel 4.5.1.

Dioxinegehalten in diverse categorieën van Nederlandse voedingsprodukten. De gehalten zijn bepaald uit analyse van twee (tenzij anders aangegeven) separaat samengestelde landelijke mengmonsters van de aangegeven produkten (Liem et al., 1991; * = Liem, pers. mededeling).

Categorie	Gehalte (pg I-TEQ·g ⁻¹ op vetbasis)
rund	1.8
runderlever	5.7
varken	0.43
varkenslever	15
kip	1.7
kippeslever	3.3
schaap	1.9
schapelever	30
paard	14
paardelever	61
geit	4.2
geitelever	42
vleesprodukten	0.67
koemelk	1.5 (n=3)
boter	1.8
kaas	1.4
eieren	2.0
vette zeevis	6.8
magere zeevis	49
paling	28 (n=6)
zoetwatervis	2.4
tam konijn *	12
wild-konijn *	22
tarwemeel *	0.40 (n=1)
rogge *	0.32 (n=1)
tarwe *	0.31 (n=1)
visolie	2.2 (n=10)
noten	0.20
soja olie **	0.05 (n=4)
raap olie **	0.01
palm olie **	0.03
zonnebloem olie **	0.01 (n=4)
kokos vet **	0.02
palm vet **	0.02

NB. Bovengenoemde gemiddelde waarden zijn betrokken uit twee (of meerdere) meetgegevens met een variatiecoëfficiënt van ca. 100% voor plantaardige oliën en vetten (**), voor visoliën van ca. 5% en van ca. 20% voor de overige produkten (Liem et al., 1991).

4.5.5 Vet van de voedingsmiddelenindustrie

Concentraties dioxine en verwante verbindingen in levensmiddelen uit de voedingsmiddelenindustrie zullen bepaald worden door het percentage vet van het produkt, én het type vet, dat in het middel verwerkt is. Volgens MVO (1988) zijn ongeveer 80% van deze industriële vetten van plantaardige oorsprong, terwijl het resterende percentage visolie is. Liem et al. (1991) schatten dan ook een proportioneel gemiddelde van $0.02 \text{ pg I-TEQ.g}^{-1}$ industrieel gebruikte plantaardige olie en 0.4 I-TEQ.g^{-1} voor de gemengde plantaardige en dierlijke olie in de produkten van de voedingsmiddelenindustrie.

4.6 Fluxen en achtergrondconcentraties in het milieu

De berekening van fluxen van PCDD's en PCDF's in het Nederlandse milieu is uitgevoerd op I-TEQ-basis. 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 wordt beschouwd. Dit levert uiteraard een oversimplificatie op van de werkelijkheid; berekeningen dienen uitsluitend om een indruk te krijgen van de stofstromen van PCDD's en PCDF's in het Nederlandse milieu. Bij de berekening van de fluxen in Nederland is uitgegaan van een totaal oppervlak van 45750 km^2 (88% bodem, 12% water; Slooff et al., 1991).

De berekening van de fluxen is gebaseerd op de waarden zoals vermeld in de hoofdstukken 2-4. De compartimentale en intercompartimentale stofstromen zijn samengevat in tabel 4.6.1 en figuur 4.6.1. Tabel 4.6.2 toont een overzicht van te verwachten achtergrondconcentraties in bodem, water en lucht.

Oppervlaktewater

- De vracht die via het zwevend slib bij Lobith via de Rijn ons land wordt binnengevoerd bedraagt $50-70 \text{ g I-TEQ.jaar}^{-1}$ (par. 4.3). De influx door de grensoverschrijdende vracht van de Maas bedraagt ca. $5-10 \text{ g I-TEQ.jaar}^{-1}$ (par. 4.3). Volgens schattingen van Van Egmond et al. (1991) komt meer dan $60 \text{ g I-TEQ.jaar}^{-1}$ met het zwevend slib uit Maas en Rijn in de Zuid-Hollandse wateren terecht. Het meeste hiervan bezinkt in de Zuidrand van het Noordelijk Deltabekken (accumulatie), terwijl een klein deel door de Haringvlietsluizen en de Nieuwe Waterweg naar zee zal gaan (ca. $5 \text{ g I-TEQ.jaar}^{-1}$; Van Egmond et al., 1991) en een klein deel in de havens van Rotterdam bezinkt. In het westelijk deel van de Rotterdamse havens zal het slib worden bijgemengd met "schoon" zeelib (mededeling Rijkswaterstaat, Directie Zuid-Holland).
- Jaarlijks wordt ongeveer 26 miljoen ton onderhoudsbaggerspecie uit de diverse Zuid-Hollandse waterwegen opgebaggerd. De exacte hoeveelheid dioxines die hiermee aan het milieu wordt onttrokken is in verband met ontbrekende meetgegevens onbekend. Geschat is dat ongeveer de helft van de hoeveelheid bezonken zwevend materiaal weer wordt opgebaggerd (Van der Voet et al., 1989). Onder de aanname van gelijkmatige verdeling van de hoeveelheid via de rivieren aangevoerde dioxines over het uitgebaggerde slib en een verwaarloosbare hoeveelheid via puntlozingen, zou dit een onttrekking betekenen van ongeveer $35 \text{ g I-TEQ.jaar}^{-1}$ (Van Egmond et al., 1991). Echter, ongeveer de helft van het uitgebaggerde slib betreft "schoon" (zee)slib en

wordt grotendeels weer teruggestort in zee (mededeling Rijkswaterstaat, Directie Zuid-Holland). Uitgaande van deze gegevens wordt de door Van Egmond genoemde onttrekking van 35 g I-TEQ.jaar⁻¹ waarschijnlijk overschat en zal de uitstroom van dioxinen via baggerslib minder zijn.

- De emissies naar het oppervlaktewater bedragen op jaarbasis ca. 4 g I-TEQ (par. 2.2, tabel 2.5) en ten gevolge van depositie komt jaarlijks ca. 45 g I-TEQ (gemiddelde depositie 8 ng I-TEQ.m⁻².jaar⁻¹ vlgns. par. 4.4.2; 12% van 45750 km²) in het oppervlaktewater terecht.
- Van de dioxines die niet uitstromen wordt verondersteld dat deze hoeveelheid vroeg of laat met het zwevend slib bezinkt. Vervluchting vanuit de waterfase en eventuele omzettingen worden relatief verwaarloosbaar geacht. De accumulatie in de waterbodem komt hiermee op 65-90 g I-TEQ.jaar⁻¹. Deze hoeveelheid zal in verband met de overschatting van de uitstroom via baggerslib hoger zijn.

Lucht

- Uitgaande van de situatie van eind 1990 wordt in Nederland op jaarbasis ca. 600 g I-TEQ geëmitteerd naar de lucht (par. 2.3, tabel 2.5).
- De hoeveelheid die via de atmosfeer (via buitenlandse emissies en instroom uit de atmosfeer) ons land wordt binnengevoerd bedraagt naar schatting ca. 500 g I-TEQ.jaar⁻¹ (uitgaande van een bijdrage van 45% aan de Nederlandse luchtconcentratie, zie par. 4.4.4).
- De hoeveelheid die door depositie (uitvoer uit compartiment) naar de compartimenten water en bodem uitstroomt kan worden berekend uit de gemiddelde depositie van 8 ng I-TEQ.m⁻².jaar⁻¹ en het totale Nederlandse oppervlak van 45750 km² en bedraagt als zodanig 370 g I-TEQ.jaar⁻¹.
- Van de hoeveelheid die na invoer, emissie en depositie overblijft wordt verondersteld dat deze het land uitstroomt (sluitpost). Deze hoeveelheid bedraagt dan ca. 730 g I-TEQ.jaar⁻¹. De bijdrage van fotochemische oxidatie en fotolyse wordt verwaarloosbaar geacht.

Bodem

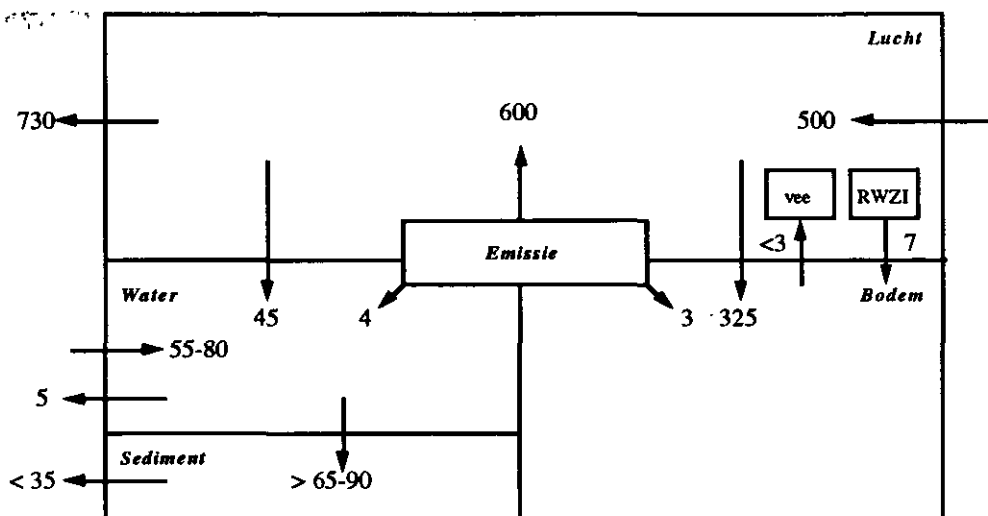
- Van de totale gemiddelde depositie komt jaarlijks ca. 325 g I-TEQ (88% van 370 g) diffuus op de bodem terecht.
- Via emissies komt ca. 3 g I-TEQ.jaar⁻¹ (par. 2.2, tabel 2.6) diffuus op de bodem terecht.
- Door het gebruik van rioolwaterzuiveringsslib in de landbouw (22% van totale productie, met een gemiddeld gehalte van 70 pg I-TEQ.g⁻¹ d.s., zie 2.2) komt ca. 7 g I-TEQ jaarlijks lokaal of diffuus op de bodem terecht.
- De onttrekking aan de bodem door grazend (rond)vee kan worden berekend uit de veestapel (ca. 5 miljoen stuks rundvee; CBS, 1991), consumptiegegevens voor gras en grond (resp. 15 kg droge stof per koe per dag en 225 g droge stof per koe per dag; Slob et al., 1992), een dioxinegehalte in grond tussen 2 en 5 ng I-TEQ.kg⁻¹ d.s. (zie 4.2.1), een dioxinegehalte in gras van ca. 1 pg I-TEQ.g⁻¹ d.s. (Linders et al., in voorbereiding) en een biobeschikbaarheid van dioxine aan gras/grond in de koe van minder dan 10% (Olling et al., in voorbereiding). Uit bovenstaande gegevens kan een netto onttrekking aan de bodem worden berekend door grazend vee van minder dan 3 g I-TEQ.jaar⁻¹.
- Uit bovenstaande meetgegevens kan een accumulatie in de bodem (sluitpost) worden berekend van ca. 330 g I-TEQ.jaar⁻¹. De bijdrage van vervluchting, bodemerosie, fotochemische en (micro)biologische omzetting wordt verwaarloosbaar geacht.

Tabel 4.6.1. Compartimentale en intercompartimentale stofstromen van PCDD's en PCDF's, uitgedrukt in grammen I-TEQ per jaar.

	invoer	uitvoer	
<i>oppervlaktewater</i>			
import:			
• Rijn	50-70		
• Maas	5-10		
export (via zwevend slib naar zee)		5	
emissie naar water	4		
depositie	45		
bagger (stort buiten compartiment)		< 35	
accumulatie (invoer-uitvoer)			> 65-90
<i>lucht</i>			
import	500		
emissie naar lucht	600		
depositie (uitvoer uit compartiment)		370	
export (sluitpost)		730	
<i>bodem</i>			
emissie naar bodem	3		
depositie	325		
gebruik RWZI-slib	7		
diffuus opbrengen baggerslib	0.3		
onttrekking door grazend rundvee		< 3	
accumulatie (invoer-uitvoer)			330

Tabel 4.6.2. Schattingen van achtergrondconcentraties in compartimenten en dioxinestromen in Nederland.

<i>Compartiment-flux</i>	<i>Gemiddelde concentratie</i>		<i>Range</i>	<i>verwijzing</i>
Bodem (landelijk gebied)	2-5	ng I-TEQ.kg ⁻¹ d.s.		par. 4.2.1
Water(bodem)	10	ng I-TEQ.kg ⁻¹ d.s.		par. 4.3.5
Lucht (landelijk gebied)	0.025	pg I-TEQ.m ⁻³	0.01-0.04	par. 4.4.2
Depositie (incl. buitenl.bijdrage)	8	ng I-TEQ.m ⁻² .jaar ⁻¹	2-25	par. 4.4.2



Figuur 4.6.1 Fluxen van PCDD's en PCDF's in Nederland (in g I-TEQ.jaar⁻¹) in 1990. In de figuur zijn bijdragen van minder dan 1 g I-TEQ.jaar⁻¹ achterwege gelaten.

4.7 Blootstellingsniveaus

4.7.1 Bronnen

Gezien de lipofiele eigenschappen treedt accumulatie op de voedselketen en de dierlijke vetten zullen de belangrijkste bron van algehele blootstelling zijn. Op modelmatige gronden schatten Travis en Hattemer-Frey (1987) een bijdrage van 95% via de voeding. Deze schatting wordt in enige studies naar bijdrage van diverse blootstellingsroutes aan de blootstelling van mensen met dioxinen bevestigd. Birmingham et al. (1989) schatten een dagelijkse bijdrage van 5 pg I-TEQ per persoon uit grond, water en lucht en een van 140 pg I-TEQ uit de voeding in Canada. Theelen kwam, mede op basis van schattingen met buitenlandse gegevens, in 1989 voor Nederland tot een bijdrage van 4 pg I-TEQ uit directe blootstelling aan grond, water en lucht en 116 pg I-TEQ uit de voeding.

4.7.2 Voeding

In diverse studies is de dagelijkse blootstelling voor de algehele bevolking in Europa, Canada, VS en Japan via de voeding geschat, door gehalten I-TEQ in voedingsmiddelen te vermenigvuldigen met gemiddelde consumptie gegevens van de diverse landen. Het resultaat loopt dan uiteen van ongeveer 50 tot 170 pg I-TEQ per persoon per dag (NEPB, 1988; Beck et al., 1989; Theelen, 1989; Birmingham et al., 1989; Beck et al., 1990; Fürst et al., 1990; Faeden, 1991). In de recente voedingsstudie in Nederland (Liem et al., 1991) werden gehalten dioxinen in voedingsmiddelen gemeten, welke vervolgens werden gecombineerd met een gegevensbestand van ongeveer 6000 individuele consumptiepatronen. De mediane dagelijkse inname per persoon bedroeg 35 tot 70 pg

I-TEQ voor kinderen tot 20 jaar en 70 pg I-TEQ voor volwassenen. Op basis van het individuele lichaamsgewicht kwam dat overeen met een mediane inname van 1 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht per dag voor volwassenen ouder dan twintig jaar. Jongeren tot 20 jaar vertoonden een hogere inname, reciproque met de leeftijd, ten gevolge van het lagere lichaamsgewicht. De individuele variatie voor zowel totale inname als per kg lichaamsgewicht bleek lognormaal verdeeld. Deze resultaten in relatie tot de leeftijd en het lichaamsgewicht, met de belangrijkste percentielen staan in de figuren 4.7.1 en 4.7.2.

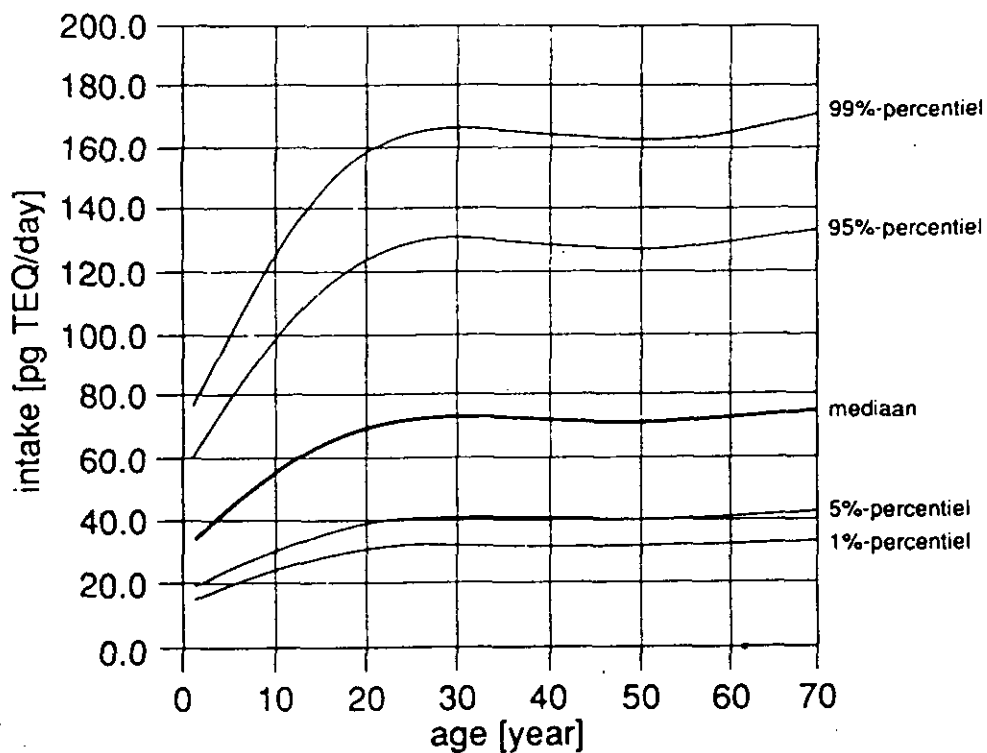
Uit deze studie volgt bovendien, dat de helft van de totale blootstelling van I-TEQ via de voeding over 70 jaar afkomstig is van voedingsmiddelen met melk, boter, kaas en daaraan geassocieerd rundvet (Olling et al., 1990), zoals getoond wordt in figuur 4.7.3. Controle op het gehalte dioxinen in koemelkvet, zoals geschiedt in het kader van de Warenwet is dan ook een zeer effectief middel de blootstelling van de algehele bevolking te beïnvloeden. Een resterende twintig procent van de blootstelling komt uit vetten van industrieel vervaardigde voedingsmiddelen. Hiervoor is vooral visolie verantwoordelijk, maar gezien de grote variatie in gehalten dioxine en verwante verbindingen in visolie, lijkt het aannemelijk dat deze bijdrage zeer sterk kan variëren. Meer inzicht in zowel gehalten dioxinen in visolie van diverse geografische oorsprong als van diverse industriële zuiveringstechnieken, en in de stromen en produkten met visolie zijn dan ook gewenst.

4.7.3 Non food

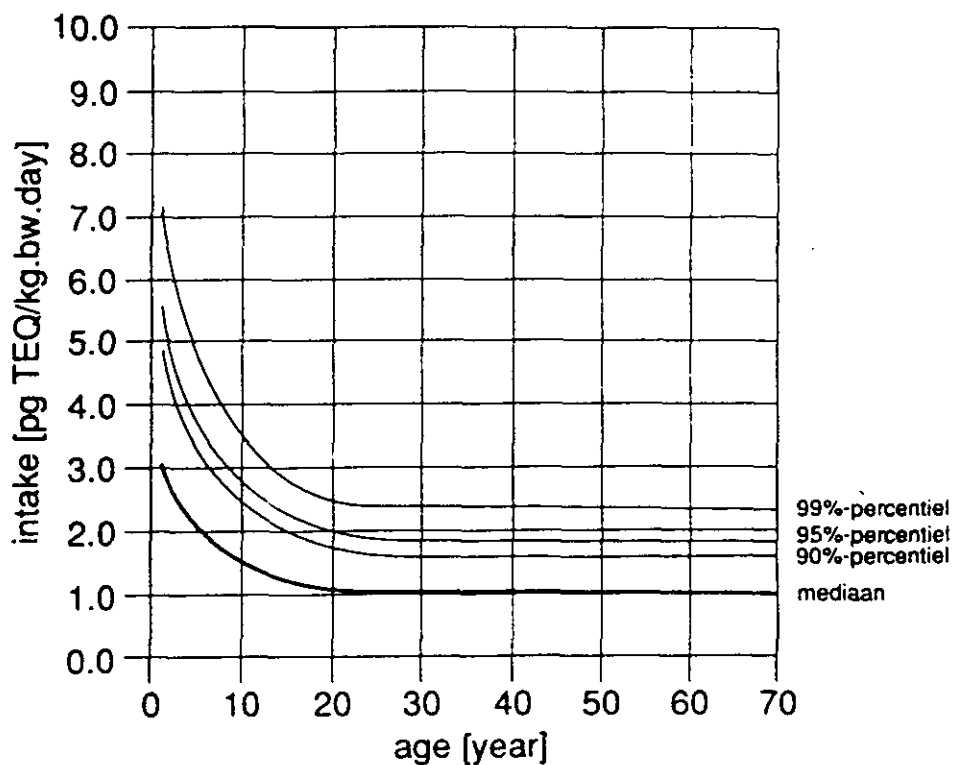
Blootstelling uit "non food" produkten is voornamelijk mogelijk uit papier. Bijdragen uit het roken van sigaretten lijken verwaarloosbaar (Ball et al., 1990). Uit de studie van Liem et al. (1991) blijkt, dat de bijdrage uit kartonnen melkverpakkingen verwaarloosbaar is ten opzichte van het gehalte I-TEQ in melkvet. Gemiddelde dagelijkse blootstelling door papieren tissues en diverse verpakkingsmiddelen werd geschat op 9 pg (EPA)-TEQ per persoon (EPA, 1990).

4.7.4 Zuigelingen

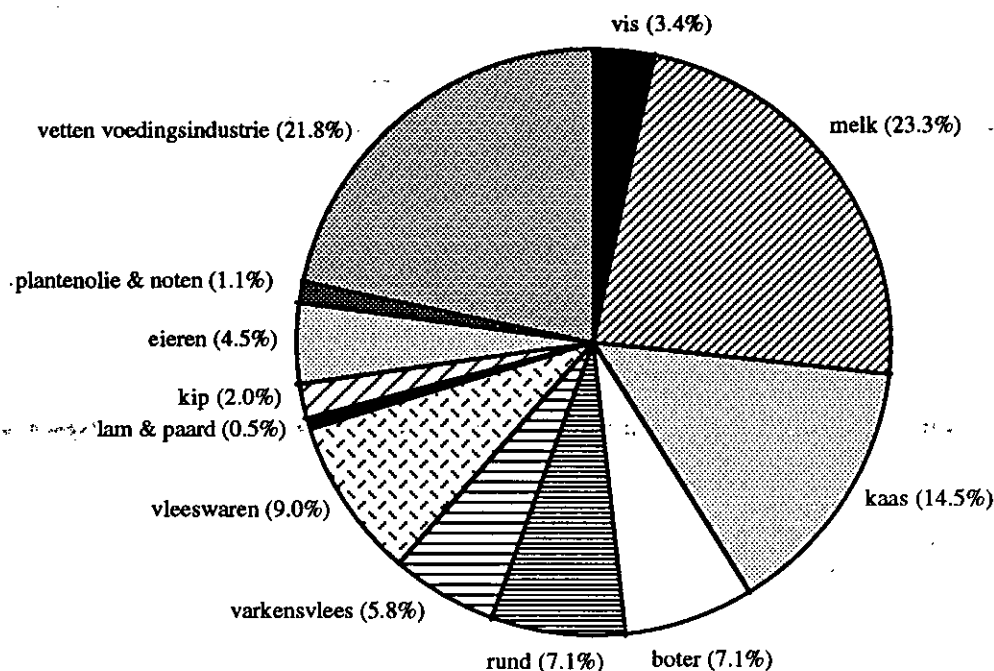
Dioxinen die in moedermelk voorkomen zijn een bron van blootstelling voor borst gevoede zuigelingen. In Nederland zijn in gepoolde monsters (elk samengesteld uit 9 tot 13 individuele monsters) van tien verschillende regio's dioxinegehalten aangetoond van 31 tot 40, met een gemiddelde van 34 pg I-TEQ.g⁻¹ vet (Liem et al., 1989b). Op individuele basis dient rekening te worden gehouden met een grotere variatie, in de orde grootte van 10-100 pg I-TEQ.g⁻¹ vet (zie o.a. Pluim et al., 1992). Indien bij een zuigeling een gemiddelde dagelijkse inname van 150 ml moedermelk per kg lichaamsgewicht wordt verondersteld, zal er uitgaande van een vetgehalte van 3% en een dioxinegehalte van 34 pg I-TEQ.g⁻¹ vet, sprake zijn van een blootstelling van ongeveer 150 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht per dag.



Figuur 4.7.1. Inname van PCDD's en PCDF's via de voeding in pg I-TEQ per dag, uitgezet tegen de leeftijd. [Bron: Liem et al., 1991]



Figuur 4.7.2. Inname van PCDD's en PCDF's via de voeding in pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht per dag, uitgezet tegen de leeftijd. [Bron: Liem et al., 1991]



Figuur 4.7.3. Bijdragen van verschillende voedingscategorieën aan de totale inname van dioxinen door de Nederlandse bevolking (Liem et al., 1991).

4.8 Samenvatting en conclusies

In de nabije toekomst zal zowel nationaal als internationaal door standaardisatie van metingen en kwaliteitsborging van dioxinemetingen de betrouwbaarheid en onderlinge vergelijkbaarheid van meetgegevens worden verbeterd. Een aantal Nederlandse laboratoria is echter nu reeds in staat op betrouwbare wijze deze metingen uit te voeren.

Gegevens over het voorkomen in de bodem zijn algemeen schaars of beperkt vergelijkbaar. Het voorkomen beperkt zich vooral tot de bovenste 10 cm van de bodem. Op grond van de thans beschikbare regionale en lokale gegevens wordt een achtergrondgehalte verwacht tussen 2 en 5 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof, terwijl nabij bronnen (rond AVI's) alsook in industriële en stedelijke gebieden hogere dioxinegehalten kunnen worden verwacht (lokale waarnemingen tot ca. 100 µg I-TEQ.kg⁻¹ d.s.). De gehalten zijn vergelijkbaar met gegevens uit het buitenland.

Gehalten in Nederlandse waterbodems suggereren een achtergrondgehalte van ongeveer 10 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof. Deze waarde kan lokaal worden overschreden onder invloed van potentiële bronnen als verbrandingsovens en productieprocessen. De relatief hoge dioxinegehalten in zwaar belaste havens kunnen nog geruime tijd een bron vormen voor het aquatische milieu.

Metingen in lucht of regenwater zijn voor Nederland niet of nauwelijks beschikbaar. Bij schattingen van de huidige luchtconcentraties is daarom gebruik gemaakt van buitenlandse gegevens, aangevuld met modelberekeningen. Hiermee is een gemiddelde luchtconcentratie

berekend van $0.025 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$ en een gemiddelde depositie van $8 \text{ ng I-TEQ.m}^{-2}\text{.jaar}^{-1}$. Zoals eerste resultaten van een in 1991 gestart meetprogramma betreffende dioxinen in omgevingslucht doen vermoeden, kunnen hogere concentraties (groter dan $0.080 \text{ pg I-TEQ.m}^{-3}$) worden gevonden in stedelijke en industriële gebieden.

De voeding draagt voor ca. 95% bij aan de totale blootstelling van de Nederlander aan dioxinen. Op grond van een recentelijk uitgevoerd onderzoek naar het voorkomen van dioxinen in categorieën van de voeding is een mediane dagelijkse inname berekend van 35 tot 70 pg I-TEQ voor kinderen tot 20 jaar en 70 pg I-TEQ voor volwassenen. Op basis van het individuele lichaamsgewicht kwam dat overeen met een mediane inname van 1 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht per dag voor volwassenen ouder dan twintig jaar. Jongeren tot 20 jaar vertoonden een hogere inname, reciproque met de leeftijd, ten gevolge van het lagere lichaamsgewicht. De hoogste bijdrage (ca. 45%) aan de inname via de voeding is afkomstig van melk- en melkprodukten als boter en kaas. Vetten (vnl. visoliën) in produkten van industriële herkomst dragen voor ca. 22% bij, terwijl de overige 33% wordt opgevuld door voornamelijk vleesprodukten (w.o. rund- en varkensvlees). De blootstelling van borst gevoede zuigelingen wordt uitgaande van een gemiddelde dioxinegehalte van $34 \text{ pg I-TEQ.g}^{-1}$ moedermelkvet geschat op ongeveer 150 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht per dag.

Gegevens over het voorkomen in Nederlands grondwater, alsook in oppervlaktewater (met uitzondering van waterbodems), omgevingslucht en planten/gewas zijn uitermate schaars en kan slechts voor enkele onderdelen met grote onzekerheid worden geschat.

5 EFFECTEN

5.1 Humane toxiciteit

Deze evaluatie is voornamelijk gebaseerd op de onlangs gehouden "Banbury-meeting" (Gallo et al., 1991), waar internationaal consensus werd bereikt over het werkingsmechanisme van 2,3,7,8-TCDD en op de WHO/EURO bijeenkomst (Bilthoven, 1990), waar een "tolerable daily intake" voor 2,3,7,8-TCDD is vastgesteld. Daarnaast zijn bij het beschrijven van de toxische effecten van PCDD's en PCDF's onder andere de volgende overzichtsrapporten of artikelen gebruikt: ATSDR & EPA (1989), EPA (1985, 1988a en 1988b), IARC (1982, 1987a, 1987b), IPCS (1989) en Van der Heijden et al. (1982). Er is niet gestreefd naar volledigheid; dit werd gezien de enorme hoeveelheid beschikbare én geëvalueerde gegevens van met name 2,3,7,8-TCDD (een stof die vaak als modelstof wordt gebruikt) niet zinvol geacht.

Alleen voor de meest toxische congener, 2,3,7,8-TCDD, is een advieswaarde vastgesteld. De beperkte gegevens met betrekking tot de andere congenen zijn verwerkt in de zgn. toxiciteits equivalentiefactoren (TEF's). Dit zijn vergelijkingsfactoren waarmee de toxiciteit van de betreffende congenen ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD wordt uitgedrukt. Een TEF van bijvoorbeeld 0.01 betekent dat de verbinding 100 keer minder toxisch is dan 2,3,7,8-TCDD. TEF's zijn ontwikkeld om een schatting te kunnen maken van de toxiciteit van PCDD- en PCDF-mengels.

5.1.1 Kinetiek en metabolisme

Uit studies met proefdieren blijkt dat PCDD's en PCDF's na orale blootstelling worden geresorbeerd vanuit het maag-darmstelsel. De beschikbaarheid van de stoffen is sterk matrix-afhankelijk. De resorptie van 2,3,7,8-TCDD in een olie-achtige substantie bedraagt 30% tot 100%; bij binding aan niet-biologisch materiaal (zoals bodem deeltjes) is de mate van resorptie aanzienlijk lager. Bij proefdieren is aangetoond dat 2,3,7,8-TCDD ook in geringe mate via de huid kan worden opgenomen. Met betrekking tot inhalatie zijn geen gegevens bekend. Eenmaal geresorbeerd accumuleren PCDD's en PCDF's in weefsels met een hoog vetgehalte. Bij de meeste diersoorten is de lever de belangrijkste opslagplaats. PCDD's en PCDF's passeren de placenta en kunnen worden uitgescheiden via de melk.

Biotransformatie van 2,3,7,8-TCDD vindt langzaam plaats, de meer polaire verbindingen worden via de urine of de gal uitgescheiden. Een gedeelte van de opgenomen dosis wordt echter ongemetaboliseerd opgeslagen of uitgescheiden via faeces of melk. De eliminatie halfwaardetijden van 2,3,7,8-TCDD bij proefdieren variëren van 11 dagen bij hamsters tot >1 jaar bij apen. Van de andere PCDD's en PCDF's zijn heel weinig kinetische gegevens bekend.

Kwantitatieve gegevens over de resorptie van 2,3,7,8-TCDD bij mensen na orale blootstelling ontbreken. Bij mensen is bij achtergrond blootstelling (ongeveer 1 pg TEQ.kg⁻¹ lichaamsgewicht) de concentratie in het vetweefsel 5 tot 10 keer hoger dan in de lever. Voor 2,3,7,8-TCDD is bij een groep aan dioxinen blootgestelde Vietnam veteranen de halfwaardetijd geschat op 7.1 jaar (met een 90% betrouwbaarheidsinterval van 5.8-9.6 jaar) (Michalek et al., 1992).

De algemene bevolking wordt voornamelijk blootgesteld via voedsel. Uit veelvuldige analyses uitgevoerd op weefsels van zoogdieren en mensen blijkt dat er een selectieve retentie optreedt van

2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's. Het dierlijk vet in onze voeding bevat zodoende hoofdzakelijk deze lateraal gesubstitueerde verbindingen. Plantaardige voeding bevat ook andere congenen. Enkele van de lateraal gesubstitueerde verbindingen, met name 2,3,4,7,8-PeCDF, hebben bij proefdieren een lange halfwaardetijd (108 dagen). Uit onderzoek bij Yusho patiënten (blootgesteld aan met PCDF's verontreinigde PCBs) is de trage eliminatie van deze stof ook gebleken (Van Zorge et al., 1989).

Werkingsmechanisme

Met betrekking tot het werkingsmechanisme van 2,3,7,8-TCDD zijn verschillende modellen gepostuleerd: de effecten van 2,3,7,8-TCDD zouden bijvoorbeeld samenhangen met vitamine A tekort, een toename in lipid peroxidase of met een onbalans in de hormoonhuishouding. Deze modellen kunnen de effecten van 2,3,7,8-TCDD slechts gedeeltelijk verklaren.

Op de in 1990 gehouden "Banbury-meeting" werd geconcludeerd dat, alvorens 2,3,7,8-TCDD een effect kan veroorzaken, het eerst moet binden aan een intracellulaire receptor, de zogenaamde Ah-receptor (Aromatic hydrocarbon receptor). Na binding aan de "dioxine-receptor" treedt, via nog onbekende mechanismen, de inductie van P450 IA1 op als eerste waarneembare effect op. De overige effecten van TCDD worden verondersteld op de een of andere (indirecte) wijze samen te hangen met deze inductie.

5.1.2 Toxiciteit

Effecten bij proefdieren

Bij proefdieren wordt na orale blootstelling aan 2,3,7,8-TCDD een heel scala van effecten gerapporteerd, afhankelijk van o.a. diersoort, stam en leeftijd. De belangrijkste hiervan zijn gewichtsverlies (het zgn. "wasting syndroom"), thymus atrofie, leverschade en effecten op huid. Daarnaast zijn effecten beschreven op beenmerg en vitamine A huishouding. Er bestaan opvallende verschillen in de gevoeligheid van verschillende diersoorten voor 2,3,7,8-TCDD; orale LD50-waarden variëren van 0,6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht voor cavia's tot 5051 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht voor hamsters. Karakteristiek voor de acute toxiciteit van 2,3,7,8-TCDD bij alle species is de tijd die verstrijkt tussen blootstelling en het optreden van de eerste effecten (2 weken tot twee maanden). Het grote verschil in gevoeligheid voor 2,3,7,8-TCDD kan slechts gedeeltelijk worden verklaard door verschillen in toxicokinetiek en door verschillen in cellulaire gehalten van bepaalde receptoren waaraan 2,3,7,8-TCDD zou binden (zie paragraaf 5.1.1, werkingsmechanisme).

Langdurende orale blootstelling aan 2,3,7,8-TCDD veroorzaakt bij proefdieren vooral lever- en immuuntoxiciteit, effecten op de reproductie en teratogeniteit, alsmede carcinogeniteit (zie paragraaf 5.1.4).

Effecten op de lever:

Uit (sub)chronische studies met knaagdieren blijkt dat na blootstelling aan 2,3,7,8-TCDD de lever een van de target-organen is. Morfologische veranderingen (o.a. hyperplasie en hypertrofie) en een daarmee gepaard gaande verslechterde leverfunctie en porfyrie traden bij alle onderzochte species in wisselende mate op. Daarnaast trad bij lagere doseringen een toename in de activiteit van

microsomale leverenzymen (met name P450 IA1) op; enzyminductie is het gevoeligste effect van 2,3,7,8-TCDD. Voor ratten werd een dosis zonder (nadelig) effect van $0.001 \mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag gerapporteerd (Kociba et al., 1978).

Effecten op reproductie en teratogeniteit:

2,3,7,8-TCDD is teratogeen gebleken bij muizen (o.a. gespleten gehemelte) bij doseringen van $0.1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht. Bij ratten zijn de effecten voornamelijk embryotoxisch (een afname in geboortegewicht en verhoogde sterfte). De teratogene en embryotoxische effecten traden op bij doses, welke toxisch waren voor het moederdier. Uit een drie-generatie reproductie studie met ratten van Murray et al. (1979) blijkt een dosis zonder (nadelig) effect van $0.001 \mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag. In beperkte studies met apen resulteerde blootstelling vanaf $0.0015 \mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag in een toename in het aantal abortussen.

Immunotoxiciteit:

De effecten van 2,3,7,8-TCDD op het immuunsysteem variëren tussen verschillende diersoorten en stammen en worden beïnvloed door de leeftijd (functie thymus neemt af met leeftijd). 2,3,7,8-TCDD veroorzaakt een aanzienlijke atrofie van de thymus en de milt en, in mindere mate, van de perifere lymfeknopen. Andere immunotoxische effecten (zoals veranderingen in T-cel functie) zijn vooral thymus gerelateerd. Uit (beperkte) studies met apen blijkt dat bij deze diersoort het immuunsysteem niet het belangrijkste target-orgaan is; schadelijke effecten op de huid en reproductie traden eerder op.

In vitro toxiciteits parameters:

PCDD's en PCDF's zijn vrij uitvoerig getest in verschillende in vitro celsystemen. In vitro onderzoek is een snelle, goedkope en eenvoudige manier om vergelijkend onderzoek uit te voeren met PCDD's en PCDF's. De resultaten van in vitro onderzoek kunnen gebruikt worden bij het vaststellen van TEF (zie 5.1.5.) en een bijdrage leveren aan een verdere opheldering van het werkingsmechanisme.

De meest onderzochte parameters zijn de inductie van AHH ("aryl hydrocarbon hydroxylase") en EROD (7-ethoxyresurofin-o-deethylase) activiteit in hepatocyten en de inductie van cel hyperkeratosis (overmatige verhoorning van de huid) in keratinocyten (epidermis-cellen).

Effecten bij mensen

Er zijn een groot aantal studies gedaan naar de effecten van PCDD's op mensen. Voor een deel waren dit studies onder beroepsmatig blootgestelde groepen (zoals personen betrokken bij de productie van trichloorfenol) en voor een deel studies onder bevolkingsgroepen blootgesteld ten gevolge van bijvoorbeeld een industrieel ongeval (bijv. de bevolking van Seveso in Noord Italie, 1976) of het toepassen van herbiciden. Een voorbeeld van de laatste groep is de toepassing van het ontbladeringsmiddel "Agent Orange" (een mengsel van 2,4-dichloor- en 2,4,5-trichloorfenoxyzijnzuur; bevat tot bijna 50 mg.kg^{-1} 2,3,7,8-TCDD) in Vietnam in de periode van 1960 tot ongeveer 1969.

Het enige effect dat in al deze studies consistent is gerelateerd aan 2,3,7,8-TCDD blootstelling is chlooracne. Deze huidaandoening is niet alleen een lokaal effect, maar wordt beschouwd als een

systemisch effect. Het wordt gekarakteriseerd door het optreden van blaasjes en meeëters in met name het gezicht, later gevolgd door ontstekingsreacties, melanosis en hyperkeratosis. Bij vrij ernstige chlooracne kunnen deze symptomen jarenlang blijven en het genezen van deze aandoening resulteert meestal in diepe putten in de huid.

Naast chlooracne zijn diverse andere effecten gerapporteerd onder personen acuut blootgesteld aan mengsels van stoffen verontreinigd met 2,3,7,8-TCDD. Dit waren o.a. maagdarmsstoornissen, effecten op de lever (zoals een verhoogde serum enzym gehalten en porphyria cutanea tarda), neurologische (o.a. hoofdpijn) en psychiatrische (o.a. slaapstoornissen, depressies). In verdere studies werd een verband tussen blootstelling aan 2,3,7,8-TCDD en het optreden van bovengenoemde effecten echter niet bevestigd (ATSDR & EPA, 1989, IPCS, 1989).

Met betrekking tot het verband tussen blootstelling aan 2,3,7,8-TCDD en reproductie toxiciteit bij mensen zijn zowel positieve (verhoogd aantal spontane abortussen en aangeboren afwijkingen) als negatieve studies beschikbaar. In de positieve studies was altijd sprake van gemengde en niet goed gekwantificeerde blootstelling. De negatieve gegevens van Seveso zijn niet helemaal betrouwbaar, vanwege medisch ingrijpen bij zwangere vrouwen ten tijde van het ongeval. Vooralsnog is er echter onvoldoende bewijs om 2,3,7,8-TCDD als embryotoxisch of teratogeen bij de mens te beschouwen (EPA, 1985, IPCS, 1989, Skene et al., 1989).

Van de verschillende humane gegevensbestanden is die van Seveso de belangrijkste, alhoewel dit gaat om gegevens na kortdurende, voornamelijk dermale (en/of orale, via stof), blootstelling. Vanwege de extreme toxiciteit van de stof werd na de explosie in de ICMESA fabriek een uitgebreid medisch onderzoeks programma gestart. Tussen 1976 en 1985 werden bewoners van meer of minder verontreinigde zones medisch onderzocht. Het meest opvallend was de verhoogde incidentie van chlooracne bij blootgestelde personen, optredend 15 tot 20 dagen na blootstelling. Een tweetal andere effecten kon naderhand of niet worden bevestigd (verlaging van de snelheid van zenuwgeleiding) of niet worden beoordeeld vanwege het ontbreken van individuele gegevens (een toename van gehalten van "glucaric acid" in de urine duidend op een verhoogde microsomale enzymactiviteit) (IPCS, 1989). De mate van blootstelling van de Seveso bevolking is niet exact bekend. Wel zijn serum monsters, destijds genomen bij zowel blootgestelde als niet blootgestelde personen, bewaard gebleven. Recent zijn de 2,3,7,8-TCDD gehalten in een aantal van deze monsters gemeten en vergeleken met de medische geschiedenis van de patienten. Het betrof 10 personen uit de zgn. A-zone (het dichtst bij de fabriek) met ernstige chlooracne, 10 personen uit de A-zone zonder chlooracne en 10 personen uit een niet verontreinigde zone als controles. Bij alle blootgestelde personen werden verhoogde 2,3,7,8-TCDD gehalten in het serum gemeten. De serum gehalten van de personen uit de A-zone met ernstige chlooracne varieerden van 828 tot 56000 ng.kg⁻¹. Op een uitzondering na bestond deze groep uit kinderen. De serumgehalten van personen uit de A-zone zonder chlooracne varieerden van 1770 tot 10400 ng.kg⁻¹. Dit waren (op een na) allemaal volwassenen. Deze gegevens suggereren dat kinderen bij lagere serum gehalten chlooracne ontwikkelen dan volwassenen. De auteurs concludeerden dat chlooracne wel een indicator is van 2,3,7,8-TCDD blootstelling, maar dat die niet dosis-gerelateerd is. Leverfunctie stoornissen traden op bij zowel kinderen als volwassenen. Er was geen sprake van een dosis-respons relatie. Daarnaast werd ook een leverfunctie stoornis geconstateerd bij een van de controle personen (Mocarelli et al., 1991).

PCDF's

Met betrekking tot de effecten van PCDF's bij mensen zijn twee grootschalige voedselvergiftigings incidenten bekend in Japan (1968) en Taiwan (1979). De vergiftigingen werden respectievelijk "Yusho" en "Yu-cheng" genoemd (olie-ziekte) en werden veroorzaakt door het gebruik van met PCDF's, gechloreerde bifenylen (PCB's) en gechloreerde quarterfenylen (PCQ's) verontreinigde consumptie-olie gedurende enkele maanden. Het aantal ziekte gevallen was in totaal ongeveer 4000. De klinische symptomen waren deels gelijk aan die van PCDD-vergiftiging; chlooracne, abnormale huid pigmentatie en hypersecretie van "sebum" (huidsmeer) door de talgklieren. De gemiddelde dagelijkse blootstelling wordt geschat op 0.1 tot 0.2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht van 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDF's. Vanwege de gelijktijdige blootstelling aan PCB's en PCQ's is de rol van PCDF's op zich moeilijk te beoordelen, maar waarschijnlijk waren deze stoffen toch wel hoofdzakelijk verantwoordelijk voor de optredende effecten.

5.1.3 Genotoxiciteit

Het merendeel van de in vitro en in vivo genotoxiciteits studies met 2,3,7,8-TCDD wordt in de literatuur consistent als negatief beoordeeld. In een klein aantal studies wordt een twijfelachtige (zwak) positieve respons gerapporteerd. Dit betreft enkele genmutatie testen bij prokaryoten en eukaryoten, een "host mediated assay" met gistcellen en een test op chromosoom afwijkingen in beenmergcellen van ratten in vivo. Een deel van deze verspreide positieve resultaten wordt gevonden bij doseringen die duidelijk cytotoxisch zijn en waarbij de oplosbaarheid van 2,3,7,8-TCDD in water (maximaal 0.2 $\mu\text{g.l}^{-1}$) een probleem gaat vormen. Daarnaast bleek een deel van de resultaten niet reproduceerbaar. Er zijn geen aanwijzingen voor een directe interactie met DNA.

Studies naar chromosoomafwijkingen bij blootgestelde mensen zijn tegenstrijdig. In een studie onder werknemers blootgesteld aan o.a. 2,4,5-trichloorfenoxyethanol (verontreinigd met 2,3,7,8-TCDD) werd een toename in de frequentie van "chromatid-type" en "unstable" chromosoom aberraties in perifere lymphocyten gevonden. De blootstellingsniveaus van de individuele werknemers werden niet gegeven, hetgeen een interpretatie bemoeilijkt (Czeizel en Kiraly, 1976, geëvalueerd door EPA, 1985). Bij personen blootgesteld aan "Agent Orange" en bij individuen betrokken bij het Seveso ongeluk werden echter geen chromosoom afwijkingen geconstateerd. Een probleem bij al deze studies is dat er gelijktijdige blootstelling aan andere (mogelijke actieve stoffen) optrad en daarnaast het onvermogen om de mate van 2,3,7,8-TCDD blootstelling kwantitatief vast te stellen.

Op basis van deze resultaten wordt geconcludeerd dat er onvoldoende bewijs is om 2,3,7,8-TCDD als genotoxisch te beschouwen.

5.1.4 Carcinogeniciteit

Experimentele studies

Langdurende orale toediening van 2,3,7,8-TCDD aan muizen en ratten resulteerde in lever- en schildkliertumoren. Daarnaast werden bij ratten carcinomen van neus- en mondholte en longen gerapporteerd. Van de carcinogeniteits studies wordt die van Kociba et al. (1978) over het algemeen als "key"-study beschouwd (laagste dosis zonder effect en relevante blootstellingsroute).

In deze studie kregen groepen van ratten 0.001, 0.01 en 0.1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht 2,3,7,8-TCDD per dag via voedsel gedurende 2 jaar. In de hoogste dosis groep werd een statistisch significante toename gevonden van levercel carcinomen en plaveiselcel carcinomen van neus- en mondholte en longen alsmede verschillende toxische effecten (verhoogde sterfte, groeivertraging, klinisch-chemische en pathologische veranderingen in de lever, longen, bloedvaten en lymfoïde organen). In de 0.01-groep trad een significante toename van hepatocellulaire noduli op. De dosis zonder effect was 0.001 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht. De overige studies ondersteunen de bevindingen van Kociba et al. Er is derhalve voldoende bewijs voor carcinogeniteit van 2,3,7,8-TCDD in proefdieren (IARC, 1987b).

Buiten 2,3,7,8-TCDD is alleen een (1:2) mengsel van 1,2,3,6,7,8- en 1,2,3,7,8,9-HxCDD getest op carcinogeniteit. Groepen van muizen (m) en ratten (m/v) kregen gedurende 2 jaar doses van 0, 1:25, 2:5 of 5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per week en vrouwelijke muizen doses van 0, 2.5, 5, of 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per week toegediend via een maagsonde. Levertumoren en neoplastische noduli werden gevonden in zowel de behandelde als de controle groepen. Een significante toename in levercarcinomen en/of adenomen werd gevonden in de hoogste dosis groep van muizen (m/v) en ratten (v) en in de middelste en hoogste dosis groep bij vrouwelijke ratten. Lever toxiciteit trad op bij alle behandelde dieren (NTP, 1980a). Langdurende dermale toediening van hetzelfde mengsel resulteerde bij muizen en ratten niet in een verhoogde tumorincidentie (NTP, 1980b). Op basis van bovenstaande gegevens is er voldoende bewijs voor carcinogeniteit van het mengsel van 1,2,3,6,7,8- en 1,2,3,7,8,9-HxCDD in proefdieren.

Epidemiologische studies

In een aantal epidemiologische studies zijn verhoogde incidenties gerapporteerd van "soft-tissue" sarcomen en Hodgkin's lymfoma en non-Hodgkin's lymfoma onder groepen blootgesteld aan met 2,3,7,8-TCDD verontreinigde pesticiden zoals fenoxycarboxylaten en chloorfenolen. Hierbij moet worden opgemerkt dat verhoogde incidenties van "soft-tissue" sarcomen, neuskanker and non-Hodgkin's lymfoma ook zijn gevonden bij werknemers blootgesteld aan chloorfenoxycarboxylaten herbiciden zonder TCDD. In een aantal recentere studies onder beroepsmatig blootgestelde personen en groepen blootgesteld ten gevolge van een ongeval werd geen of geen overtuigend verband gevonden. Bij een deel van de bestudeerde cohorten (zoals de bevolking van Seveso) is de latentietijd (nog) te kort om een (eventuele) verhoogde kankerincidentie te vinden. In een studie met een 34-jaar follow-up periode van 247 werknemers van BASF, in 1953 blootgesteld ten gevolge van een ongeval, werd echter evenmin een overtuigend bewijs gevonden voor een verhoogde kankerincidentie (Zober et al., 1990). Fingerhut et al. voerden een retrospectieve cohort studie uit onder 5172 personen beroepsmatig blootgesteld aan met 2,3,7,8-TCDD verontreinigde pesticiden. In deze studie werd voor het gehele cohort geen verhoogd risico op een van de bovengenoemde kankers gevonden. Wel was de sterfte tgv alle kankers (gecombineerd) licht verhoogd. Daarnaast werd in een bepaald subcohort (met >1 jaar blootstelling en >20 jaar latentietijd) een significante verhoging van "soft-tissue" sarcomen gevonden (SMR = 922) alsmede een lichte significante verhoging van kanker van de luchtwegen (SMR = 142). De betekenis van de verhoogde sterfte ten gevolge van "soft-tissue" sarcomen is beperkt doordat het aantal gevallen

klein was en doordat dit type kanker moeilijk te klassificeren is. Ten aanzien van de licht verhoogde sterfte (ten gevolge van alle kankers en kankers van de luchtwegen) werd door de auteurs opgemerkt dat dit niet helemaal verklaard kon worden door de versturende variabele roken. Aan de andere kant was er geen sprake van een dosis respons relatie (Fingerhut et al., 1991). Over het algemeen wordt het evalueren van de resultaten bemoeilijkt door het ontbreken van actuele blootstellingsgegevens en het optreden van gemengde blootstelling. Op grond van deze resultaten wordt voornamelijk geconcludeerd dat er onvoldoende bewijs is voor carcinogeniteit van 2,3,7,8-TCDD bij mensen.

Een aantal epidemiologische studies is nog in gang en deze studies zullen in de toekomst verdere gegevens opleveren. Daarnaast is o.a. door de IARC een internationale registratie opgezet van personen beroepsmatig blootgesteld aan herbiciden (verontreinigd met 2,3,7,8-TCDD) ten einde de effecten van deze blootstelling te bestuderen. Voor deze registratie zijn verschillende cohorten van blootgestelde personen samengevoegd (totaal ongeveer 19000 personen) (Huff et al., 1991).

Initiatie/promotie studies

Uit initiatie/promotie studies blijkt dat 2,3,7,8-TCDD sterke promotor eigenschappen heeft in de lever van ratten, terwijl een initiërende werking niet werd aangetoond. In de huid van muizen werd van 2,3,7,8-TCDD geen promotor- of initiator werking gevonden.

5.1.5. Toxiciteits equivalentie factoren (TEF's)

2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's zijn aanzienlijk toxischer dan de niet lateraal gesubstitueerde congenen. Dit heeft ertoe geleid om de toxiciteit van PCDD en PCDF mengsels alleen te beoordelen op de aanwezigheid van 2,3,7,8-gesubstitueerde congenen. Behalve van 2,3,7,8-TCDD zijn de toxicologische gegevens van deze PCDD's en PCDF's zeer beperkt. Daarom werd door Grant in 1977 op basis van toen beschikbare toxicologische gegevens weegfactoren (TEF) toegekend aan de verschillende verbindingen. TEF zouden de resultante moeten vormen van een "overall" vergelijking van de toxiciteit van de verschillende verbindingen ten opzicht van de meest toxische congener, 2,3,7,8-TCDD.

Door de concentratie van de afzonderlijke verbindingen te vermenigvuldigen met de bijbehorende weegfactoren en de verkregen uitkomsten bij elkaar op te tellen wordt de toxiciteit van het mengsel berekend als een vergelijkbare hoeveelheid 2,3,7,8-TCDD. Alhoewel het van oorsprong door Grant opgestelde concept in de loop der tijd is aangepast, werden de uitgangspunten ervan steeds meer ondersteund. Deze uitgangspunten waren ten eerste dat alle 2,3,7,8-gesubstitueerde congenen een overeenkomstig werkingsmechanisme hebben, en ten tweede dat mengsels van 2,3,7,8-gesubstitueerde congenen een additieve toxiciteit vertonen.

Veel instanties hebben vervolgens hun eigen TEF-systeem ontwikkeld. De weegfactoren zijn een resultante van de beoordeling van in vivo en in vitro dierexperimenteel onderzoek. Door verschillen in de beoordeling van deze studies vertonen de diverse TEF-systemen onderlinge verschillen. Voorbeelden daarvan zijn opgenomen in tabel 1.4. Dit heeft geleid tot een verwarrende situatie waarbij allerlei berekeningen onderling niet meer vergelijkbaar zijn vanwege afwijkende TEF's. In dit document is het voorstel, dat werd opgesteld in het kader van een afspraak tussen Nederland en de NATO-CCMS (NATO-CCMS, 1988a, 1988b, Van Zorge et al., 1989),

overgenomen. In bijlage 1 is een overzicht gegeven van de vergelijkende activiteiten van 2,3,7,8-congeneren ten opzichte van de "standaard" 2,3,7,8-TCDD. Op basis van deze gegevens zijn de in tabel 5.1 (zie ook tabel 1.4) gepresenteerde I-TEF's tot stand gekomen. De parameters die hierbij meegenomen werden zijn o.a. acute toxiciteit (LD50-waarden), (sub) chronische toxiciteit, carcinogene en teratogene werking en de activiteit in in vitro testsystemen. Bij het opstellen van de TEF's is door de werkgroep ervan uitgegaan dat 1) chronische gegevens gaan boven subchronische en deze boven acute, 2) zoogdiergegevens belangrijker zijn dan gegevens van andere dieren en 3) in vivo studies zwaarder wegen dan in vitro studies.

Voor verdere overwegingen met betrekking tot het vaststellen van de verschillende factoren wordt verwezen naar de publicatie van Van Zorge et al. (1989).

Het TEF concept moet gezien worden als een pragmatische benadering. Het biedt de mogelijkheid om, ondanks de geringe hoeveelheid aan toxicologische informatie die beschikbaar is voor de 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's, de toxiciteit van PCDD en PCDF mengsels te schatten. De voorgestelde TEF-factoren kunnen in de toekomst verder aangepast worden als meer toxicologische gegevens beschikbaar komen. Verder is het mogelijk dat het huidige concept, dat uitgaat van additiviteit, in de toekomst minder bruikbaar blijkt te zijn. Als blijkt dat synergisme en antagonisme van belang zijn bij blootstelling aan mengsels van PCDD's en PCDF's, dan is een aanzienlijk ingewikkelder TEF model nodig (Van Zorge et al., 1989).

Tabel 5.1. Overzicht van TEF-factoren (Internationale TEF's of I-TEF's), zoals opgesteld in het kader van afspraken tussen Nederland en de NATO-CCMS.

2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.001	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.001
Overige PCDD's	0	Overige PCDF's	0

De nu volgende paragrafen 5.2 t/m 5.4 zijn een samenvatting van een ten behoeve van dit basisdocument geschreven achtergrondrapport over de mogelijke ecotoxicologische effecten van dioxinen en over de effecten van deze stoffen op landbouwhuisdieren (Okkerman et al., 1992). In deze paragrafen wordt slechts een beperkt aantal referenties vermeld; via deze vermeldingen kunnen belangrijke gegevens worden teruggevonden in het achtergrondrapport en in de aan dit hoofdstuk toegevoegde bijlagen 2a-c met basisgegevens met betrekking tot de aquatische ecotoxiciteit. Voor de overige referenties wordt verwezen naar het achtergrondrapport.

5.2 Ecotoxiciteit - aquatische organismen

5.2.1 Accumulatie

De (potentiële) mate van accumulatie van een stof wordt meestal weergegeven als een bioconcentratiefactor (BCF). De BCF kan worden berekend uit de verhouding tussen de concentratie in het organisme en de concentratie in het medium waarin het organisme wordt blootgesteld, als volgt: $BCF = C_{\text{organisme}} : C_{\text{medium}}$. Deze methode leidt echter tot een onderschatting van de BCF, indien er nog geen evenwichtssituatie is bereikt. De BCF kan ook worden berekend uit de verhouding tussen de opnamesnelheidsconstante (k_1) en de eliminatiesnelheidsconstante (k_2), als volgt: $BCF = k_1 : k_2$. In dit laatste geval is er automatisch sprake van een "evenwichts" BCF. Bij aquatische organismen wordt de concentratie in het organisme meestal gerelateerd aan de concentratie in water en soms, bij bentische organismen (organismen levend op of in de waterbodem), aan de concentratie in de waterbodem. De in het onderstaande vermelde BCF-waarden zijn, tenzij anders aangegeven, gerelateerd aan de concentratie in water. Alle in het onderstaande aangegeven BCF-waarden (ook de als "BCF_b" aangegeven waarden die zijn gerelateerd aan het gehalte in de waterbodem) zijn, voor zover bekend, gebaseerd op het versgewicht van de organismen, waarbij het gehele organisme is geanalyseerd ("whole body" BCF).

De gegevens over de accumulatie van dioxinen (PCDD's en PCDF's) in aquatische organismen berusten voornamelijk op experimenten met zoetwatervissen. Met mariene organismen is slechts één bioaccumulatiestudie uitgevoerd, in een water-sediment systeem (zie aldaar).

Opnameroutes

Uit enkele experimenten met vissen blijkt dat verschillende media (water, sediment, voedsel) een rol kunnen spelen bij de opname van dioxinen. Gezien de beperktheid van de gegevens, de verschillen in getoetste congenen en/of de verschillen in proefopzet kunnen hieruit geen eenduidige conclusies worden getrokken ten aanzien van specifieke congenen. Zo werd in één van de twee toetsen met guppies (*Poecilia reticulata*) geen significante accumulatie van OCDD gevonden bij blootstelling via het water, terwijl dit in de andere toets wel het geval was. Gezien de sterke mate van adsorptie van dioxinen aan organisch materiaal en bodemdeeltjes zal de "directe" opname vanuit de waterfase worden geremd door de aanwezigheid van zwevend slib; daarentegen zal de "indirecte" (orale) opname, onder meer uit voedsel, dan toenemen.

Blootstelling in water (BCF-waarden)

Accumulatiestudies met vissen hebben geresulteerd in evenwichts BCF-waarden (berekend uit k_1 en k_2) van circa 100 tot 86000 voor uiteenlopende dioxinen; deze gegevens zijn voornamelijk gebaseerd op studies met PCDD's. Verreweg de hoogste evenwichts BCF-waarden, 7900 tot 86000 werden gevonden voor 2,3,7,8-TCDD; voor deze stof wordt een waarde van circa 40000, gebaseerd op de studie van Mehrle et al. (1988), het meest betrouwbaar geacht vanwege de gebruikte toetsomstandigheden. Uit twee van de studies met vissen, waarin het "2,3,7,8-TCDD" gehalte werd bepaald met verschillende analysemethoden (scintillatietelling van ^{14}C of ^3H na oxidatieve destructie van de vissen resp. GC-MS analyse van 2,3,7,8-TCDD na extractie van 2,3,7,8-TCDD) blijkt dat verreweg het grootste gedeelte van het in vis gemeten "2,3,7,8-TCDD" gehalte" bestond uit ongemetaboliseerd 2,3,7,8-TCDD. Voor de overige onderzochte dioxinen liggen de evenwichts BCF-waarden meestal tussen 500 en 2500 à 5000. Deze waarden zijn meestal aanzienlijk lager dan de op basis van de (log) Kow berekende evenwichts BCF-waarden, zelfs voor 2,3,7,8-TCDD. Bijvoorbeeld, voor 2,3,7,8-TCDD zijn in EPA (1984) evenwichts BCF-waarden berekend van 3000-68000 (5 van de 6 waarden: circa 30000 of hoger) uitgaande van een gemeten log Kow van 6.15 en van 7000-330000 (5 van de 6 waarden: circa 100000 of hoger) uitgaande van een geschatte log Kow van 6.8. Hierbij is uitgegaan van door verschillende auteurs opgestelde relaties tussen (log) BCF en (log) Kow, bijvoorbeeld $\text{BCF} = 0.048 \cdot \text{Kow}$. Voor 2,3,7,8-TCDD en 2,3,7,8-TCDF zijn in accumulatiestudies met vissen ook BCF-waarden berekend uit $C_{\text{organisme}}$ en C_{water} ; deze waarden zijn 5800-28700 voor 2,3,7,8-TCDD en 2450-6050 voor 2,3,7,8-TCDF. Wanneer de experimenteel bepaalde BCF-waarden voor dioxinen worden vergeleken met die voor PCB's (polychloorbifenylen) met vergelijkbare (log) Kow-waarden, dan zijn die voor dioxinen, uitgezonderd 2,3,7,8-TCDD, beduidend lager dan die voor PCB's. Bovenstaande gegevens wijzen erop dat de voor lipofiele verbindingen gebruikte berekeningsmethoden van BCF-waarden (op basis van de relatie tussen BCF en Kow) een overschatting geven van de accumulatie van dioxinen in aquatische organismen.

In een 'multiple species' experiment werden voor 2,3,7,8-TCDD BCF-waarden berekend (uit $C_{\text{organisme}}$ en C_{water}) van 1800-7100 in watervlooien en van 740-3700 in slakken. Bij blootstelling van vissen via het water werden voor dioxinen eliminatie-halfwaardetijden gevonden variërend van 1 tot 58 dagen. De eliminatie van 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD en 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD verliep het traagst (halfwaardetijden meestal 15 à 20 dagen). Voor de overige onderzochte dioxinen (waaronder zowel lager gechloreerde als ook OCDD en OCDF) werden halfwaardetijden tussen 0.5 en 9 dagen gevonden.

Opgemerkt wordt dat zowel de hier genoemde BCF-waarden als de halfwaardetijden gebaseerd zijn op diverse toetsen met uiteenlopende omstandigheden zoals blootstellingsduur en -concentraties, hetgeen geleid kan hebben tot verschillen die niet reëel zijn.

Blootstelling in water-sediment systemen

In een experiment waarin de karper *Cyprinus carpio* gedurende 8 weken werd blootgesteld aan dioxinen via verontreinigd sediment, werd vooral accumulatie van 2,3,7,8-gesubstitueerde congeneren gevonden. De overige congeneren werden wel in het sediment, maar niet in de vis aangetroffen (detectielimiet: 1 ng.kg^{-1} natgewicht). BCF_b -waarden varieerden van 0.001 tot 0.1

voor congeneren met minimaal 6 chlooratomen (in het sediment aanwezig in de hoogste concentraties) en van 0.1-1.9 voor congeneren met 4 of 5 chlooratomen (in het sediment aanwezig in de laagste concentraties). In een ander experiment werd gevonden dat de accumulatie van 2,3,7,8-TCDD in zoetwatervis afnam met toenemend organisch koolstofgehalte van het sediment. Een bioaccumulatiestudie met mariene wormen, mosselen en garnalen resulteerde in BCF_b-waarden < 1 voor 2,3,7,8-TCDD (gehalte in sediment: 655 ng.kg⁻¹) en 2,3,7,8-TCDF (gehalte in sediment: 335 ng.kg⁻¹). In de mosselen was na 7 weken de evenwichtssituatie bereikt, terwijl dit in de wormen nog niet het geval was na 15 weken blootstelling. De eliminatie van deze stoffen verliep bij de wormen langzaam, terwijl bij de mosselen een zeer snelle eliminatie werd gevonden.

Blootstelling via voeder

In experimenten waarin vissen werden blootgesteld aan dioxinen in voeder (eenmalige of herhaalde blootstelling) werd voor de onderzochte congeneren een opname-efficiëntie¹ berekend van 2%-53%. Ter vergelijking, voor PCB's werd een opname-efficiëntie van circa 70% gerapporteerd. Voor 2,3,7,8-TCDD werd, op basis van een vergelijking van de gehalten in vis en voeder, een opname-efficiëntie geschat van 42% en 51%. De in deze experimenten bepaalde eliminatie-halfwaardetijden varieerden van 2 tot 105 dagen. De in de voederexperimenten met vissen bepaalde halfwaardetijden zijn minimaal een factor 2 hoger dan de overeenkomstige halfwaardetijden bepaald in studies waarin vissen werden blootgesteld via het water. Bijvoorbeeld, de in een voederexperiment met de regenboogforel *Salmo gairdneri* bepaalde halfwaardetijd van 105 dagen voor 2,3,7,8-TCDD is een factor 2-7 hoger dan de halfwaardetijden van 15-58 dagen bepaald in studies waarin *S. gairdneri* werd blootgesteld aan 2,3,7,8-TCDD via het water. Vooral voor 2,3,7,8-TCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF en (in mindere mate) 1,2,3,4,7,8-HxCDD werd een relatief hoge opname-efficiëntie gevonden in combinatie met een relatief lange halfwaardetijd. Voor OCDD en OCDF werd een relatief lage opname-efficiëntie gevonden in combinatie met een relatief korte halfwaardetijd.

Verdeling en metabolisme in organismen

In vissen worden de hoogste gehalten aan dioxinen vooral gevonden in lever, gal en vetweefsel. De gehalten in spierweefsel zijn aanzienlijk lager, maar gezien de grote massa hiervan bevat dit weefsel absoluut de grootste hoeveelheden. Deze gegevens zijn vooral gebaseerd op gegevens met betrekking tot 2,3,7,8-TCDD.

In studies met vissen is metabolisme van bepaalde dioxinen aangetoond. Injectie van 2,3,7,8-TCDD in vissen resulteerde in de vorming van enkele metabolieten, waaronder een glucuronide-conjugaat. Injectie van 1,2,3,7-TCDD en 1,2,3,4,7-PeCDD resulteerde in de vorming van niet-extraheerbare residuen, terwijl 1,2,3,4,7,8-HxCDD en 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD nauwelijks werden omgezet. In een studie waarin vissen werden blootgesteld aan een vliegaseextract in water werd in afwezigheid van piperonylbutoxide (PBO, een remmer van de monooxygenase activiteit) alleen accumulatie van lateraal-gesubstitueerde dioxinen gevonden, terwijl in aanwezigheid van PBO ook

¹ Opname-efficiëntie: $C_{vis} \cdot k_2 (1 - e^{-k_2 t}) / (f \cdot C_{voedsel})$

f: voedselopname snelheid; k_2 : eliminatie snelheidsconstante

accumulatie van niet lateraal-gesubstitueerde dioxinen werd gevonden. Deze laatste studie wijst op metabolisme van laatstgenoemde dioxinen.

Conclusies accumulatie

De meeste gegevens hebben betrekking op de accumulatie van PCDD's in zoetwatervissen. Opname van dioxinen kan plaatsvinden uit verschillende media (water, sediment, voeding). Accumulatiestudies met vissen hebben geresulteerd in evenwichts BCF-waarden (berekend uit de opname en eliminatiesnelheidsconstante) van circa 100 tot 86000 voor uiteenlopende dioxinen. Verreweg de hoogste evenwichts BCF-waarden werden bepaald voor 2,3,7,8-TCDD; voor deze stof wordt een waarde van 40000 het meest betrouwbaar geacht. Voor de overige onderzochte stoffen liggen de evenwichts BCF-waarden meestal tussen 500 en 2500 à 5000. Voor 2,3,7,8-TCDD zijn in accumulatiestudies ook enkele BCF-waarden berekend uit $C_{\text{organisme}}$ en C_{water} , resulterend in de volgende waarden: 740-3700 in slakken, 1800-7100 in watervlooien en 5800-28700 in vissen; voor 2,3,7,8-TCDF werden op dezelfde wijze BCF-waarden berekend van 2450-6050, in vissen. Uit bovengenoemde BCF-waarden blijkt dat dioxinen in aanzienlijke tot sterke mate kunnen worden geaccumuleerd (geconcentreerd) vanuit de waterfase. Echter, de experimenteel bepaalde evenwichts BCF-waarden zijn meestal veel lager dan de op basis van de (log) Kow berekende waarden en ook lager (met uitzondering van de waarden voor 2,3,7,8-TCDD), dan die voor PCB's met overeenkomstige (log) Kow. Voor diverse dioxinen zijn in sediment-water systemen met verontreinigd sediment ook BCF_b -waarden ($C_{\text{organisme}}$ gedeeld door $C_{\text{waterbodem}}$) bepaald; deze waarden zijn meestal <1 (invertebraten; vissen). Ongeacht de blootstellingsroute wordt de sterkste mate van accumulatie gevonden voor bepaalde congenen met 4 tot 6 chlooratomen. De mate waarin congenen uit deze groep worden geaccumuleerd is (onder meer) afhankelijk van de positie van de chlooratomen. Bij blootstelling van vissen via het voeder zijn langere halfwaardetijden gevonden dan bij blootstelling via het water, hetgeen aangeeft dat de laatste blootstellingsroute een belangrijke bijdrage zou kunnen leveren aan de accumulatie. Met name voor 2,3,7,8-TCDD en 2,3,4,7,8-PeCDD werd in voederexperimenten een relatief hoge opname-efficiëntie gevonden in combinatie met een relatief lange halfwaardetijd.

5.2.2 Toxiciteit

Toxiciteit gerelateerd aan de externe concentratie

I. Blootstelling in water

Alle gegevens in dit onderdeel zijn gebaseerd op "enkelsoorts-toetsen" ("single species tests") met zoetwaterorganismen. Deze toetsen zijn samengevat in de Bijlagen 2a-c van dit hoofdstuk. Verreweg de meeste toetsen zijn uitgevoerd met vroege levensstadia van vissen (zgn. ELS-toetsen: "early-life stage test" of "embryo-larval test"). Omdat de blootstellingsduur in de meeste toetsen met vissen relatief kort was (4-28 dagen) ten opzichte van de generatietijd van deze organismen, is in deze bijlagen geen onderscheid gemaakt tussen kortdurige blootstelling (acute toxiciteit) en langdurige blootstelling (chronische toxiciteit). Hierbij wordt opgemerkt dat de blootstellingsperiode in de meeste studies werd gevolgd door een purificatieperiode in schoon water, zodat ook vertraagd optredende effecten (karakteristiek voor dioxinen) werden meegenomen bij de beoordeling van de toxiciteit. De afgeleide NOEC-, NOLC- en LC50-waarden geven dus wellicht

toch een redelijk betrouwbaar beeld van de chronische toxiciteit. Hierbij wordt wel opgemerkt dat er in deze toetsen waarschijnlijk nog geen sprake was van het bereiken van de maximale concentratie in de vissen (nog geen evenwichtssituatie).

2,3,7,8-TCDD (bijlage 2a)

In een aantal van de toetsen met vissen werd de proef na beëindiging van de feitelijke blootstellingperiode nog gedurende een bepaalde tijd voortgezet, teneinde "naijl-effecten" te bestuderen. Uit deze toetsen, bijvoorbeeld de zeer uitgebreide toetsen van Helder (1980, 1981) en van Mehrle et al. (1988), blijkt duidelijk het vertraagd optreden van sterfte, d.w.z. dat sterfte vaak pas optreedt nadat de feitelijke blootstelling al lang (weken) is beëindigd. Dit "naijl-effect" wordt vooral gevonden bij blootstelling aan relatief lage concentraties. Blootstelling aan 2,3,7,8-TCDD resulteert bij jonge vislarven ("yolk sac fry") in een aantal specifieke pathologische afwijkingen, waarvan met name ernstige vormen van bloeding (hemorrhagie) en vochtophoping (pericardiaal oedeem) in sterke mate gecorreleerd zijn met sterfte. Bij blootstelling vanaf het embryonale stadium kunnen deze effecten al voor of tijdens het uitkomen van de eieren tot sterfte leiden, maar bij blootstelling aan relatief lage concentraties wordt de meeste sterfte gevonden bij "yolk sac fry", vermoedelijk doordat tijdens de absorptie van de dooierzak een relatief grote hoeveelheid 2,3,7,8-TCDD (hoge Kow) wordt opgenomen. Naast de reeds genoemde effecten worden ook morfologische (structurele) afwijkingen zoals een verlengde onderkaak of mopsneuzen gevonden, en een veelal tijdelijke groeivertraging. Wanneer de blootstelling al in het embryonale stadium is begonnen, dan hangt het laatstgenoemde effect zeer waarschijnlijk samen met een effect op de embryonale ontwikkeling, dat resulteert in kleinere larven.

Toetsen met visembryo's en/of jonge vissen hebben geresulteerd in 14/21-dagen LC50-waarden van 1.7 tot 13 ng.l⁻¹. De laagste LC50, 0.046 ng.l⁻¹, gebaseerd op gemeten concentraties, werd gevonden in een doorstroomtoets met de regenboogforel *Salmo gairdneri* (Mehrle et al., 1988), bij een proefduur van 56 dagen (28 dagen blootstelling, gevolgd door 28 dagen in schoon water). De meeste NOEC- en NOLC-waarden voor vissen zijn circa 1 ng.l⁻¹. Echter, in een aantal toetsen werden bij een concentratie variërend van 0.038 ng.l⁻¹ (*S. gairdneri*, Mehrle et al., 1988) tot 0.1 ng.l⁻¹ (diverse studies) nog effecten gevonden, waaronder morfologische en pathologische afwijkingen, sterfte en groeivertraging. De NOEC- en NOLC-waarden voor invertebraten variëren van (minimaal) 10 tot circa 1000 ng.l⁻¹. Op basis hiervan wordt, ondanks de beperkte hoeveelheid gegevens voor laatstgenoemde groep, geconcludeerd dat invertebraten veel ongevoeliger voor 2,3,7,8-TCDD zijn dan vissen.

Overige PCDD's (bijlage 2b) en PCDF's (bijlage 2c)

Met betrekking tot de overige dioxinen zijn veel minder gegevens beschikbaar, "alle" afkomstig uit toetsen met vissen. In de vergelijkende studie van Wisk en Cooper (1990a) waarin naast de toxiciteit van 2,3,7,8-TCDD ook die van een aantal andere PCDD's en van 2,3,7,8-TCDF werd onderzocht, werden met betrekking tot de belangrijkste effecten (ernstige pathologische afwijkingen en sterfte) NOEC-waarden gevonden variërend van 2 ng.l⁻¹ voor 2,3,7,8-TCDF, tot 10 tot (minimaal) 50000 voor de PCDD's; de NOEC voor 2,3,7,8-TCDF was identiek aan die voor 2,3,7,8-TCDD. In deze studie werden steeds dezelfde effecten gevonden, ongeacht de onderzochte congener; alleen de concentratie waarbij de effecten optraden, was verschillend. In de studie van Mehrle et al. (1988) werd voor 2,3,7,8-TCDF een minimaal 10-maal lagere toxiciteit

gevonden dan voor 2,3,7,8-TCDD. In de studie van Wisk en Cooper (1990a) was de blootstellingsduur wellicht te kort voor het aantonen van een reëel verschil in toxiciteit tussen 2,3,7,8-TCDD en 2,3,7,8-TCDF.

Combinatietoxiciteit

In toetsen met jonge larven van de regenboogforel *S. gairdneri* werd de combinatietoxiciteit van PCDD's, PCDF's en PCB's onderzocht. Na het bepalen van de toxiciteits equivalentie factor (TEF²) voor de afzonderlijke stoffen (zie ook bijlagen 2a-c, Bol et al., 1989) werden toetsen uitgevoerd met (meestal binaire) mengsels, waarbij de TEF-waarde van de mengsels theoretisch gelijk was aan 1. Toetsen met diverse mengsels van 2,3,7,8-gesubstitueerde dioxinen resulteerden in TEF-waarden van 0.96-1.08, wijzend op een additieve werking. Toetsen met binaire mengsels van 2,3,7,8-TCDD met 1,3,6,8-TCDF, 3,4,3',4'-TCB of 2,4,5,2',4',5'-HxCB, en met binaire mengsels van 2,3,4,7,8-PeCDF en 3,4,3',4'-TCB resulteerden in TEF-waarden van 1.30-1.77, volgens Bol et al. (1989) duidelijk wijzend op synergisme. Hierbij wordt opgemerkt dat het verschil tussen de TEF-waarden van de diverse mengsels klein was, kleiner dan een faktor 2, zodat een additieve werking het meest aannemelijk lijkt.

Conclusies toxiciteit

Uit de beschikbare gegevens blijkt duidelijk dat 2,3,7,8-TCDD de meest toxische congeneer is, gevolgd door andere 2,3,7,8-gesubstitueerde congenen, met name tetra- en penta-PCDD's en PCDF's. Dit is in overeenstemming met de gegevens over accumulatie in aquatische organismen, en met de toxiciteitsgegevens voor zoogdieren (proefdierstudies). In een aantal toetsen met vissen werden bij 2,3,7,8-TCDD concentraties variërend van 0.038 tot 0.1 ng.l⁻¹ nog effecten gevonden, waaronder sterfte, morfologische en pathologische afwijkingen, en groeivertraging. Blootstelling van vissen aan andere dioxinen resulteerde in dezelfde effecten; alleen de concentratie waarbij deze effecten optraden was verschillend. Toetsen met mengsels van 2,3,7,8-gesubstitueerde dioxinen wijzen op een additieve werking.

Toxiciteit gerelateerd aan de externe concentratie

II. Blootstelling in sediment-water systemen

De toxiciteit van 2,3,7,8-TCDD werd onderzocht in recirculerende aquatische model ecosystemen met sediment (38% zand, 49% silt, 12% klei, 1.5% organisch materiaal). Testorganismen waren algen (*Oedogonium cardiacum*), watervlooien (*Daphia sp.*), slakken (*Helisoma sp.*) en, in een met een scherm afgescheiden deel, vissen (*Gambusia affinis*). In totaal werden 3 behandelde systemen en 3 controles gebruikt. In alle 3 de behandelde systemen werd een benzeenoplossing van ¹⁴C-2,3,7,8-TCDD toegevoegd aan het sediment, waarna het sediment werd gedroogd; er werd slechts één concentratie getoetst. Het 2,3,7,8-TCDD gehalte in het behandelde sediment nam langzaam af van 118000 ng.kg⁻¹ op dag 30 tot 97000 op dag 180; de concentraties in water varieerden van 2.4 tot 4.2 ng.l⁻¹. Tweemaal werden vissen in de behandelde systemen gebracht; beide keren stierven alle vissen binnen 15 dagen. Gedurende 32 weken werden geen nadelige effecten gevonden bij de overige testorganismen (parameters: voedelopname, groei en/of reproductie).

² TEF: toxiciteitsequivalentiefactor t.o.v. 2,3,7,8-TCDD, de meest toxische congeneer (TEF=1).

Hoe lager de TEF, des te lager de toxiciteit.

In een andere studie werd de karper *C. carpio* gedurende 12 weken blootgesteld via met diverse dioxinen verontreinigd sediment (gehalten variërend van niet-meetbaar voor 2,3,7,8-TCDD tot 4600 ng.kg⁻¹ voor 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF). Na 6 weken blootstelling werd een maximale inductie van de cytochroom P-450 en EROD activiteit gevonden, duidelijk gecorreleerd met het PCDF- en PCDD-gehalte in de lever. Hierbij is geen onderscheid gemaakt tussen de verschillende congenen.

Toxiciteit gerelateerd aan de interne concentratie (i.c. dosis)

I. Orale blootstelling / blootstelling via het voeder

In een voederexperiment werden regenboogforellen (*S. gairdneri*) gedurende 13 weken blootgesteld aan 500 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ voer, waarna gedurende een zelfde periode een TCDD-vrij voeder werd gegeven. Het maximaal gevonden gehalte was 12 ng per vis, overeenkomend met een interne dosis van 250 ng.kg⁻¹ lichaamsgewicht. Gedurende de hele periode werden geen effecten op de groei gevonden, noch necrose.

De karper *C. carpio* kreeg gedurende 7 dagen oraal PCDF's toegediend opgelost in gel, olie of sediment. De vissen werden behandeld met 2,3,4,7,8-PeCDF en 1,2,3,6,7,8-HxCDF (resp. 1800 en 1000 ng.kg⁻¹ lichaamsgewicht) of 2,3,4,7,8-PeCDF en 1,2,3,6,7,8-HxCDF (resp. 1900 en 2750 ng.kg⁻¹ lichaamsgewicht) (in totaal 6 behandelingsgroepen). De orale toedieningen van PCDF's resulteerden na 2 weken in toename van enzym activiteit en relatief levergewicht, vooral bij oplossingen met gel of olie en in mindere mate bij verontreinigd sediment.

Toxiciteit gerelateerd aan de interne concentratie (i.c. dosis)

II. Blootstelling via injectie

In een aantal studies, met name met vissen, is de toxiciteit van 2,3,7,8-TCDD na een eenmalige toediening via injectie bestudeerd. Voor verschillende zoetwatervissoorten werden LD50-waarden van 3000 tot 16000 ng.kg⁻¹ lichaamsgewicht gevonden, berekend 12 weken na toediening. De interne dosis waarbij geen sterfte meer optrad, lag rond de 1000 ng.kg⁻¹ lichaamsgewicht. Bij een dosis van circa 500 ng.kg⁻¹ lichaamsgewicht werden (eveneens 12 weken na toediening) nog wel effecten in de lever gevonden, namelijk histopathologische afwijkingen en enzyminductie (EROD activiteit). Bij larven en adulten van de Mexicaanse brulkikker werden bij interne doseringen tot 1000000 ng.kg⁻¹ (1 mg.kg⁻¹) lichaamsgewicht geen effecten van 2,3,7,8-TCDD op de larvale ontwikkeling (metamorfose) en de overleving waargenomen, noch morfologische of histologische afwijkingen.

In een experiment met de mariene vissoort *Stenotomus chrysops* resulteerde injectie van 2,3,7,8-TCDF in enzyminductie (cytochroom P-450E en EROD), bij een interne dosis van 3100 ng.kg⁻¹ lichaamsgewicht.

5.3 Ecotoxiciteit - terrestrische organismen

De gegevens over terrestrische organismen zijn beperkt, zowel met betrekking tot accumulatie als toxiciteit. De beschikbare informatie omvat een aantal veldstudies die vaak moeilijk interpreteerbaar

zijn, onder meer vanwege de onduidelijke blootstelling (grote spreiding in gerapporteerde gehalten in grond en/of voedsel).

5.3.1 Accumulatie

In het onderstaande is, indien mogelijk, de mate van accumulatie weergegeven als de concentratiefactor ($CF = C_{\text{organisme}} \text{ gedeeld door } C_{\text{bodern}}$). De term concentratiefactor (CF) is hier gebruikt om het onderscheid aan te geven met de accumulatie vanuit het water, waarvoor in paragraaf 5.2 de term bioconcentratiefactor (BCF) is gebruikt. Beide termen hebben dus dezelfde betekenis; alleen het medium waaraan de BCF en de CF zijn gerelateerd, verschilt.

Planten

Zeer beperkte gegevens met betrekking tot 2,3,7,8-TCDD wijzen op een geringe opname vanuit de bodem en op een geringe mate van transport (translocatie) vanuit de wortel naar de bovengrondse delen. Zo werd in potproeven met mais en bonen geen toename van het 2,3,7,8-TCDD gehalte in de bovengrondse delen gevonden bij gehalten in de grond van 1 tot 750 ng.kg⁻¹. In een ander experiment werd in de bovengrondse delen van landbouwgewassen (soyaboon, haver) 0.15% van de aan de bodem toegevoegde hoeveelheid 2,3,7,8-TCDD teruggevonden, maar bij de oogst werd geen 2,3,7,8-TCDD in het graan of in de bonen aangetoond. Enkele experimenten met 2,3,7,8-TCDD wijzen ook op adsorptie aan bovengrondse delen, bij verdamping vanuit de bodem of bij depositie vanuit de lucht. De belangrijke bijdrage van depositie aan het gehalte dat "in" de bovengrondse delen wordt gevonden, wordt geïllustreerd door het feit dat in bovengrondse gewassen hogere gehalten worden gevonden dan in ondergrondse gewassen, en door het voorkomen van relatief hoge gehalten in grootbladige gewassen. Een geringe mate van opname en translocatie van 2,3,7,8-TCDD, en andere dioxinen, wordt ook verwacht op basis van de fysisch-chemische eigenschappen van deze stoffen, zoals de hoge (log) K_{ow}.

Op verschillende lokaties in Groot-Brittannië werden achtergrondgehalten van dioxinen in de bovengrondse delen van de vegetatie bepaald. Voor TCDD's, PeCDD's, HxCDD's, HpCDD's en OCDD werd een gemiddeld gehalte gevonden van resp. 7.7, 6.2, 6.2, 8.8, en 16.1 ng.kg⁻¹ drooggewicht. De groep TCDD's bestond voornamelijk uit 1,3,6,8- en 1,3,7,9-TCDD; het maximale 2,3,7,8-TCDD gehalte in de vegetatie werd geschat op <0.1 ng.kg⁻¹ drooggewicht. Voor TCDF's, PeCDF's, HxCDF's, HpCDF's en OCDF was het gemiddelde gehalte resp. 11, 6.6, 4.0, 2.7 en 1.4 ng.kg⁻¹ drooggewicht. Er werd geen correlatie gevonden tussen de concentraties van de verschillende congenen, noch een geografische trend.

Bodemdieren

In een langdurige laboratoriumstudie met de regenworm *Allolobophora caliginosa* werden bij blootstelling aan niet-lethale 2,3,7,8-TCDD gehalten van 0.05*10⁶, 0.5*10⁶, 1.5*10⁶ en 5*10⁶ ng.kg⁻¹ (0.05-5 mg.kg⁻¹) grond CF-waarden gerapporteerd van resp. 4-9, 0.6-1.1, 0.4-0.9 en 0.15-0.44, afhankelijk van de blootstellingsduur. De hoogste CF per blootstellingsgroep werd gevonden na 7 of 20 dagen; daarna was de CF lager. Uitgaande van de nominale gehalten in de grond en de bijbehorende CF-waarden varieerden de gehalten in levende wormen van 0.2-0.45

mg.kg⁻¹ versgewicht bij de laagste concentratie tot 0.75-2.2 mg.kg⁻¹ versgewicht bij de hoogste niet-lethale concentratie. In dode wormen, blootgesteld aan een lethale concentratie van 10 mg 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ grond werden gehalten gevonden van 1.8-3 mg.kg⁻¹ versgewicht. Uit deze studie blijkt dat de CF afneemt met toenemende blootstellingsconcentratie. De studie werd uitgevoerd in een zandig leem met 5% organisch materiaal (OM) en een pH van 6.7. Het 2,3,7,8-TCDD gehalte in wormen en grond werd bepaald met gaschromatografie (GC). Uit aanvullende toetsen waarin de regenwormen *A. caliginosa* en *Lumbricus rubellus* werden blootgesteld aan met 2,3,7,8-TCDD behandeld filterpapier blijkt dat deze stof nauwelijks door de huid van deze dieren wordt opgenomen (Reinecke en Nash, 1984). In een laboratoriumstudie naar de verdeling van bestrijdingsmiddelen in experimentele micro-ecosystemen ('microagroecosystem chambers') werden ook 2,3,7,8-TCDD gehalten in regenwormen en grond bepaald. Op basis van de gerapporteerde gegevens zijn CF-waarden berekend van 1 en 0.8. Hierbij is uitgegaan van het gehalte ongemetaboliseerd 2,3,7,8-TCDD in de wormen (0.4 resp. 0.7 ng.kg⁻¹ versgewicht, bepaald met GC) en het gemiddelde gehalte in de bovenste 13 cm van de grond (0.4 resp. 0.9 ng.kg⁻¹). De in de micro-ecosystemen gebruikte grond bevatte 5% OM en had een pH van 6.7. De geanalyseerde regenwormsoorten werden niet gespecificeerd (Nash en Beall, 1980). Uit deze studie kunnen ook CF-waarden worden berekend die veel hoger zijn dan 1, afhankelijk van de analysemethode waarmee het gehalte in wormen wordt bepaald en afhankelijk van de keuze van het grondprofiel waaraan het gehalte in wormen wordt gerelateerd (het gehalte in de grond neemt van boven naar beneden sterk af). Zo noemen Heida et al. (1986) op basis van de door Nash en Beall gepubliceerde resultaten CF-waarden van 65-80. Nash en Beall hebben zelf geen CF-waarden gerapporteerd.

In enkele veldstudies in verontreinigde gebieden (o.a. Seveso-Italië en de Volgermeerpolder-Nederland) is onderzoek verricht naar de accumulatie van dioxinen in invertebraten en/of vertebraten.

In Seveso werd de accumulatie van 2,3,7,8-TCDD in regenwormen (*Allolobophora rosea*, *A. caliginosa* en *A. chlorotica*) bepaald, resulterend in CF-waarden van 5-42, met een gemiddelde waarde van 15. Er was sprake van een lineaire correlatie tussen het 2,3,7,8-TCDD gehalte in de grond en dat in de regenwormen. Het is niet duidelijk of deze gegevens gebaseerd zijn op het drooggewicht of op het natgewicht van de wormen. Het gehalte in de grond werd niet vermeld in de gebruikte secundaire publicatie, noch gegevens over bodemeigenschappen.

In de Volgermeerpolder (voormalige stortplaats) werd de accumulatie van 2,3,7,8-TCDD en een aantal PCDF's (TCDF's, PeCDF's en HxCDF's) bepaald in regenwormen (*L. rubellus*, *Dendrobaena rubia* en *A. rosea*) en in de lever van muizen (de herbivore bosmuis *Apodemus sylvaticus* en de carnivore spitsmuis *Sorex araneus*). Op de "VA" locatie (bodem met 20% OM, 9% water en een pH van 7.5) werden in de wormen en in de lever van muizen 2,3,7,8-TCDD gehalten gevonden van resp. 6836 en 16758 ng.kg⁻¹ drooggewicht, bij een gehalte in de bovenste 10 cm van de grond van 1929 ng.kg⁻¹ drooggewicht, resulterend in CF-waarden van 3.5 voor wormen en 8.5 voor muizen. Er werd hierbij geen onderscheid gemaakt tussen de verschillende soorten wormen resp. muizen. Op de "VC" locatie (bodem met 80% OM, 66% water en een pH van 4.9) waren deze gehalten resp. 115 en 1725 ng.kg⁻¹ drooggewicht, bij een gehalte in de bovenste 10 cm van de grond van 315 ng.kg⁻¹ drooggewicht, resulterend in CF-waarden van 0.35

voor wormen en 5.5 voor muizen. Op versgewicht basis zijn de CF-waarden voor de wormen 0.7 (VA) en 0.07 (VC); bij de omrekening is een standaardfactor van 5 gebruikt, conform Romijn et al. (1991b). Voor PCDF's werden voor wormen en muizen CF-waarden gevonden van 0.02 - 12 resp. 0.06 - 185, op basis van drooggewichten. Voor de wormen komen deze waarden overeen met versgewicht CF-waarden van 0.004 - 2.4. De gehalten van individuele PCDF's in de grond varieerden van niet-meetbaar tot ruim 7000 ng.kg⁻¹. In bijna alle gevallen waren de CF-waarden op de VC-locatie lager dan die op de VA locatie, zowel voor wormen als voor muizen, wijzend op een lagere beschikbaarheid bij een hoog gehalte aan organisch materiaal. De resultaten van deze studie wijzen op een selectieve accumulatie van bepaalde hoger-gechloreerde dioxinen in muizen, resulterend in biomagnificatie (het accumuleren in de voedselketen). Dit is onder meer gevonden voor 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF en 2,3,4,7,8-PeCDF. Voor een aantal PCDF's werden tegenstrijdige resultaten voor één en dezelfde verbinding gevonden. De bovengenoemde gehalten werden bepaald met GC-MS (Heida en Olie, 1985; Heida et al., 1986).

In een buitenlandse veldstudie in een met industrieel afvalslib verontreinigd gebied (11 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ grond en 110 ng 2,3,7,8-TCDF.kg⁻¹ grond) werd in wormen een 2,3,7,8-TCDD gehalte gevonden van 36 ng.kg⁻¹ versgewicht, resulterend in een CF van 3.3. Het 2,3,7,8-TCDF gehalte in de wormen werd niet bepaald. In muizen (*Peromyscus maniculata*) werden gehalten aangetoond van 15 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ versgewicht en 7.3 ng 2,3,7,8-TCDF.kg⁻¹ versgewicht, resulterend in CF-waarden van resp. 1.4 en 0.07.

Vogels

In de periode 1980-1985 zijn bij het IJsselmeer dioxinengehalten gemeten in de lever van visetende vogels (aalscholver *Phalacrocorax carbo*, blauwe reiger *Ardea cinerea*, fuut *Podiceps cristatus*) en in aal (*Anguilla anguilla*), een belangrijke voedselbron voor de aalscholver. In de lever van de vogels werden alleen 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's gemeten. Verreweg de hoogste gehalten (1000-2700 ng.kg⁻¹ versgewicht) werden gevonden voor 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF en 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, in aalscholvers. In de fuut (slechts 1 monster) en in reigers was het gehalte van deze congenen veel lager, met een maximum van 260 ng.kg⁻¹ versgewicht voor 2,3,4,7,8-PeCDF in reigers. Gehalten van andere congenen in de lever van de vogels varieerden van "niet aantoonbaar" tot 600 ng.kg⁻¹ versgewicht. De gehalten in aal varieerden van 0.4-6.4 ng.kg⁻¹ versgewicht, een faktor 10 tot 340 lager dan het gehalte van de overeenkomstige congener in de lever van aalscholvers. Volgens de auteurs werd in aal en aalscholvers kwalitatief hetzelfde congenerenpatroon gevonden. In een studie bij het Ontariomeer werd eenzelfde beeld gevonden: alleen accumulatie van 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's in vissen (haring *Alosa pseudoharengus*) en visetende vogels (meeuw). In deze laatste studie was het gehalte van de overeenkomstige congener in de vis 4-18 maal lager dan in de lever van de vogels en 7-32 maal lager dan het gehalte in de gehele vogel. In beide studies werd voor 2,3,7,8-TCDD een aanzienlijk hoger gehalte in de levers van vogels gevonden dan in vis (faktor 7-18), terwijl dit voor 2,3,7,8-TCDF niet het geval was.

Conclusies accumulatie

In de bodem aanwezige dioxinen worden zeer waarschijnlijk in geringe mate opgenomen door

planten en, voor zover deze opname via de wortels toch gebeurt, in geringe mate getransporteerd naar de bovengrondse delen. Bij gewassen met aantoonbare gehalten "in" de bovengrondse delen is er waarschijnlijk vooral sprake van adsorptie, waarbij depositie vanuit de lucht en verdamping vanuit de bodem een rol spelen. Betrouwbare concentratiefactoren (CF-waarden) voor de accumulatie van 2,3,7,8-TCDD in regenwormen variëren van 0.07-tot 9.4; de meeste van deze waarden zijn circa 1 of <1. Deze waarden zijn gebaseerd op het gehalte ongemetaboliseerd 2,3,7,8-TCDD in de wormen (versgewicht basis). Standaardisering van deze experimenteel bepaalde waarden naar een bodem met 10% organisch materiaal resulteert in CF_{st} -waarden van 0.2 tot 4.7, met een geometrisch gemiddelde waarde van 0.7. Uit deze gegevens blijkt dat 2,3,7,8-TCDD niet of nauwelijks vanuit de bodem wordt geconcentreerd door regenwormen. Wel kunnen bij hoge 2,3,7,8-TCDD gehalten in de grond overeenkomstig hoge gehalten in de regenwormen worden aangetroffen, mede gezien de ongevoeligheid van regenwormen voor deze stof. Zo werden in levende regenwormen 2,3,7,8-TCDD gehalten aangetoond van 0.75-2.2 mg.kg⁻¹ versgewicht, bij blootstelling aan een gehalte in de grond van 5 mg.kg⁻¹, het hoogste niet-lethale gehalte. Voor andere dioxinen zijn geen of nauwelijks CF-waarden beschikbaar. Alleen voor een aantal PCDF's werden in één veldstudie CF-waarden voor de accumulatie van deze stoffen in regenwormen bepaald, resulterend in waarden van 0.004 - 2.4.

Uit diverse veldstudies blijkt dat er bij hogere diersoorten, zowel visetende vogels als (worm-etende) zoogdieren, sprake is van een selectieve accumulatie van bepaalde 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's met 4 tot 8 chlooratomen. Voor een aantal van dergelijke dioxinen is biomagnificatie, het accumuleren in de voedselketen, aangetoond. Dit geldt onder meer voor 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDF en 2,3,4,7,8-PeCDF, de meest toxische dioxinen. De resultaten met betrekking tot biomagnificatie zijn echter niet eenduidig. De gevonden verschillen kunnen waarschijnlijk voor een deel worden verklaard door soortspecifieke verschillen, samenhangend met leefwijze (voeding) en kinetiek.

5.3.2. Toxiciteit

Microbiële processen

In 7 weken durende laboratoriumtoetsen werden aantallen micro-organismen en de microbiële activiteit in 3 verontreinigde gronden vergeleken met die in een controlegrond. De verontreinigde gronden hadden 2,3,7,8-TCDD gehalten van resp. $8 \cdot 10^3$, $1100 \cdot 10^3$ en $2400 \cdot 10^3$ ng.kg⁻¹ (8 - 2400 µg.kg⁻¹). Met betrekking tot aantallen eutrofe bacteriën, straalzwammen (actinomyceten) en schimmels (fungi) en met betrekking tot enzymactiviteiten en bodemademhaling (respiratie, gemeten als CO₂-productie) werd er geen nadelig effect van 2,3,7,8-TCDD gevonden. Wel was het aantal oligotrofe bacteriën in alle verontreinigde gronden lager dan dat in de controlegrond, maar het aantal was hoger naarmate het 2,3,7,8-TCDD gehalte hoger was. De verontreinigde gronden (afkomstig uit verschillende locaties) en de controlegrond waren leemgronden met redelijk goed vergelijkbare eigenschappen (2%-6% OM, 4%-12% klei; pH 6.5-7.7). In 4 weken durende laboratoriumtoetsen werd geen effect op de respiratie gevonden bij toevoegingen aan de grond (6% OM, pH 5.6) van 0.005 - 50 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ drooggewicht en bij toevoegingen aan de strooisellaag (80% OM, pH 6.2) van 0.013 - 130 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ drooggewicht. Hogere gehalten werden niet onderzocht.

Planten

Toxiciteitsstudies met planten zijn niet beschikbaar. In de in 5.3.1 genoemde potproeven met mais en bonen trad bij de gebruikte 2,3,7,8-TCDD gehalten van 1-750 ng.kg⁻¹ grond ontkieming en "maximale ontwikkeling" op, maar er werd in deze accumulatiestudie niet kwantitatief gekeken naar ontkieming, groei of opbrengst.

Bodemdieren

In een 85 dagen durende laboratoriumtoets met de regenworm *A.caliginosa* trad geen sterfte op bij 2,3,7,8-TCDD gehalten in grond tot 5*10⁶ ng.kg⁻¹. Een gehalte van 10*10⁶ ng.kg⁻¹ veroorzaakte 100% sterfte na 30 dagen blootstelling (zie ook 5.3.1).

Uit proefdierstudies met cavia's en ratten blijkt dat de "biologische beschikbaarheid" van 2,3,7,8-TCDD in grond lager is dan die van 2,3,7,8-TCDD in olie-achtige oplosmiddelen. De biologische beschikbaarheid werd geschat op basis van weefselgehalten en optredende effecten. De beschikbaarheid wordt beïnvloed door bodemeigenschappen zoals het koolstofgehalte (afnemende beschikbaarheid met toenemend koolstofgehalte), de aard van de verontreiniging (bijvoorbeeld, een verhoogde beschikbaarheid in aanwezigheid van olie) en de verblijftijd in de bodem (afnemende beschikbaarheid met toenemende verblijftijd). Al deze factoren beïnvloeden de adsorptie aan bodemdeeltjes en dus de resorptie in het maagdarmkanaal.

In een langdurige veldstudie (Young et al., 1987) in een met 2,3,7,8-TCDD verontreinigd gebied werd in drachtige muizen een significant ($p < 0.01$) verhoogd levergewicht gevonden; dit effect werd gevonden gedurende meerdere jaren. In deze muizen werden geen histopathologische effecten gevonden, noch in de lever noch in andere organen. Het aantal foetussen per dracht, gemiddeld 3.1 en 3.4 in resp. het verontreinigde gebied en het controlegebied was goed vergelijkbaar. In het verontreinigde gebied was het 2,3,7,8-gehalte in de grond die door de muizen werd verwijderd voor nestbouw 75-285 ng.kg⁻¹. In deze langdurige veldstudie werd ook een inventarisatie gemaakt van een groot aantal diersoorten, waaronder insecten, reptielen, vogels en kleine en grote zoogdieren, en van een groot aantal plantesoorten. Op basis hiervan werd geconcludeerd dat bij 2,3,7,8-TCDD gehalten in de grond tot 1500 ng.kg⁻¹ geen ecologische effecten van betekenis optreden. Hierbij wordt opgemerkt dat de resultaten van de studie moeilijk interpreteerbaar zijn, omdat er in het artikel geen details over de inventarisatie werden gerapporteerd en omdat de 2,3,7,8-TCDD gehalten in de grond van het testgebied, gemeten in de 0-15 cm toplaag, sterk varieerden: van <10 tot 1500 ng.kg⁻¹. Per deelgebied werden ook aanzienlijk verschillende gehalten gemeten, met gemiddelde waarden van 325 (<10 - 1500), 115 (<10 - 470) en 30 (<10 - 150) ng.kg⁻¹. De gehalten werden gemeten gedurende een periode van vijf opeenvolgende jaren. Het desbetreffende gebied bestond voornamelijk uit zandgrond (0.2% organisch materiaal, 4% klei, pH 5.6).

In een andere veldstudie werden geen toxische effecten gevonden bij wormen, muizen en vogels afkomstig uit een met industrieel afvalslib verontreinigd gebied, met 2,3,7,8-TCDD en 2,3,7,8-TCDF gehalten in de grond van resp. ca. 11 en 110 ng.kg⁻¹. Bij vergelijking met een controlegebied werden geen effecten op de reproductie gevonden. Opvallend was dat de diversiteit van de soorten in het behandelde gebied was toegenomen, mogelijk door toediening van het organisch afval (verhoogd voedselaanbod).

Vogels

In een veldstudie in Brits Columbia werd mogelijk een effect van 2,3,7,8-TCDD op het broedsucces van reigers gevonden. In een jaar waarin alle eieren in een bepaalde kolonie gedurende de broedperiode kapot gingen (door een beduidend dunnere eierschaal dan normaal), werd in de eieren een 2,3,7,8-TCDD gehalte gevonden van gemiddeld 210 ng.kg^{-1} natgewicht, een faktor 3 hoger dan het gehalte in het jaar daarvoor. De gehalten van andere in het onderzoek betrokken stoffen (andere dioxinen, PCB's, pesticiden, zware metalen) waren niet verhoogd.

Conclusies toxiciteit

Bruikbare toxiciteitsgegevens zijn alleen beschikbaar voor 2,3,7,8-TCDD; het aantal gegevens voor deze stof is echter beperkt.

In twee laboratoriumstudies werd geen effect op de microbiële activiteit (waaronder bodemademhaling) gevonden bij 2,3,7,8-TCDD gehalten in de grond van resp. $0.005 - 50 \text{ ng.kg}^{-1}$ drooggewicht en $8 \cdot 10^3 - 2400 \cdot 10^3 \text{ ng.kg}^{-1}$. Betrouwbare toxiciteitsgegevens voor planten zijn niet beschikbaar, maar in potproeven met mais en bonen trad bij 2,3,7,8-TCDD gehalten van $1 - 750 \text{ ng.kg}^{-1}$ ontkieming en "maximale ontwikkeling op". Een langdurige studie met de regenworm *A. caliginosa* resulteerde in een NOLC van $5 \cdot 10^6 \text{ ng.kg}^{-1}$; een tweemaal hogere concentratie resulteerde in 100% sterfte.

In een langdurige veldstudie werd op grond van een inventarisatie van een groot aantal verschillende diersoorten (waaronder insecten, reptielen, vogels en zoogdieren) en plantesoorten geconcludeerd dat er geen ecologische effecten van betekenis optreden bij 2,3,7,8-TCDD gehalten in de grond tot 1500 ng.kg^{-1} . Hierbij wordt opgemerkt dat de spreiding in 2,3,7,8-TCDD gehalten in het gebied groot was, variërend van <10 tot 1500 ng.kg^{-1} , met gemiddelde gehalten in drie onderscheiden deelgebieden van resp. 325, 115 en 30 ng.kg^{-1} . Bij drachtige muizen (*Peromyscus polionotus*) afkomstig uit dit gebied was het levergewicht significant verhoogd bij 2,3,7,8-TCDD gehalten in de grond van $75 - 285 \text{ ng.kg}^{-1}$, maar werden geen histopathologische effecten gevonden, noch een effect op de reproductie (aantal foetussen per dracht).

5.4 Toxiciteit voor landbouwhuisdieren.

5.4.1 Accumulatie

Verreweg de meeste gegevens over de accumulatie en andere aspecten met betrekking tot de kinetiek van dioxinen in landbouwhuisdieren zijn gebaseerd op studies waarin koeien oraal werden blootgesteld. Onderstaande gegevens zijn daarom beperkt tot de resultaten van deze studies; de zeer beperkte gegevens uit studies met andere landbouwhuisdieren zijn hier buiten beschouwing gelaten. De beschikbare gegevens hebben vooral betrekking op 2,3,7,8-gesubstitueerde dioxinen, vanwege de sterke mate van accumulatie van deze persistente verbindingen.

Zowel de mate van opname in het maagdarmkanaal als de verdere kinetiek van dioxinen hangen o.a. af van het substitutiepatroon (mate van chlorering).

Schattingen van de biologische beschikbaarheid (het percentage van de dosis dat wordt

geresorbeerd in het maagdarmkanaal) lopen uiteen van 1%-3% voor hepta- en octa-congeneren tot circa 30%-50% voor tetra-, penta-, en hexa-congeneren (m.u.v. 2,3,7,8-TCDF waarvoor een beschikbaarheid van 1%-2% werd geschat). Deze schattingen zijn gebaseerd op studies waarin de stoffen direct aan het voeder werden toegevoegd, bijvoorbeeld in olijfolie. In substraten zoals grond en vliegas zal de beschikbaarheid lager zijn (zo wordt in 7.3.1 een beschikbaarheid geschat van 0.5%-10%, voor de totale groep van dioxinen, bij opname vanuit grond).

Na opname vindt vooral accumulatie in vetweefsel en in de lever plaats. In melkvet en lichaamsvet van lacterende koeien die gedurende 10 weken werden blootgesteld aan technisch-pentachloorfenol (t-PCP) verontreinigd met PCDD's en PCDF's werden circa 1000-maal hogere gehalten gevonden dan in bloed. In lacterende dieren kan uitscheiding in de melk belangrijker zijn dan de metabole klaring. Dit blijkt onder meer uit de aanzienlijk langere eliminatie-halfwaardetijden in lichaamsvet van niet-lacterende koeien (circa 110-280 dagen) ten opzichte van die in lichaamsvet van lacterende koeien (25-40 dagen). De verdeling naar vetweefsel is traag en kan enige tientallen dagen duren zodat kort na blootstelling vooral accumulatie in de lever plaatsvindt. Eliminatie-halfwaardetijden voor (2,3,7,8-gesubstitueerde) dioxinen in melkvet variëren van circa 30 tot 110 dagen. Alleen voor 2,3,7,8-TCDF in melkvet werd een zeer korte halfwaardetijd van circa 1 dag gevonden, hetgeen erop wijst dat deze stof snel wordt gemetaboliseerd. In een van de studies waarin halfwaardetijden in melkvet werden bepaald (Olling et al. 1990; Derks et al., 1991) werden na langdurige blootstelling (via grond en gewas) langere halfwaardetijden voor de meeste 2,3,7,8-gesubstitueerde dioxinen gevonden dan na eenmalige blootstelling (intraruminale toediening).

In een studie met melkkoeien zijn bij blootstelling aan 500 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ voeder concentratiefactoren berekend van 0.18 voor melk en 1.56 voor room.

5.4.2 Toxiciteit

Rundvee

Bij koeien werd na een eenmalige orale dosis van 50 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ lichaamsgewicht enzyminductie gevonden (verhoogd AHH- en EROD-gehalte).

Gegevens met betrekking tot de toxiciteit van dioxinen bij herhaalde of langdurige blootstelling zijn vooral afkomstig uit studies waarin de dieren werden blootgesteld aan "technisch"-PCP (t-PCP). Zo werd in een voederproef met jong rundvee bij een dosis van 15-20 mg t-PCP.kg⁻¹ lichaamsgewicht.dag⁻¹ groeireductie gevonden na 3 weken blootstelling. Het effect trad niet op bij dieren die werden blootgesteld aan een zelfde dosis van "analytisch"-PCP (a-PCP) dat veel minder dioxinen en andere verontreinigingen bevat. In andere experimenten met rundvee werd bij langdurige blootstelling aan vergelijkbare doseringen een groot aantal effecten gevonden, onder meer op het lichaamsgewicht, orgaangewichten, leverfunctie (verhoging van de AHH activiteit; effecten op cytochroom P-450) en op haematologische parameters (bloedarmoede). In één van dergelijke studies werd bij een 6 weken durende blootstelling van kalveren aan 1 mg t-PCP.kg⁻¹ lichaamsgewicht.dag⁻¹ nog een verhoogd levergewicht en een verlaagd thymusgewicht gevonden.

Voor meer details over deze studies wordt verwezen naar het basisdocument Chloorfenolen (Slooff et al., 1990) en de bijbehorende appendix "Effects" (Janus et al., 1990).

Pluimvee

In de Verenigde Staten stierven in 1957 vele miljoenen kippen aan met PCDD's verontreinigd voer. (Pericardiaal) oedeem was het meest karakteristieke symptoom, waardoor deze "ziekte" bekend is geworden als "chicken edema disease" (kippen oedeem ziekte). Mengsels van tri- en tetraCDD's in het voer leiden bij een dosering van 10 ng.kg^{-1} (overeenkomend met ca. $1.8 \text{ ng PCDD.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht.dag⁻¹) al tot bovengenoemd symptoom en tot sterfte. Voor kippeëmbryo's zijn LD50-waarden gerapporteerd van 7 ng per ei voor 2,3,7,8-TCDD en 3 ng per ei voor 1,2,3,7,8-PeCDD, overeenkomend met resp. 130 en 60 ng.kg⁻¹ ei. Bij een totaal-dioxinegehalte van 0.9 ng per ei (17 ng.kg^{-1} ei) is een halvering van het uitkomstpercentage en groeireductie bij kuikens aangetoond.

5.5 Samenvatting en toxicologische advieswaarden

5.5.1 Mensen

Bij zoogdieren en mensen treedt selectieve retentie op van 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's. Deze verbindingen hebben een zeer lange halfwaarde tijd waardoor ze in lichaamsvet accumuleren. Er bestaat een grote variatie in gevoeligheid van verschillende proefdieren voor 2,3,7,8-TCDD, slechts voor een deel te verklaren door verschillen in toxicokinetiek en variaties in cellulaire gehalten van Ah-receptoren (waar 2,3,7,8-TCDD een binding mee aangaat). Belangrijkste effecten na langdurende blootstelling zijn lever- en immuuntoxiciteit en effecten op de reproductie en teratogeniteit bij proefdieren.

2,3,7,8-TCDD is carcinogeen bij proefdieren, maar er is onvoldoende bewijs voor carcinogeniteit bij mensen. Gebleken is dat 2,3,7,8-TCDD een sterke promotor werking heeft in de lever van ratten, terwijl geen initiërende werking werd aangetoond. Er is onvoldoende bewijs om 2,3,7,8-TCDD als genotoxisch te beschouwen. Met betrekking tot het werkingsmechanisme van 2,3,7,8-TCDD is er internationaal geconcludeerd dat 2,3,7,8-TCDD eerst aan een intracellulaire receptor, de Ah-receptor, moet binden voordat het een effect kan veroorzaken. Na binding aan deze "dioxine-receptor" treedt, via (nog) onbekende mechanismen, als eerste waarneembare effect de inductie van P450 IA1 op. De overige effecten worden verondersteld met deze inductie samen te hangen. Op basis van deze gegevens wordt bij het vaststellen van een toxicologische advieswaarde uitgegaan van het bestaan van een drempelwaarde.

In een groot aantal epidemiologische studies onder zowel beroepsmatig blootgestelde personen als bevolkingsgroepen blootgesteld ten gevolge van een industrieel ongeval, was chlooracne het enige effect dat consistent gerelateerd was aan dioxine blootstelling. In al deze studies was sprake van een gemengde en niet goed gekwantificeerde blootstelling. Van de humane gegevensbestanden is die van Seveso de belangrijkste. Omdat ook hier echter geldt dat de blootstelling niet goed gekwantificeerd kon worden zijn deze gegevens op zich niet geschikt voor het vaststellen van een advieswaarde.

Op de WHO/EURO bijeenkomst (1990) werd de volgende werkwijze gevolgd om een toelaatbare

dagelijkse inname ("tolerable daily intake", TDI) voor 2,3,7,8-TCDD af te leiden. Uit de gegevens van Seveso en van dierexperimenten bleek dat serumgehalten die bij mensen niet geassocieerd konden worden met effecten, bij proefdieren wel effecten veroorzaakten. Daaruit concludeerde men, dat mensen in ieder geval niet gevoeliger zijn dan proefdieren. Bij de verdere berekening ging de WHO er voor de zekerheid vanuit dat mensen en proefdieren even gevoelig zijn. Dit houdt in dat bij eenzelfde interne concentratie (in een bepaald doelorgaan) de effecten bij mensen en proefdieren dezelfde zullen zijn. De interne concentratie in de lever werd als uitgangspunt genomen, omdat de lever een primair doelorgaan is. Met behulp van farmacokinetische berekeningen is het mogelijk om uitgaande van een bepaalde inname van proefdieren te berekenen in welke interne concentratie in de lever dit resulteert en vervolgens welke inname bij mensen in dezelfde interne concentratie zou resulteren. Zodoende kan de dosis zonder effect bij proefdieren omgerekend worden naar een dosis zonder effect bij mensen.

Uit chronisch onderzoek met ratten blijkt voor zowel levertoxiciteit als effecten op de reproductie een dosis zonder effect van 1 ng.kg^{-1} lichaamsgewicht per dag. Via de farmacokinetische benadering werd, uitgaande van een "steady-state" situatie, afgeleid dat een 2 jaar durende dagelijkse blootstelling aan 1 ng.kg^{-1} lichaamsgewicht bij de rat resulteert in een leverconcentratie, welke bij de mens bereikt zal worden bij een dagelijkse inname van 100 pg.kg^{-1} lichaamsgewicht gedurende 70 jaar. De dosis zonder effect voor de mens wordt hiermee 100 pg.kg^{-1} lichaamsgewicht per dag. Voor effecten op de reproductie kan er niet zonder meer vanuit worden gegaan dat de mens in ieder geval niet gevoeliger is, vanwege de onbetrouwbare gegevens uit Seveso. Bovendien blijkt uit de gegevens van Seveso een grote variabiliteit in gevoeligheid voor dioxine-blootstelling binnen de populatie. Om die reden adviseerde de WHO in 1990 een toelaatbare dagelijkse inname van 10 pg 2,3,7,8-TCDD per kg lichaamsgewicht per dag, waarbij gebruik werd gemaakt van de dosis zonder effect van 100 pg 2,3,7,8-TCDD per kg lichaamsgewicht, met een veiligheidsfactor van 10 (WHO, 1991; Theelen et al., 1991). Deze WHO-aanbeveling wordt door het RIVM onderschreven (nota Knaap, 1991).

De beoordeling van mengsels

Ten aanzien van aan 2,3,7,8-TCDD verwante stoffen heeft de WHO (nog) geen aanbeveling gedaan. De WHO is wel van mening, dat het TEF principe voor de vaststelling van het risico bruikbaar is, alhoewel het risico volgens hen enigszins overschat zal worden. Omdat er geen gegevens zijn om de mate van overschatting te kwantificeren, wordt vooralsnog door het RIVM geadviseerd bij de beoordeling van mengsels de advieswaarde te interpreteren als 10 pg TEQ per kg lichaamsgewicht per dag. Hierbij dienen de door de TEF Werkgroep aanbevolen TEF-waarden te worden overgenomen (zie tabel 5.1).

Een aantal PCB's (de planaire en de mono-ortho planaire PCB's) veroorzaken effecten, welke overeenkomen met die van de 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's. In een aantal publicaties worden daarom deze stoffen als dioxine verwante verbindingen beschouwd (McKinney et al., 1985; Leece et al., 1985; Safe, 1987). Omdat mens en dier zowel aan PCB's als aan PCDD's en PCDF's worden blootgesteld, zijn recentelijk door Safe et al. (1990) en door de Nederlandse TEF-werkgroep ook voor deze verbindingen TEF-factoren voorgesteld (zie tabel 5.2).

In een recent RIVM-onderzoek (Liem et al., 1991) zijn naast gehalten van 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's ook gehalten van planaire PCB's in voedingmiddelen bepaald. Op grond

hiervan is de mediane inname van planaire PCB's door volwassenen en kinderen berekend. Uitgaande van de TEF-factoren van de Nederlandse TEF-Werkgroep bedroeg voor volwassenen de mediane inname $1 \text{ pg TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag. Kinderen en jonge volwassenen (tot 20 jaar) hadden een iets hogere dagelijkse inname (ten gevolge van een lager lichaamsgewicht). Deze getallen betekenen dat de mediane blootstelling aan TEQ verdubbelt, indien de TEQ wordt beschouwd als de som van TEQ ten gevolge van de 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's én TEQ ten gevolge van planaire PCB's.

Momenteel zijn nationaal en internationaal discussies gaande over welke TEF-waarden voor de genoemde PCB's dienen te worden gehanteerd. Verwacht wordt dat een in het voorjaar van 1993 geplande WHO-consultatie hieromtrent meer uitsluitsel zal bieden. Voor de interpretatie van de resultaten van het bovenbeschreven voedingsonderzoek heeft het RIVM in 1991 (nota Knaap) geadviseerd, de planaire PCB's in de beoordeling van de totale belasting aan TEQ van de bevolking via de voeding mee te rekenen. Echter, op grond van de ontbrekende internationale consensus over de hoogte van de TEF-waarden en de nog ontbrekende gegevens aangaande de mono-ortho planaire PCB's kon bij de herziening van de warenwetnorm voor koemelk in juli 1991, waarvoor het voedingsonderzoek als basis diende, nog niet tot meerekenen van de PCB's worden besloten. Wel werd aanbevolen nader onderzoek te verrichten teneinde meer inzicht te verkrijgen in de blootstellingsniveaus van deze verbindingen. Een eventuele internationale consensus, te bereiken op de aanstaande WHO-consultatie in 1993, zou de verdere ondersteuning kunnen bieden om tot een nieuwe herziening van uitgangspunten inzake de beoordeling van mengsels van dioxinen en daaraan gerelateerde verbindingen te kunnen komen.

Tabel 5.2. Voorstel tot TEF-factoren voor planaire en mono-ortho planaire PCB's

PCB-IUPAC-nr.	Structuur	<u>TEF-factoren</u> Safe (1990)	TEF-Werkgroep
planair			
77	3,4,3',4'-TCB	0.01	0.01
126	3,4,5,3',4'-PeCB	0.1	0.1
169	3,4,5,3',4',5'-HxCB	0.05	0.005
mono-ortho planair			
60	2,3,4,4'-TCB	-	10 ⁻⁵
74	2,4,5,4'-TCB	-	10 ⁻⁵
105	2,3,4,3',4'-PeCB	0.001	10 ⁻⁴
114	2,3,4,5,4'-PeCB	0.001	5*10 ⁻⁴
118	2,4,5,3',4'-PeCB	0.001	5*10 ⁻⁵
123	3,4,5,2',4'-PeCB	0.001	5*10 ⁻⁵
156	2,3,4,5,3',4'-HxCB	0.001	5*10 ⁻⁴
157	2,3,4,3',4',5'-HxCB	0.001	5*10 ⁻⁴
167	2,4,5,3',4',5'-HxCB	0.001 ^a	10 ⁻⁵

^a no data available

5.5.2. Aquatisch en terrestrisch milieu

Bij de afleiding van ecotoxicologische advieswaarden (maximaal toelaatbare risiconiveaus, MTRs) is het "RIVM.guidance document". (Slooff, 1992) als uitgangspunt genomen. In dit rapport wordt aangegeven welke extrapolatiemethoden momenteel worden gebruikt binnen het RIVM. Per milieucompartiment worden, indien de gegevens dit toelaten, twee MTRs afgeleid, één op basis van de resultaten van "single species" toxiciteitsgegevens, ter bescherming van aquatische ecosystemen ($MTR_{\text{ecosysteem}}$) en één op basis van "doorvergiftiging", ter bescherming van predatoren (MTR_{predator}). In beide gevallen zijn verschillende extrapolatiemethoden beschikbaar, een meer geavanceerde "refined effect assessment"-methode (waarmee een 95%-beschermingsniveau wordt berekend op basis van de verdeling van chronische NOEC-waarden dan wel chronische NO(A)EL-waarden) en een minder geavanceerde "preliminary effect assessment"-methode, waarin gebruik wordt gemaakt van vaste extrapolatiefactoren. Voor toepassing van de "refined effect assessment"-methode voor de afleiding van een $MTR_{\text{ecosysteem}}$ resp. een MTR_{predator} zijn minimaal 4 chronische NOEC-waarden (voor verschillende soorten) resp. 4 chronische NO(A)EL-waarden (voor verschillende zoogdiersoorten) vereist. Bij de afleiding van MTRs voor dioxinen kan vanwege het beperkte aantal betrouwbare toxiciteitsgegevens alleen de "preliminary effect assessment"-methode worden toegepast, uitgaande van de gegevens voor 2,3,7,8-TCDD. De hieruit afgeleide MTRs worden daarom beschouwd als indicatieve waarden. Voor een nadere algemene toelichting van de extrapolatiemethoden wordt verwezen naar Slooff et al. (1992). Voor een overzicht van de afgeleide MTRs en de hieraan ten grondslag liggende gegevens wordt verwezen naar tabel 5.3.

Zoetwater

2,3,7,8-TCDD

Uitgaande van "single species" toxiciteitsgegevens is een $MTR_{\text{ecosysteem}}$ afgeleid van 0.0012 ng.l⁻¹, zijnde het laagste resultaat van de extrapolatie op basis van de laagste acute LC50 resp. laagste chronische NOEC. Dit $MTR_{\text{ecosysteem}}$ is gebaseerd op een toets in een doorstroomsysteem waaruit faeces en overtollig voeder dagelijks werden verwijderd en wordt daarom beschouwd als opgeloste fractie. Uitgaande van een partitiecöfficiënt (K_p ³) van 315000 l.kg⁻¹ en een zwevend slibgehalte van 30 mg.l⁻¹ komt dit $MTR_{\text{ecosysteem}}$ overeen met een totaal-concentratie in water van 0.012 ng.l⁻¹ (opgeloste en particuliere fractie). Het $MTR_{\text{ecosysteem}}$ is gebaseerd op studies met vissen; invertebraten zijn veel ongevoeliger. Uitgaande van de NO(A)EL_{predator} is een MTR_{predator} afgeleid van 0.00005 ng.l⁻¹, opgeloste fractie, overeenkomend met een totaal-concentratie van 0.0005 ng.l⁻¹. Het MTR_{predator} is het quotiënt van de NO(A)EL_{predator} en de BCF_{vis}, als volgt: $MTR = NO(A)EL / BCF$. Veldstudies die kunnen worden gebruikt om bovenvermelde MTRs te toetsen zijn niet beschikbaar.

Overige PCDD's en PCDF's

Voor de overige dioxinen is maximaal slechts één NOEC en/of NOLC beschikbaar, gebaseerd op studies met vissen. In principe kan met de "preliminary effect assessment"-methode een indicatief

³ $K_p = Kow * foc = 6310000 * 0.05 = 315000 \text{ l.kg}^{-1}$

(Slooff et al., 1992; foc = fractie organisch koolstof)

MTR's worden afgeleid voor elke verbinding waarvoor een NOEC of NOLC beschikbaar is, maar vanwege de beperktheid van deze gegevens -zowel kwantitatief als kwalitatief- is het resultaat van deze methode zeer onbetrouwbaar. Op basis van de overeenkomstige effecten van de verschillende PCDD's en PCDF's bij vissen en op basis van de resultaten van de studie van Bol et al. (1989) waarin de combinatiewerking van dioxinen bij vissen werd onderzocht, wordt aangenomen dat PCDD's en PCDF's een additieve werking hebben. Van de onderzochte stoffen is 2,3,7,8-TCDD het meest toxisch. Om deze redenen wordt geadviseerd de voor 2,3,7,8-TCDD afgeleide MTR's te interpreteren als concentraties "toxische equivalent" (uitgedrukt in equivalenten TEQ.l⁻¹). Bij de risicobeoordeling van mengsels van PCDD's en PCDF's wordt dan gebruik gemaakt van "toxiciteitsequivalentiefactoren" voor de verschillende verbindingen. De TEF voor 2,3,7,8-TCDD wordt hierbij gelijk gesteld aan 1; die voor de overige dioxinen is lager, vanwege de lagere toxiciteit. Dit TEF-concept is analoog aan de humaan-toxicologische benadering.

Uit enkele studies met vissen (Mehre et al., 1988; Bol et al., 1989; Wisk en Cooper, 1990a (bijlagen 2a-c); Helder et al. [ongepubliceerde resultaten, zie Van Zorge et al. 1989]) zijn TEF's voor verschillende dioxinen berekend. De uit deze studies berekende TEF's zijn voor het grootste deel goed vergelijkbaar met de zogenoemde I-TEF's (tabel 5.1) die vooral gebaseerd zijn op studies met zoogdieren. Alleen voor 2,3,7,8-gesubstitueerde PCDD's en PCDF's met minimaal 6 chlooratomen geldt dat de op basis van de aquatische studies vastgestelde TEF's meestal lager zijn (factor 2.5 tot 250) dan de voor deze stoffen gebruikte I-TEF's. Gezien het geringe aantal aquatische studies en de zeer geringe wateroplosbaarheid van de hoger gechloreerde dioxinen is het echter de vraag in hoeverre de gevonden verschillen reëel zijn. Om deze redenen wordt voorlopig, totdat er meer betrouwbare aquatische toxiciteitsgegevens beschikbaar zijn, voorgesteld de I-TEF's ook te gebruiken bij de beoordeling van mengsels van PCDD's en PCDF's in oppervlaktewater.

Bij de omrekening van de MTR's op basis van de opgeloste fractie naar die op basis van de totaalconcentratie, opgelost plus particulier, moet in principe rekening worden gehouden met het feit dat de verschillende dioxinen een verschillende partiticoëfficiënt (K_p) hebben, afhankelijk van de K_{ow} . Mede gezien de onzekerheden die aan de afleiding van bovengenoemde MTR's ten grondslag liggen wordt echter voorgesteld om voor de totale groep dioxinen te rekenen met één K_p en wel die voor 2,3,7,8-TCDD: 315000 l.kg⁻¹.

Zeewater

Vanwege het ontbreken van toxiciteitsgegevens voor mariene organismen worden voor zeewater dezelfde MTR's voorgesteld als voor zoetwater ($MTR_{\text{ecosysteem}}$: 0.0012 ng I-TEQ.l⁻¹, opgeloste fractie; MTR_{predator} : 0.00005 ng I-TEQ.l⁻¹, opgeloste fractie).

Waterbodem

Toxiciteitsgegevens voor bentische organismen zijn niet beschikbaar. Om deze reden kan alleen via de evenwichtspartitiemethode een MTR worden afgeleid, als volgt: $MTR_{\text{waterbodem}} = MTR_{\text{oppervlaktewater (opgeloste fractie)}} \cdot K_p$. Uitgaande van het $MTR_{\text{ecosysteem}}$ resulteert dit in een $MTR_{\text{waterbodem}}$ van 378 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof. Uitgaande van het MTR_{predator} resulteert dit in een $MTR_{\text{waterbodem}}$ van 15 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof.

Bodem

2,3,7,8-TCDD

Uitgaande van "single species" toxiciteitsgegevens is een $MTR_{\text{ecosysteem}}$ afgeleid van 500000 ng.kg^{-1} . Hierbij wordt opgemerkt dat deze waarde uitsluitend is gebaseerd op een studie met regenwormen; voor bodemarthropoden en voor planten, twee andere belangrijke groepen bodemorganismen, zijn geen toxiciteitsgegevens beschikbaar. Microbiële toetsen hebben geresulteerd in NOEC-waarden variërend van $>50 \text{ ng.kg}^{-1}$ tot $>2400 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Uitgaande van de $NO(A)EL_{\text{predator}}$ is een MTR_{predator} afgeleid van 3 ng.kg^{-1} . Het MTR_{predator} is het quotiënt van de $NO(A)EL_{\text{predator}}$ en de BCF_{worm} , als volgt: $MTR = NO(A)EL / BCF$.

In een langdurige veldstudie waarin in de loop der jaren een groot aantal soorten (waaronder planten, insecten, reptielen, vogels en zoogdieren) werd geïnventariseerd, werden bij 2,3,7,8-TCDD gehalten in de grond tot 1500 ng.kg^{-1} geen ecologische effecten van betekenis gevonden. Per deelgebied werden gemiddelde gehalten gemeten van 30 tot 325 ng.kg^{-1} . Het is onbekend of in deze veldstudie ook een inventarisatie van wormetende predatoren heeft plaatsgevonden.

Overige PCDD's en PCDF's

Voor de overige dioxinen zijn geen toxiciteitsgegevens beschikbaar. Analoom aan de bij oppervlaktewater gevolgde benadering worden de voor 2,3,7,8-TCDD afgeleide MTRs beschouwd als equivalenten I-TEQ, resulterend in een $MTR_{\text{ecosysteem}}$ van 500000 ng I-TEQ.kg^{-1} en een MTR_{predator} van 3 ng.kg^{-1} .

Slotopmerkingen ecotoxicologische advieswaarden

Met betrekking tot alle bovengenoemde MTRs (oppervlaktewater, waterbodem, bodem) wordt nogmaals benadrukt dat het om indicatieve waarden gaat, waaraan een aantal onzekerheden ten grondslag liggen. Een van deze onzekerheden is het gebruik van vaste extrapolatiefactoren, zoals het gebruik van een factor 10 op de laagste $NOEC_{\text{vis}}$ en de laagste $NO(A)EL_{\text{rat}}$. Uit vergelijkingen van $MTR_{\text{ecosysteem}}$ -waarden voor een groot aantal stoffen, die in de laatste jaren door het RIVM zijn geëvalueerd, blijkt dat het gebruik van een "preliminary effect assessment"-methode meestal tot een lager MTR leidt dan het gebruik van meer geavanceerde "refined effect assessment"-methoden waarmee het 95%-beschermingsniveau wordt berekend. Verdere onzekerheden met betrekking tot bovengenoemde MTRs hebben onder meer betrekking op de afleiding van een laagste $NOEC_{\text{vis}}$ uit effectconcentraties ($MTR_{\text{ecosysteem}}$ -oppervlaktewater), op de mogelijke beïnvloeding van de BCF_{vis} door blootstelling aan een concentratie die uiteindelijk tot een verhoogd sterftepercentage leidde (MTR_{predator} -oppervlaktewater), op de gebruikte partitiecoëfficiënt (MTR -waterbodem) en op het hanteren van "toxiciteitsequivalentiefactoren" voor de totale groep dioxinen. Ondanks de onzekerheden die aan de afgeleide MTRs ten grondslag liggen lijkt de conclusie gerechtvaardigd dat doorvergiftiging ten gevolge van biomagnificatie het meest cruciale effect van 2,3,7,8-TCDD (en andere persistente dioxinen) is, zowel in het aquatisch als in het terrestrisch milieu.

Tabel 5.3. Afleiding indicatieve MTRs voor 2,3,7,8-TCDD in oppervlaktewater en bodem

Invoergegeven	Extrapolatiefactor of Bioconcentratiefactor	Resultaat
Oppervlaktewater - afleiding $MTR_{\text{ecosysteem}}$		
laagste acute L(E)C50 ¹ 3 ng.l ⁻¹	EF 1000	0.003 ng.l ⁻¹
laagste chronische NOEC ² 0.012 ng.l ⁻¹	EF 10	0.0012 ng.l ⁻¹ $MTR_{\text{ecosysteem}}$ (opgeloste fractie)
Oppervlaktewater - afleiding MTR_{predator}		
NO(A)EL _{predator} ³ 2 ng.kg ⁻¹ voeder	BCF _{vis} ⁴ 40000	0.00005 ng.l ⁻¹ MTR_{predator} (opgeloste fractie)
Bodem - afleiding $MTR_{\text{ecosysteem}}$		
laagste chronische NOEC ⁵ 5000000 ng.kg ⁻¹ grond	EF 10	500000 ng.kg ⁻¹ $MTR_{\text{ecosysteem}}$
Bodem - afleiding MTR_{predator}		
NO(A)EL _{predator} ³ 2 ng.kg ⁻¹ voeder	BCF _{worm} ⁶ 0.7	3 ng.kg ⁻¹ MTR_{predator}

¹ Acute LC50 voor de regenboogforel *S. gairdneri* (Bol et al., 1989). Andere acute LC50-waarden zijn niet beschikbaar; zie bijlage 2a.

² *S. gairdneri* (Merhle et al., 1988). Dit is de enige studie waarin een relatief lange proefduur (totaal 56 dagen: 28 dagen blootstelling en 28 dagen purificatie) werd gecombineerd met blootstelling in een doorstroomsysteem én met analyses van de feitelijke blootstellingsconcentraties. In deze studie met larven van *S. gairdneri* werd bij de laagste toetsconcentratie van 0.038 ng.l⁻¹ nog een effect gevonden, uiteindelijk resulterend in 45% sterfte (versus 7% in de controle). Dit effect was statistisch significant ($p < 0.05$). De genoemde concentratie is lager dan de concentraties (al of niet resulterend in een NOEC) die in de overige toetsen zijn gebruikt; zie bijlage 2a. Om deze redenen is uit de grafische weergave van de in deze studie gevonden concentratie-effect relatie een 56-d LC10 geschat; deze LC10 is gebruikt als NOEC. In deze toets werd aan het eind van de blootstellingsperiode bij alle concentraties ook een statistisch significant effect op de groei gevonden, maar een 56-d EC10 voor groei kon niet worden afgeleid omdat het gewicht bij de hogere concentraties niet werd bepaald aan het eind van de

proefduur (hoog percentage sterfte).

In het concept Basisdocument (Werkdocument maart 1992) werd uit de studie van Mehrle et al. een LC10 berekend met behulp van een logistisch rekenmodel volgens Haanstra et al. (1985), hetgeen resulteerde in een LC10 van 0.0046 ng.l^{-1} . De met dit rekenmodel berekende 56-d LC50 van 0.016 ng.l^{-1} is echter een factor 3 lager dan de door Mehrle et al. berekende 56-d LC50 (0.046 ng.l^{-1}) en de met de "trimmed Spearman-Kärber" methode berekende 56-d LC50 (0.045 ng.l^{-1}). Om deze reden is dit rekenmodel hier niet gebruikt.

- 3 De NO(A)ELpredator is gebaseerd op de ook in paragraaf 5.1 vermelde langdurende voederproeven met ratten (Kociba et al., 1978; Murray et al., 1979). In deze proeven werd bij een dosering van $10 \text{ ng } 2,3,7,8\text{-TCDD.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag (200 ng.kg^{-1} voeder) een effect gevonden op de reproductie, de levensvatbaarheid van de nakomelingen en/of het lichaamsgewicht. Beide studies resulteerden in een NO(A)EL, no-observed-(adverse)-effect-level, van 1 ng.kg^{-1} lichaamsgewicht per dag (20 ng.kg^{-1} voeder). Omdat er geen bruikbare NO(A)EL-waarden voor andere zoogdiersoorten beschikbaar zijn, is de bovengenoemde NO(A)EL van 20 ng.kg^{-1} voeder gedeeld door een extrapolatiefactor 10 (conform Romijn et al., 1991a), resulterend in een NO(A)ELpredator van 2 ng.kg^{-1} voeder.

In de doorvergiftigingsmethode kan dezelfde berekening worden gemaakt voor visetende vogels of voor de gecombineerde groep van vogels en zoogdieren, maar in dit geval zijn er geen NO(A)EL-waarden of andere bruikbare toxiciteitsgegevens voor vogels beschikbaar.

- 4 De gebruikte BCF_{vis} is gebaseerd op de eerder genoemde studie van Mehrle et al. (1988) met *S. gairdneri* waarin bij de laagste toetsconcentratie van 0.038 ng.l^{-1} een evenwichts BCF werd berekend van 39000 en bij de overige concentraties evenwichts BCF-waarden van resp. 38000, 86000 en 37000. Naast deze waarden zijn er nog 2 evenwichts BCF_{vis} -waarden beschikbaar, één van 9300 (*S. gairdneri*) en één van 7900 (*P. promelas*), afkomstig uit een toets in resp. een statisch systeem en een semi-statisch systeem (zie tabel 5.2 in Okkerman et al., 1992). Alle genoemde waarden zijn "whole body" BCF-waarden, gebaseerd op het versgewicht van de vissen.

In principe wordt in de doorvergiftigingsmethode gerekend met een geometrisch gemiddelde BCF en een maximale BCF, waarbij het resultaat op basis van de geometrisch gemiddelde BCF wordt beschouwd als $\text{MTR}_{\text{predator}}$. Voor 2,3,7,8-TCDD zou dit resulteren in een geometrisch gemiddelde BCF_{vis} van 16000 (zijnde het geometrisch gemiddelde van de waarde voor *P. promelas* (7900) en het geometrisch gemiddelde van de 5 waarden voor *S. gairdneri* (33500)). Echter, in feite voldoet geen der beschikbare BCF-waarden aan alle in Romijn et al. (1991a) gestelde criteria, omdat er bij alle toetsconcentraties sprake was van een verhoogd sterftepercentage, hetzij al tijdens de blootstellingsperiode, hetzij pas tijdens de purificatieperiode in schoon water (Het is niet bekend of dit zal hebben geleid tot een overschatting of onderschatting van de BCF-waarden). De BCF van 39000, bepaald bij de laagste toetsconcentratie, wordt daarom het meest betrouwbaar geacht (mede gezien het gebruik van een doorstroomsysteem in deze studie). Deze waarde, afgerond tot 40000, is gebruikt als BCF_{vis} . Berekening van het geometrisch gemiddelde zou bovendien tot een onderschatting van de BCF leiden, vanwege de grote invloed op dit getal van de enige (lage) BCF voor *P. promelas*.

Tenslotte wordt opgemerkt dat uit de overeenkomstige resultaten van de twee verschillende analysemethoden die in de studie van Mehrle et al. zijn toegepast blijkt, dat verreweg het grootste gedeelte van het gemeten gehalte in vis bestond uit ongemetaboliseerd 2,3,7,8-TCDD, zowel tijdens de 28 dagen durende blootstellingsperiode als gedurende de 28 dagen durende purificatieperiode. De gebruikte analysemethoden waren scintillatietelling van ^3H na volledige destructie van de vissen en GC-MS analyse na extractie van ^3H -2,3,7,8-TCDD.

- 5 NOLC voor de regenwormsoort *A. caliginosa* (Reinecke en Nash, 1984). Andere betrouwbare NOEC-waarden zijn niet beschikbaar, noch acute L(E)C50-waarden.

6 De gebruikte BCF_{worm} is de geometrisch gemiddelde waarde van de $CF_{st.}$ -waarden. $CF_{st.}$ -waarden zijn CF-waarden die zijn gestandaardiseerd naar een bodem met 10% organisch materiaal, als volgt:

$$CF_{st} = CF_{exp} * \%OM/10 \text{ (Romijn et al., 1991b).}$$

De experimenteel bepaalde CF-waarden (en dus ook de gestandaardiseerde CF-waarden) zijn gebaseerd op het gehalte ongemetaboliseerd 2,3,7,8-TCDD in de wormen (versgewicht basis); bepaald met GC of GC-MS. De CF-waarden zijn afkomstig of afgeleid uit de studies van Nash en Beall (1980), Reinecke en Nash (1984) en Heida et al. (1986); zowel de $CF_{exp.}$ - als de $CF_{st.}$ -waarden zijn vermeld in tabel 5.7 in Okkerman et al. (1992).

Bijlage 1. Vergelijkende activiteiten van 2,3,7,8-gesubstitueerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen ten opzichte van de standaard 2,3,7,8-TCDD (Van Zorge et al., 1989)

Verbinding	Terat. (1)	Carc. (2)	ED50 (3)	ED50 (4)	ED50 (5)	LD50 (6)	LD50 (7)	LD50 (8)	LD50 (9)	ED50 (10)	ED50 (11)	AHH (12)	EROD (13)	Cell (14)
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD			0.4	0.081	0.529	0.64	0.59		0.31	0.129		0.007	0.011	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD				0.031	0.084	0.03	0.24		0.036	0.133		0.034	0.045	
1,2,3,6,7,8-HxCDD						0.03	0.16		0.0006					
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0.04					<0.14		0.0023					0.005
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD						<0.003			<0.0001		<0.001			
OCDD														
2,3,7,8-TCDF	0.049			0.016	0.025	0.3	<0.03	<0.03	0.1- 0.01	0.006	0.006	0.018	0.092	0.05
1,2,3,7,8-PeCDF	0.026		0.01	0.019	0.051				0.04	0.003	0.002	0.028	0.060	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.095		0.4	0.048	0.429	>0.2			0.38	0.108	0.167	0.282	1.381	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.010			0.038	0.180				0.031	0.014	0.012	0.203	0.488	
1,2,3,6,7,8-HxCDF			0.1	0.016	0.097				0.04	0.012	0.014	0.049	0.149	
1,2,3,7,8,9-HxCDF									0.0004					
2,3,4,6,7,8-HxCDF				0.018	0.097	0.02			0.0071	0.015	0.014	0.105	0.322	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF														
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF														
OCDF														
2,3,7,8-TBDD				0.776	2.75					5.13	19.5			
1,2,3,7,8-PeBDD				0.060	0.240					0.158	0.398			
2-Br-3,7,8-TrCDD				0.501	2.691					0.339	2.818			

(1) teratogeniteit muis; (2) carcinogeniteit rat; (3) ED50 13-weeken rat; (4) ED50 gewichtsverlies rat; (5) thymus atrofie rat; (6) LD50 cavia; (7) LD50 muis; (8) LD50 rat; (9) LD50 embryo regenboog forel; (10) ED50 inductie BaP hydroxylase rat; (11) ED50 4-CB hydroxylase; (12) AHH inductie in vitro; (13) EROD inductie in vitro; (14) cell keratinization.

BIJLAGE 2. TOXICITEIT VAN PCDD's EN PCDF's VOOR AQUATISCHE ORGANISMEN**Bijlage 2a. Toxiciteitstoetsen met 2,3,7,8-TCDD (zoetwaterorganismen)**

Organisme (*)	A/N	Test-type	Teststof	Testwater	pH	Hardheid (mg CaCO ₃ .l ⁻¹)	Expo-\herstel-tijd (dagen)	Criteria	Resultaat (ng.l ⁻¹)	Referentie
Wormen (Oligochaeta, Annelida)										
Paranais sp. (P adult --> F)	N	S	2,3,7,8-TCDD (98,7%)	bronwater TCDD (0,3 ml.l ⁻¹)	6,9 opl. in aceton	64	55\0	NOEC _{r,s}	± 200	Miller, 1973 [1,7]
Weekdieren (Mollusca)										
Physa sp. (P adult --> F juveniel)	N	S	2,3,7,8-TCDD (98,7%)	bronwater TCDD (0,3 ml.l ⁻¹)	6,9 opl. in aceton	64	36\12	NOEC _{r,s}	± 200	Miller, 1973 [1,7]
Kreeftachtigen (Crustacea, Arthropoda)										
Daphnia magna (3 leeftijds-groepen)	A	S	2,3,7,8-TCDD	bronwater TCDD (≤0,1 ml.l ⁻¹)	6,8-7,7 opl. in aceton	110	2\7	NOLC	≥ 1.030	Adams, 1986 [8]
Daphnia magna (P <1 d --> F)	A	R (3 d)	2,3,7,8-TCDD	DSW TCDD opl. in DMSO	8,2	210	21\0	NOEC _r	≥ 10	Adema, (n.p.) [9,10]
Insekten (Hexapoda, Arthropoda)										
Aedes aegypti (larve)	N	S	2,3,7,8-TCDD (98,7%)	bronwater TCDD opl. in aceton (0,3 ml.l ⁻¹)	6,9	64	17\23	NOEC _p	≥ 200	Miller, 1973 [1]
Vissen (Pisces, Vertebrata)										
Esox lucius (ei)	N	R (2 d)	2,3,7,8-TCDD (98,6%)	leidingw. TCDD opl. in DMSO + aceton	6,9	94-102	4\19	NOEC _{d,s,(a)} NOEC _{1,(a)}	< 0,1 1	Helder, 1980 [3,11]
Jordanella floridae (ei --> larve)	A	S	2,3,7,8-TCDD DMSO	DSW TCDD opl. in hexaan + DMSO	8,2	210	4\100	NOEC _m NOEC _s NOEC _n	< 0,1 0,3 ≥ 3	Adema, (n.p.) [9]
Jordanella floridae (ei --> larve)	A	R (1 d)	2,3,7,8-TCDD DMSO	DSW TCDD opl. in hexaan + DMSO	8,2	210	4\100	NOEC _m NOEC _s NOEC _n	< 0,1 0,3 ≥ 3	Adema, (n.p.) [9]
Jordanella floridae (35 d)	A	S	2,3,7,8-TCDD	DSW TCDD opl. in hexaan + DMSO	8,2	210	4\100	NOEC _{m,s}	< 1	Adema, (n.p.) [9]
Oncorhynchus kisutch (juveniel)	N	S	2,3,7,8-TCDD (98,7%)	bronwater TCDD opl. in aceton (0,3 ml.l ⁻¹)	6,9	64	4\55	NOLC	< 0,056	Miller, 1973 [2,19]
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	2,3,7,8-TCDD (98%)	kunst.w. TCDD opl. in nonaan + aceton	-	185	14\0	NOEC _{n,s,1,m} EC50 _m LC50 EC50 _s EC50 _n	2 6 13 15 17	Wisk, 1990a [12]

(wordt vervolgd)

Biilage 2a. Toxiciteitstoetsen met 2,3,7,8-TCDD (zoetwaterorganismen)
(vervolg)

Organisme (*)	A/N	Test- type	Teststof	Testwater	pH	Hard- heid (mg CaCO ₃ .l ⁻¹)	Expo- herstel- tijd (dagen)	Criteria	Resul- taat (ng.l ⁻¹)	Referentie
Vissen (Pisces, Vertebrata) (vervolg)										
Oryzias latipes (ei --> larve)	A	S	2,3,7,8- TCDD (98%)	kunst.w. opl. in nonaan + aceton	-	185	14\0	NOEC _{s,1,m} EC50 _m NOEC _n LC50 EC50 _{n,1}	< 0,4 3,5 5,9 9 14	Wisk, 1990b [8,12, 13,17]
Oryzias latipes (ei)	A	S	2,3,7,8- TCDD (98%)	kunst.w. opl. in nonaan + aceton	-	185	11\0	NOEC _{1,m} EC50 _{1,m}	0,5 2,2	Wisk, 1990b [8,12, 13,18]
Pimephales promelas (juveniel)	A	S	2,3,7,8- TCDD	bronwater opl. in aceton (≤0,1 ml.l ⁻¹)	7,3	110	4\60	NOLC	0,7	Adams, 1986 [2,8]
Pimephales promelas (juveniel)	A	R (4 d)	2,3,7,8- TCDD	bronwater opl. in aceton (≤0,1 ml.l ⁻¹)	7,3	110	28\0 28\20	LC50 LC(100%)	1,7 1,7	Adams, 1986 [2,8]
Poecilia reticulata (9-40 mm)	N	S	2,3,7,8- TCDD (98%)	bronwater opl. in chloroform + aceton	-	-	5\32	LC (100%)	100	Norris, 1974 [3]
Salmo gairdneri (larve)	N	R (1 d)	2,3,7,8- TCDD (≥98%)	leidingw. opl. in aceton	7,5-7,9	50-87	4\17	NOLC LC50	1 3	Bol, 1989 [2,5]
Salmo gairdneri (ei)	N	R (1 d)	2,3,7,8- TCDD (98,6%)	leidingw. opl. in DMSO + aceton	7,4-7,5	96-105	4\164	NOEC ₀ NOEC _{s,1,m} NOEC _d	< 0,1 0,1 1	Helder, 1981 [2,14]
Salmo gairdneri (larve)	N	R (1 d)	2,3,7,8- TCDD (98,6%)	leidingw. opl. in DMSO + aceton	7,4-7,5	96-105	4\133	NOEC _{s,0,1} NOEC _m	< 1 1	Helder, 1981 [1,2,5]
Salmo gairdneri (juveniel)	N	R ?	2,3,7,8- TCDD (98,6%)	leidingw. opl. in DMSO + aceton	7,4-7,5	96-105	4\68	NOEC ₀ NOEC _s	< 10 10	Helder, 1981 [2 ?]
Salmo gairdneri (larve)	N	R (1 d)	2,3,7,8- TCDD (98,6%)	dechlor. leidingw. opl. in DMSO + aceton	7,4-7,5	96-105	4\16	NOLC	1,6	Helder, 1985 [2,5]
Salmo gairdneri (larve, 0,4 g)	A	F	2,3,7,8- TCDD	zoetwater opl. in aceton (≥99%)	7,7 (≤0,05 ml.l ⁻¹)	153	28\28	NOEC _{s,0} LC50	< 0,038 0,046	Mehrle, 1988 [6,15]

Bijlage 2b. Toxiciteitstoetsen met PCDD's (zoetwaterorganismen)

Organisme (*)	A/N	Test- type	Teststof	Testwater	pH	Hard- heid (mg CaCO ₃ .l ⁻¹)	Expo-\ herstel- tijd (dagen)	Criteria	Resul- taat (ng.l ⁻¹)	Referentie
Vissen (Pisces, Vertebrata)										
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	2,3- DCDD (98%)	kunst.w. opl. in aceton	-	185	14\0	NOEC _{a,1,m,h}	≥50.000	Wisk, 1990a [12]
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	2,8- DCDD (98%)	kunst.w. opl. in aceton	-	185	14\0	NOEC _{a,1,m,h}	≥50.000	Wisk, 1990a [12]
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	2,3,7- TriCDD (98%)	kunst.w. opl. in aceton	-	185	14\0	NOEC _m NOEC _{a,1,m}	< 50 ≥50.000	Wisk, 1990a [12]
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	1,2,7,8- TCDD (97%)	kunst.w. opl. in aceton	-	185	14\0	NOEC _m NOEC _{a,1,m} EC50 _m LC50 EC50 ₁	500 5.000 19.000 ≥50.000 ≥50.000	Wisk, 1990a [12]
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	1,3,6,8- TCDD (98%)	kunst.w. opl. in nonaan + aceton	-	185	14\0	NOEC _{a,1,m,h}	≥50.000	Wisk, 1990a [12]
Salmo gairdneri (larve)	N	R (1 d)	1,2,3,7,8- PeCDD (≥98%)	leidingw. opl. in aceton	7,5-7,9	50-87	4\17	NOLC	1,3	Bol, 1989 [2,4,5]
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	1,2,3,7,8- PeCDD (98%)	kunst.w. opl. in aceton	-	185	14\0	NOEC _m NOEC _{a,1} NOEC _n EC50 _m LC50 EC50 ₁	2 10 20 13 27 32	Wisk, 1990a [12]
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	1,2,3,4,7,8- HxCDD (98%)	kunst.w. opl. in nonaan + aceton	-	185	14\0	NOEC _{a,1,m} NOEC _n EC50 _m EC50 ₁ LC50	20 500 200 1.100 2.900	Wisk, 1990a [12]
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	OCDD (98%)	kunst.w. opl. in aceton	-	185	14\0	NOEC _{a,1,m,h}	≥10.000	Wisk, 1990a [12]

Bijlage 2c. Toxiciteitstoetsen met PCDF's (zoetwaterorganismen)

Organisme (*)	A/N	Test-type	Teststof	Testwater	pH	Hardheid (mg CaCO ₃ .l ⁻¹)	Expo-\ herstel tijd (dagen)	Criteria	Resultaat (ng.l ⁻¹)	Referentie
Vissen (Pisces, Vertebrata)										
Oryzias latipes (ei --> larve)	N	S	2,3,7,8-TCDF (98%)	kunst.w. opl. in nonaan + aceton	-	185	14\10	NOEC _{1,1,1,1} , EC50 ₁ , LC50 ₁ , EC50 ₁	2 7 16 19	Wisk, 1990a [12]
Salmo gairdneri (larve)	A	F	2,3,7,8-TCDF (≥98%)	zoetwater opl. in aceton	7,7	153	28\28	NOEC ₁ , NOEC ₁	0,41 1,79	Mehrie, 1988 [6,16]
Salmo gairdneri (larve)	N	R (1 d)	1,3,6,8-TCDF (≥98%)	leidingw. opl. in aceton	7,5-7,9	50-87	4\17	NOLC ≥ 10.000		Bol, 1989 [2,5]
Salmo gairdneri (larve)	N	R (1 d)	2,3,4,7,8-PeCDF (≥99%)	leidingw. opl. in aceton	7,5-7,9	50-87	4\17	NOLC	2,9	Bol, 1989 [2,4,5]
Salmo gairdneri (larve)	N	R (1 d)	1,2,3,7,8,9-HxCDF (≥98%)	leidingw. opl. in aceton	7,5-7,9	50-87	4\17	NOLC	167	Bol, 1989 [2,4,5]

Toelichting Bijlagen 2a-c

Organisme (1^e kolom)

* : Blootgestelde stadium (life stage exposed)

P --> F : 2-Generatiestudie (parent generation --> filial generation); effect op (o.a.) reproductie bestudeerd

Analyse toetsconcentraties (2^e kolom)

A : Analyse van blootstellingsconcentratie (analysed/actual concentration)

N : Geen analyse van blootstellingsconcentratie (nomimal concentration)

Test type (3^e kolom)

F : Doorstroom systeem (flow-through/continuous-flow system)

R : Semi-statisch toetssysteem waarbij het toetsmedium regelmatig (zie aangegeven interval) is ververs (renewal system)

S : Statisch toetssysteem (static system)

Testwater : (5^e kolom)

DSW : Nederlands standaard water (Dutch Standard Water)

Kunst.w. : Kunstmatig samengesteld water (artificial water)

Expo- \ herstelltijd (8^e kolom)

Blootstellingstijd (dagen) bij aangegeven blootstellingsconcentratie gevolgd door herstelltijd (dagen) in schoon water (exposure time \ depuration time). Effecten bestudeerd t/m einde herstelltijd.

Criteria (9^e kolom)

LC50 : Uit concentratie-effect relatie berekende concentratie waarbij sterfte optreedt bij 50% van het aantal aan deze concentratie blootgestelde organismen (median lethal concentration, i.e. that concentration which is calculated [from a number of test concentrations] to cause mortality of 50% of the number of organisms exposed to that concentration)

EC50 : Uit concentratie-effect relatie berekende concentratie waarbij het aangegeven effect optreedt bij 50% van het aantal aan deze concentratie blootgestelde organismen (median effect concentration, i.e. that concentration which is calculated [from a number of test concentrations] to cause a particular response in 50% of the number of organisms exposed to that concentration)

NOEC : Hoogste concentratie in de gebruikte toetsreeks waarbij geen effect optreedt met betrekking tot de aangegeven effectparameter (no-observed-effect-concentration)

NOLC : Hoogste concentratie in de gebruikte toetsreeks waarbij geen sterfte optreedt (no-observed-lethal-concentration)

< : Aangegeven concentratie is de laagste uit de gebruikte reeks.

≥ : Aangegeven concentratie is de hoogste uit de gebruikte reeks.

Effectparameters:

d = Ontwikkelingssnelheid embryo's (developmental rate)

g = Groei (growth)

h = Uitkomen van de eieren (% hatching)

- 1 = Met sterfte gecorreleerde pathologische afwijkingen, met name ernstige vormen van bloeding en vochtophoping (severe, life-threatening lesions including vascular hemorrhaging and pericardial edema)
- m = Niet met sterfte gecorreleerde afwijkingen zoals het voorkomen van een te lange onderlip ("slurfje"), mopsneuzen en uitpuilende ogen, plus niet nader omschreven afwijkingen (morphological anomalies which are not life-threatening)
- p = Verpopping van larven (total or rate of pupation)
- r = Reproductie (reproduction)
- s = Overleving (survival)

Aanvullend

n.p. : Niet gepubliceerd (not published)

Voetnoten

1. Slechts één concentratie getoetst.
2. Herstelfase in doorstroomsysteem met schoon water.
3. Herstelfase in 'renewal' systeem met schoon water.
4. Voor 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF en 1,2,3,7,8,9-HxCDF zijn TEF-waarden (t.o.v. 2,3,7,8-TCDD) van resp. 0,77, 0,35 en 0,006 afgeleid door Bol et al. (1989), op basis van de parameter "overleving". De voor deze stoffen aangegeven NOLC-waarden zijn berekend uit de NOLC van 2,3,7,8-TCDD voor S. gairdneri (Bol et al., 1989, bijlage 2a) en de aangegeven TEF-waarden, als volgt:
NOLC stof "X" = NOLC 2,3,7,8-TCDD gedeeld door TEF stof "X".
5. Blootstelling van "dooierzak larven" (yolk-sac fry).
6. Blootstelling van "oudere larven" (feeding fry).
7. In deze toets werd een consistent effect op de reproductie gevonden, dat echter (door de grote variatie in de replica's) niet statistisch significant was.
8. Analysemethode: radiometrische bepaling (vloeistof scintillatie telling) van [³H] 2,3,7,8-TCDD.
9. Aangegeven concentraties zijn geschat op grond van analyse van de hoogste toetsconcentratie (ongeveer een factor 6 lager dan de nominale concentraties).
10. Toetsmedium ververst op dag 3, 6 en 9, niet meer gedurende de resterende 12 blootstellingsdagen.
11. Blootstelling van de eieren gedurende de hele embryonale fase en vervolgens van de larven tot 14 dagen na het uitkomen van de eieren. De groei van de larven was bij concentraties vanaf 0,1 ng.l⁻¹ significant vertraagd tot en met dag 21, maar op dag 23 alleen nog bij 10 ng.l⁻¹.
12. Blootstelling van de eieren gedurende de hele embryonale fase en vervolgens van de larven tot 3 dagen na het uitkomen van de eieren.
13. Alleen beginconcentraties gemeten.
14. Blootstelling van pasbevruchte eieren. Ontwikkelingssnelheid embryo's niet beïnvloed, maar direct na het uitkomen waren de larven kleiner en minder gepigmenteerd dan de controles. De groei van de vissen was significant vertraagd op dag 72, maar niet meer in de periode daarna.
15. Wekelijkse (radiometrische) analyse van alle toetsconcentraties; de achtergrondconcentratie in het gebruikte water was 1 pg.l⁻¹. Van de toegevoegde (nominale) concentraties werd slechts 33% tot 43% teruggevonden. De cumulatieve sterfte aan het eind van de purificatieperiode was 7% (controle), 45%, 83% en 95% (* = p < 0,05), bij concentraties van resp. 0, 0,038, 0,079 en 0,176 ng/l. De cumulatieve sterfte bij de twee hoogste concentraties was dusdanig hoog gedurende de blootstellingsperiode (73% en 85% bij concentraties van resp. 0,382 en 0,798 ng/l), dat deze blootstellingsgroepen niet werden meegenomen in de purificatieperiode. Aan het eind van de purificatieperiode was het percentage groeiremming bij de laagste blootstellingsgroep 49% (p < 0,05); groei werd op dit tijdstip niet gemeten bij de overige blootstellingsgroepen.
16. Wekelijkse (GC-MS) analyse van alle toetsconcentraties; de achtergrondconcentratie in het gebruikte water was < 0,02 ng.l⁻¹. Van de toegevoegde (nominale) concentraties werd slechts 32% tot 41% teruggevonden.
17. Marginaal effect (10%, 1 van de 10 blootgestelde embryo's, versus 0% in de controles) met betrekking tot parameters "l" (life-threatening lesions) en "s" (survival) bij 0,4 ng/l. Duidelijk effect (50% versus 10% in de controles) met betrekking tot de parameter "m" (morphological anomalies, not life-threatening) bij 0,4 ng/l.
18. In deze toets werd geen onderscheid gemaakt tussen de parameters "l" en "m".
19. De cumulatieve sterfte aan het eind van de purificatieperiode was 2% (controle), 12%, 14%, 55% en 100% bij blootstellingsconcentraties van resp. 0, 0,056, 0,56, 5,6 en 56 ng/l. De gemiddelde overlevingstijd nam significant af (p < 0,01) met toenemende blootstellingsconcentraties.

6 EMISSIEBEPERKENDE MAATREGELEN

In dit hoofdstuk worden maatregelen besproken met betrekking tot reductie van emissies van dioxinen naar lucht, water en bodem. In dit hoofdstuk is dezelfde indeling van processen aangehouden als in hoofdstuk 2.

Uit onderzoek naar de invloed van de procescondities bij de verbranding van afval en uit literatuuronderzoek is gebleken dat door een optimale instelling van de procesomstandigheden, resp. door verbetering van de bedrijfsvoering de emissie van dioxinen kan worden beperkt (Sein et al., 1989). Een dergelijke beperking is niet alleen mogelijk voor nieuwe installaties maar ook voor bestaande installaties, na eventuele technische aanpassingen. Voor bestaande installaties gelden momenteel nog de voorwaarden uit de richtlijn "Verbranden 1985". In deze richtlijn worden geen grenswaarden voor dioxinen genoemd. Op grond van de verbeterde kennis over het verbrandingsproces en de stand der techniek op het gebied van het reinigen van de rookgassen werden in 1989 de emissiegrenswaarden van de bestaande richtlijn aangescherpt en werden voor een aantal andere verbindingen, waaronder dioxinen, eveneens grenswaarden vastgesteld. Voor dioxinen is de grenswaarde in de richtlijn "Verbranden 1989" op $0.1 \text{ ng TEQ.m}^{-3}$ rookgas (ind, 11% zuurstof) gesteld (Nijpels, 1989). De "Richtlijn Verbranden 1989" (RV89) is direct van kracht verklaard voor nieuwe installaties. Voor bestaande installaties geldt dat aan de grenswaarden per 30 november 1993 moet worden voldaan. Een AMVB is in voorbereiding. De RV89 is van toepassing voor de verbranding van huishoudelijk afval en daarmee vergelijkbaar bedrijfsafval, de richtlijn dient door vergunningverlenende instanties ook te worden toegepast bij de verbranding van andere relevante afvalcombinaties of -categorien, zoals verbranding van chemische afvalstoffen, zuiveringsslib, kabelafval, verontreinigde grond, die een thermische bewerking dient te ondergaan e.d..

In de NER, de Nederlandse Emissie Richtlijn, worden dioxinen gerangschikt onder "extreem risicovolle stoffen", waarvoor een minimalisatieverplichting geldt. Voor dergelijke stoffen moet het streven gericht zijn op nullozing. Zolang de emissies niet zijn geëlimineerd blijven de relevante emissie-eisen van de NER van toepassing.

Bij de productie van ruwijzer moet voor de sintermachines $0.1 \text{ ng TEQ.m}^{-3}$ ind, (16% O_2) als richtinggevend worden beschouwd. Bij kabelafbranderijen en vergelijkbare installaties geldt dat, als deze niet vallen onder de Richtlijn Verbranden 1989, de emissie-eis van $0.1 \text{ ng TEQ.m}^{-3}$ ind (6% O_2). Voor installaties voor het thermisch reinigen van grond geldt dezelfde emissie-eis maar dan bij 11% zuurstof. Voor ijzer/staal-gieterijen/smelterijen dienen de grondstoffen zo weinig mogelijk chloorverbindingen te bevatten ter voorkoming van dioxinevorming.

Bij een aanzienlijk aantal van de processen anders dan AVI's wordt op dit moment onderzocht wat de hoogte van de dioxine-emissie is. De keuze van de te onderzoeken processen is gemaakt aan de hand van gegevens genoemd in hoofdstuk 2. In hoeverre voor deze processen emissiebeperkende maatregelen mogelijk en nodig zijn, zal uit het onderzoek moeten blijken.

De ontwikkelingen met betrekking tot de uitvoering van emissiebeperkende maatregelen bevinden zich in een dermate vroeg stadium dat de keuze gemaakt is om geen onderscheid te maken tussen autonome ontwikkelingen en aanvullende maatregelen. Als autonome ontwikkeling kan eigenlijk alleen de Richtlijn Verbranden 1989 en de toename van het gebruik van ongelode benzine, aangemerkt worden. Bij elke paragraaf wordt aangegeven in hoeverre emissiebeperking plaats dient te vinden als de Richtlijn Verbranden 1989 van toepassing wordt.

6.1 Emissiebeperking per bron

6.1.1 Afvalverbrandingsinstallaties

De jaarlijkse emissie naar lucht bij de in bedrijf zijnde afvalverbrandingsinstallaties (AVI's) bedroeg in 1990 ca. 400 g I-TEQ. Als dezelfde hoeveelheid afval wordt verbrand, nadat de RV 89 volledig van kracht is, zal de jaarlijkse emissie naar lucht moeten zijn teruggebracht tot minder dan 2 g I-TEQ.

De hoeveelheid afval groeit nog steeds. Het beleid is erop gericht om, door preventie en hergebruik, de groei te beperken. Omdat er slechts een beperkte ruimte is voor het storten van afval, zal het afval dat nog moet worden verwijderd voor het grootste gedeelte worden verbrand. Naar verwachting zal de te verbranden hoeveelheid afval in het jaar 2000 toenemen tot ca. 7 miljoen ton (RIVM, 1991), met als gevolg dat de dioxine-emissie dan maximaal 4 g I-TEQ per jaar zal bedragen, wat nog slechts 1% is van de huidige emissie. Om deze lage emissies te realiseren zullen de nodige inspanningen moeten worden verricht. Behalve emissie naar lucht zal eveneens moeten worden gestreefd naar lagere dioxinegehalten in de vaste reinigingsresiduen.

De te nemen maatregelen zullen gericht zijn op:

- Vermindering van de hoeveelheid dioxine die wordt gevormd.
- Beperking van de dioxine-emissie naar lucht door gebruik te maken van additionele rookgasreinigingssystemen.
- Het bewerken van reinigingsresiduen met het doel de daarin aanwezige dioxinen te vernietigen of te onttrekken.

Vermindering van dioxinevorming

Het meest waarschijnlijke mechanisme van dioxinevorming is de de-novo synthese, waarbij het uit diverse chloorbronnen gevormde zoutzuur katalytisch reageert met produkten van een onvolledige verbranding, zie 2.1.1. Dit houdt in dat het verbrandingsproces onder optimale omstandigheden dient plaats te vinden, om de concentratie aan onvolledig verbrande produkten zo laag mogelijk te houden. In de RV 89 wordt voorgeschreven dat de rookgastemperatuur in de oven minimaal 850°C dient te bedragen bij een minimum zuurstofgehalte van 6% en een minimum-verblijftijd van de rookgassen van 2 seconden. Van groot belang is verdeling van zuurstof over de vuurhaard en de menging van de verbrandingsgassen met de lucht, zodat op alle plaatsen binnen de oven een volledige verbranding kan plaatsvinden. Het ovenontwerp, de onderhoudstoestand en vooral ook de procescontrole spelen hierbij een belangrijke rol. Er zullen soms ingrijpende wijzigingen van de bestaande ovens nodig zijn om het verbrandingsproces te optimaliseren. In nieuwe, volgens de laatste stand der techniek gebouwde, installaties kan de dioxine-vorming in de vuurhaard reeds worden teruggebracht tot 1 ng I-TEQ.m⁻³ rookgas (Hagenmaier, 1990).

Een verlaging van het zoutzuurgehalte in het rookgas, door het wegnemen van een chloorbron in het afval zou tot vermindering van dioxinevorming moeten leiden. In het huishoudelijk afval is, in vergelijking met de voor de dioxine-vorming benodigde hoeveelheid chloor, gemiddeld een miljoenvoudige overmaat aan chloor aanwezig. PVC is met 50-70% de belangrijkste chloorbron in het huishoudelijk afval, daarnaast komt veel chloor voor in de groente- fruit- en tuinafval. Door het terugdringen van één of meer chloorbronnen in het afval wordt weliswaar de zoutzuuremissie

verlaagd, maar dat wil nog niet zeggen dat er onvoldoende zoutzuur zou zijn voor de vorming van dioxinen. Experimenten op praktijkschaal met lage PVC concentraties in het afval zijn moeilijk uitvoerbaar. Wel zijn er om eventuele relaties tussen zoutzuur hoeveelheden en dioxine-emissie aan te tonen experimenten uitgevoerd met een door toevoeging van PVC verhoogd chloorgehalte.

Bij het "Emissieonderzoek roosterovens" (Sein et al., 1989) werd bij een verdubbeling van de hoeveelheid PVC in het afval, zowel een hogere chloorfenol- als een verhoogde dioxine concentratie waargenomen. Een kwantitatieve relatie tussen zoutzuurconcentratie en dioxine-emissie is niet gevonden. In de literatuur worden vergelijkbare resultaten gemeld (Visally, 1987; Sierig, 1987; Carroll, 1988; Vikelsoe, 1989). Sommige onderzoekers beschouwen de verhoogde concentraties als niet significant. Door de universiteit van Leiden is op laboratoriumschaal onderzoek verricht met gedroogde en gemalen fracties van huishoudelijk afval. Bij deze experimenten werd chloorfenol als intermediair voor dioxinevorming gemeten in relatie met de zoutzuurconcentratie (Kanters et al., 1992). Ook uit dit onderzoek blijkt dat er nauwelijks invloed is op de chloorfenolconcentratie bij hogere of lagere PVC hoeveelheden in het afval. Eerst wanneer de zoutzuurconcentratie lager wordt dan ca. 0.15 g.m^{-3} , dat is 20% van het gemiddelde niveau in een AVI zonder additionele rookgasreiniging, begint de chloorfenolconcentratie te dalen. De afname van de hoeveelheid keukenzout in het huishoudelijk afval, door het gescheiden inzamelen van de GFT fractie, zal om dezelfde reden weinig invloed hebben op de dioxine-emissie. Wel wordt verwacht dat de drogere restfractie een regelmatigere verbranding mogelijk maakt. Inspuiting van kalk, ammoniak of aminen voor het E-filter wordt wel toegepast om het gevormde zoutzuur te binden en om het vlieggas te desactiveren. Bij een aantal Nederlandse AVI's wordt kalkinspuiting toegepast. Er is een beperkte daling van het zoutzuurgehalte, onvoldoende om tengevolge daarvan een lage dioxineconcentratie te kunnen verwachten. Omdat de dioxinevorming optimaal is bij 200-450°C kan de vormingsreactie ook worden beïnvloed door een verlaging van de temperatuur voor het E-filter. Bij AVR wordt dit toegepast door de bouw van een lagedruk stoomketel, waardoor de temperatuur bij het E-filter daalt van ca. 300°C tot ca. 190°C. Ook wordt onderzocht of het mogelijk is het stof bij temperaturen tussen 400°C en 500°C af te scheiden.

Vermindering van emissies naar lucht

Als dioxines zijn gevormd, dan kan de emissie naar lucht worden beperkt door het toepassen van additionele rookgasreinigingssystemen. Er zijn op dit gebied de laatste jaren veel ontwikkelingen geweest. Omdat dioxinen overwegend aan vliegstof zijn gebonden is een goede stofvang van groot belang. In de RV 89 is een norm voor stofemissie van 5 mg.m^{-3} opgenomen, dat is voor sommige AVI's een factor 20 lager dan wat momenteel wordt geëmitteerd. Er wordt ook onderzoek verricht naar reinigingssystemen waarbij dioxinen worden afgebroken.

De belangrijkste reinigingssystemen die worden toegepast, of worden onderzocht, naast een E-filter of een doekfilter zijn:

- natte of droge gaswassing met kalk,
- adsorptie op actief kool of kooks,
- verwijdering met behulp van een electrodynamische venturi (zal in Amsterdam worden toegepast),
- oxidatie op oxydische katalysatoren gecombineerd met selectieve katalytische reductie voor denitrificatie (NOx-bestrijding),

- chemische oxydatie (in onderzoek), bijvoorbeeld door middel van inspuiting van waterstofperoxide in de rookgassen,
- chemisorptie op silicium-aluminium sorbenten (eveneens in een experimenteel stadium).

Er worden door AVI's studies uitgevoerd over de economische en technische aspecten bij de toepassing van deze systemen of combinaties daarvan. Hierbij wordt niet alleen gekeken naar de beperking van dioxine-emissies, maar ook naar andere verbindingen waarvan de emissie volgens de RV 89 moet worden verminderd.

Het bewerken van reinigingsresiduen.

Zolang dioxinen worden gevormd en niet worden afgebroken zullen geavanceerde technieken weliswaar de emissie beperken, maar het probleem van verontreinigde residuen blijft bestaan. Geschat wordt dat in E-filteras ca. viermaal zoveel dioxinen worden afgevoerd als in de rookgassen (zie 2.2.1). Als de vorming van dioxinen kan worden beperkt, zal ook de concentratie in de residuen afnemen. Om de toepasbaarheid van slak en E-filteras als secundaire grondstoffen te vergroten of om risico's van een langdurige nazorg van stortplaatsen te voorkomen, worden mogelijkheden van het opwerken van deze residuen onderzocht. In het buitenland zijn reeds positieve resultaten behaald. De belangrijkste onderzoeksrichtingen zijn:

- dechlorering, waarbij E-filteras bij hogere temperaturen wordt nabehandeld,
- verbranding, door het E-filteras in pellets weer met het afval toe te voeren aan de oven,
- verbranding na extractie, waarbij het zure water van de natte reiniging wordt gebruikt voor het extraheren van zware metalen, waarna de overgebleven filterkoek wordt gepelletiseerd en meeverbrand,
- verglazing in een elektrische smeltoven bij 1300°C, waarbij dioxinen worden afgebroken en metaaldampen worden opgevangen; het glasachtige restproduct kan in de wegenbouw worden gebruikt.

6.1.2 Verbranding van chemisch afval

De Richtlijn Verbranden 1989 is van toepassing op het verbranden van chemische afvalstoffen. In 2000 wordt naar schatting 270000 ton chemisch afval door de bedrijven afgevoerd en door derden verbrand (RIVM, 1991). Een aantal bedrijven verbrandt zelf hun chemische afvalstoffen. Wettelijk, bijvoorbeeld in de Wet Chemische afvalstoffen, worden deze stoffen niet als afvalstoffen beschouwd. Formeel juridisch hoeven deze bedrijven niet aan de Richtlijn Verbranden 1989 te voldoen. Aangenomen wordt dat voor deze installaties in de loop van de negentiger jaren in ander kader, bijvoorbeeld via de Hinderwet, eisen gesteld zullen worden vergelijkbaar met de Richtlijn Verbranden 1989.

Bij de industrie bestaan veel plannen om in de nabije toekomst zelf chemisch- (of bedrijfs-)afval te verbranden. Dit bleek uit de vele aanvragen voor vergunningen (Bremmer en Hesseling, 1991). De hoeveelheid chemische afval die door bedrijven zelf in 2000 wordt verbrand wordt geschat op 100000 ton/jaar (RIVM, 1991). Uitgaande van een dioxine-emissie van 0.1 ng I-TEQ.m⁻³ en een jaarlijkse hoeveelheid van 370000 ton chemische afval, die door bedrijven in eigen beheer dan wel door derden wordt verbrand, wordt voor 2000 een dioxine-emissie van ca. 0.2 g I-TEQ per jaar verwacht.

Om aan de Richtlijn Verbranden 1989 te voldoen zal evenals bij AVI's additionele rookgasreiniging nodig zijn. Als gebruik wordt gemaakt van natte gaswassing (om met name emissie van stof en/of zoutzuur te reduceren) kan een geringe emissie naar water optreden.

Voor E-filteras zal evenals bij AVI's per gewichtseenheid waarschijnlijk een aanzienlijke verlaging van de dioxine-concentraties plaatsvinden om dezelfde redenen als daar omschreven.

6.1.3 Stortgas, slib

Geschat wordt dat tegen 2000 een jaarlijkse hoeveelheid van 260000 ton zuiveringsslib wordt verbrand (RIVM, 1991). Verbrandingsinstallaties voor zuiveringsslib dienen te voldoen aan de Richtlijn Verbranden 1989. De maximale dioxine-emissie van 0.1 ng I-TEQ.m⁻³ ind rookgas geeft een emissie van 0.13 g I-TEQ per jaar.

Uit de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) bleek dat bij 5-10 stortplaatsen plannen bestaan om stortgas op te vangen. Uitgaande van een verdubbeling van de verbranding van stortgas en hiermee vergelijkbaar gas in 2000 en een emissie van 0.1 ng I-TEQ.m⁻³ ind rookgas, hetgeen onder optimale verbrandingsomstandigheden in een gasmotor haalbaar lijkt, kan een emissie van 0.1 g I-TEQ per jaar worden verwacht.

De hoeveelheid I-TEQ in communaal zuiveringsslib, waarvan wordt aangenomen dat ze voornamelijk veroorzaakt worden door atmosferische depositie, zullen als gevolg van emissie-reducties lucht afnemen van 20 g I-TEQ in 1990 tot naar schatting 7 g I-TEQ in 2000 en de communale lozingen van ca 13 naar ca 5 g I-TEQ (bij gelijkblijvende bijdrage uit buitenland).

Als gevolg van de aanvullende maatregelen aan het rioleringsstelsel (beperking overstort e.d.) kunnen de communale lozingen afnemen tot ca 3 g I-TEQ.

6.1.4 Bestrijdingsmiddelen

In het meerjarenplan gewasbescherming (Gabor, 1991) is aangegeven dat het verbruik van landbouwbestrijdingsmiddelen in 2000 met 50% dient te zijn teruggedrongen ten opzichte van 1985. Aangenomen wordt dat dioxine-verontreiniging in bestrijdingsmiddelen verder zal afnemen. Geschat wordt dat in 2000 bestrijdingsmiddelen verontreinigd zijn met in totaal 0.2 g I-TEQ.

De hoeveelheid PCP-verduurzaamd hout zal o.a. door sloop van huizen afnemen. Import van met PCP verduurzaamd hout en houtprodukten zal afnemen omdat het gebruik van PCP als houtverduurzamingsmiddel in steeds meer landen verboden zal worden.

De totale hoeveelheid PCP geaccumuleerd in hout bereikte rond 1985 zijn hoogtepunt (Slooff, 1990; Haskoning 1989). Ook de emissie van PCP uit hout vertoont een afname (Haskoning 1989). Op basis van fysisch chemische eigenschappen is te verwachten dat de verdamping van dioxinen uit verduurzaamd hout langzamer verloopt dan de verdamping van PCP. Het is zelfs de vraag of de verdamping van dioxinen uit hout reeds een afname vertoont. Waarschijnlijk zal daarom de verdamping van dioxinen uit met PCP verduurzaamd hout in de periode 1990-2000 slechts weinig afnemen. De verdamping wordt voor 2000 geschat op 42 g I-TEQ per jaar.

De toepassing van PCP als schimmelwerend middel in bestrijdingsmiddelen en PCP-lauraat als rot- en schimmelwerend middel in textiel en sponzen zal waarschijnlijk binnen afzienbare tijd verboden worden. In Duitsland is PCP-lauraat als rot- en schimmelwerend middel niet meer toegestaan.

6.1.5 Metaalindustrie

Bij Hoogovens is momenteel uitgebreid onderzoek gaande naar de dioxine-emissie. De rookgasreiniging van de sinterfabriek wordt verbeterd. De dioxine-emissie zal door deze verbeteringen aanzienlijk dalen.

In de non-ferro industrie zal de dioxine-emissie, door het gebruik van grondstoffen met een lager chloorgehalte, alsook door aanpassing van de procesomstandigheden en het aanbrengen van een betere rookgasreiniging, lager worden. Geschat wordt dat in 2000 de dioxine-emissie door de metaalindustrie ca. 7 g I-TEQ/jaar zal bedragen.

6.1.6 Kabelbranden

Kabelbranders dienen met ingang van 30 november 1993 te voldoen aan de Richtlijn Verbranden 1989. Aanpassing van de huidige installaties brengt voor bijna alle installaties waarschijnlijk zoveel kosten met zich mee dat dit voor deze installaties niet rendabel is.

In verband met hoge emissies van lood, koper en PAK's is in het najaar van 1990 in de Provincie Gelderland een sluitingsprocedure in werking gesteld bij twee kabelafbranders. De verwachting is dat deze installaties zullen worden gesloten dan wel op korte termijn zullen moeten voldoen aan de Richtlijn Verbranden 1989. Bij een andere Gelderse kabelbrander was het contract voor de verwerking van kabels per 1 januari 1992 afgelopen. Hier worden momenteel geen kabels afgebrand.

De kabelafbranderijen in Gelderland benutten sinds begin 1991 slechts een gering deel van hun capaciteit. Geschat wordt dat in de eerste helft van 1991 ca. 1/3 deel van de hoeveelheid kabel verbrand is in vergelijking met dezelfde periode in 1990.

Bij de inventarisatie (Bremmer en Heseling, 1991) bleek een bedrijf in staat om grondkabels met een elektrische isolatie van papier, jute en bitumen te shredderen in plaats van af te branden. Shredderen van grondkabel wordt reeds in praktijk toegepast. Mogelijk wordt ook gedeeltelijk handmatige scheiding van grondkabel toegepast. De bitumineuze massa, die naast de metalen lood en koper vrijkomt, wordt gestort. Waarschijnlijk is deze bitumineuze massa op grond van het gehalte aan PAK's chemisch afval. Binnen het ministerie van VROM wordt momenteel beleid ontwikkeld met betrekking tot de verwijdering van kabelafval. Waarschijnlijk zal het shredderen van grondkabel bredere toepassing krijgen. Mogelijk blijven één of enkele bedrijven kabels afbranden. Uitgaande van een dioxine-emissie van 0.1 ng I-TEQ.m⁻³ ind rookgas wordt een emissie van minder dan 0.1 g I-TEQ per jaar verwacht.

Het illegaal afbranden van kabels zal waarschijnlijk afnemen. Bedrijven zullen in de komende jaren bij de verkoop van kabelafval zorgvuldiger te werk moeten gaan. De overheid zal meer grip krijgen op de stromen kabelafval en de in- en export van kabelafval. De dioxine-emissie bij het illegaal afbranden van kabels wordt voor 2000 geschat op 2 g I-TEQ/jaar.

6.1.7 Verkeer

Voor het jaar 2000 wordt geschat dat door het wegverkeer ca. 80*10⁹ km wordt afgelegd met loodvrije benzine, 2*10⁹ km met loodhoudende benzine en ca. 19*10⁹ km met diesel (RIVM, 1991). Als wordt uitgegaan van de dioxine-emissies per km zoals geschat in hoofdstuk 2 voor de

huidige situatie betekent dit een emissie van ca. 2 g I-TEQ per jaar in 2000.

6.1.8 Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties

Uit de inventarisatie (Bremmer en Hesseling, 1991) blijkt een duidelijke tendens om installaties te sluiten en specifiek ziekenhuisafval elders te laten verbranden. In het najaar van 1991 is op het terrein van de AVI te Dordrecht een installatie in gebruik genomen om specifiek ziekenhuisafval te verbranden (de ZAVIN). Verwacht wordt dat in 2000 alle kleine installaties gesloten zijn en specifiek ziekenhuisafval zal worden verbrand in één of enkele gespecialiseerde installaties, die moeten voldoen aan de Richtlijn Verbranden 1989. De dioxine-emissie is dan lager dan 0.1 g I-TEQ per jaar.

6.1.9 Chemische productieprocessen

Bij chemische productieprocessen waar (mogelijk) dioxine-emissie plaatsvindt, is of wordt onderzoek verricht om de emissie in kaart te brengen. Onderzoek vindt met name plaats bij grotere bedrijven. Aangenomen wordt dat bij processen met aanzienlijke dioxine-emissie emissiebeperkende maatregelen worden uitgevoerd. Verwacht wordt dat de dioxine-emissie in 2000 ca. 3 g I-TEQ per jaar zal bedragen.

6.1.10 Verbranding van afvalolie

Momenteel worden geen vergunningen meer afgegeven om onbewerkte afvaloliën toe te passen voor verwarming van eigen bedrijfsruimten. Daarom zal het verbranden van onbewerkte afgewerkte olie afnemen. Met betrekking tot het gebruik van bewerkte afgewerkte olie in de nabije toekomst kan geen uitspraak worden gedaan. Vooralsnog wordt ervan uitgegaan dat de dioxine-emissie door de verbranding van afgewerkte olie op hetzelfde niveau zal blijven. De dioxine-emissie in 2000 zal dan op het niveau van 2 g I-TEQ per jaar blijven.

6.1.11 Verbranding van hout

Op grond van de beperkte gegevens kan voor de dioxine-emissie bij de verbranding van hout slechts een ruwe schatting worden verkregen. Nader onderzoek naar de omvang van emissies is noodzakelijk. Emissiebeperking zou kunnen plaatsvinden door voorlichting aan bedrijven en particulieren over stoffen die niet als brandstof dienen worden ingezet en over de verbrandingsomstandigheden. Aangenomen wordt dat dioxine-emissie in 2000 ca. 10 g I-TEQ per jaar bedraagt.

6.1.12 Branden

Er is geen reden om aan te nemen dat de dioxine-emissie bij branden in de nabije toekomst zal veranderen. Met betrekking tot open vuren waar ook chloorhoudende materialen zoals PVC worden verbrand is nader onderzoek naar dioxine-emissies noodzakelijk. Open vuur, name op het platteland door particulieren en bedrijven, kan worden verminderd door voorlichting en door een

- ~ betere handhaving. Aangenomen wordt dat de dioxine-emissie door branden in 2000 tot ca. 7 g I-TEQ per jaar zal teruglopen.

6.1.13 Diverse processen

- ~ Bij een aantal van de "diverse processen" waar dioxine-emissie wordt verwacht, is of wordt onderzoek verricht om de emissie in kaart te brengen. Bij processen met aanzienlijke dioxine-emissie wordt aangenomen dat emissiebeperkende maatregelen (zullen) worden uitgevoerd. Er van uitgaand dat in 2000 de dioxine-emissie bij diverse processen ongeveer gehalveerd zal zijn t.o.v. 1990, zal de dioxine-emissie naar schatting ca. 8 g I-TEQ per jaar bedragen.

6.2 Emissies naar water in 1985 en 1995

In het kader van het Rijn- en Noordzee Actieprogramma (RAP/NAP) is door de deelnemende landen, waaronder Nederland, afgesproken de input van dioxine in de Rijn en Noordzee via alle routes met 70% of meer te reduceren in de periode 1985-1995. Om een beoordeling mogelijk te maken of de afspraken in het kader van de Rijn en Noordzeeverdragen worden nagekomen, kunnen uitgaande van de schattingen van de dioxine-emissie naar water voor de jaren 1990 en 2000, de emissies naar water geschat voor de jaren 1985 en 1995.

In tabel 6.1 en 6.2 zijn schattingen gegeven van de emissies en oppervlaktewaterbelasting zoals berekend met behulp van het model STRAVERA (Quarles van Ufford en Ros, 1991). Ter vergelijking zijn in deze tabellen tevens de emissies naar bodem en lucht opgenomen. Voor 1985 zijn dezelfde emissies gebruikt als in 1990, met uitzondering van de emissie van AVI's, waarvoor een emissie is aangehouden van 637 g I-TEQ (Matthijssen en Scheffer, 1992). Ofschoon de gegevens onzeker zijn, is voor de emissie naar water voor de situatie in 1985 een extra emissie aangehouden van 2 g I-TEQ. Deze was onder meer afkomstig van enkele bedrijven in de chemische industrie. Deze emissies zijn intussen afgenomen of beëindigd (achtergrondgegevens: Coppoolse en Kersten, 1992).

Tabel 6.1 Schatting van het verloop van de dioxine-emissies naar bodem, water (bruto lozingen voor zuivering in rwzi) en lucht voor 1985, situatie eind 1990, en in 1995 en 2000 bij reeds getroffen en bij aanvullende maatregelen (in g I-TEQ per jaar).

Emissies	1985	situatie eind 1990	bij getroffen maatregelen		bij aanvullende maatregelen 2000+2000 max
			1995	2000	
bodem	3	3	3	3	0.2
water	6	4	4	4	4
lucht	840	610	123	125	100

Tabel 6.2 Schatting van de belasting van het zoete oppervlaktewater (ca 3700 km²) met dioxine (g I-TEQ/jaar) voor 1985, eind 1990, en de te verwachten situatie bij reeds getroffen maatregelen in 1995 en 2000 en bij aanvullende maatregelen in binnenland (2000+) en 70% reductie luchtmissies in buitenland in 2000 (2000 max).

Emissies	1985	situatie eind 1990	bij getroffen maatregelen		bij aanvullende maatregelen	
			1995	2000	2000+	2000 max
direkte lozingen	6	4	4	4	4	4
depositie	37	30	14	14	13	6
communaal	18	13	4	5	3	2
TOTAAL	61	47	22	23	20	12
in slib rwzi	21	20	7	7	7	4

Tabel 6.3 Schatting van de dioxine-emissies naar lucht (situatie eind 1990) en te verwachten emissies in 2000 bij reeds getroffen en bij aanvullende maatregelen (in g I-TEQ per jaar)

	situatie eind 1990	in 2000 bij getroffen maatregelen	in 2000 bij aanvullende maatregelen
- Verbranding van stedelijk afval	410	4	4
- Verbranding van chemisch afval	43	6	0.1
- Verbranding stortgas, biogas, slib	0.4	0.5	0.2
- Gebruik bestrijdingsmiddelen	50	42	42
- Metaalindustrie	45	20	7
- Kabelafbranden	6	4	2
- Verkeer	6	2	2
- Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties	4	<<0.1	<<0.1
- Chemische processen	5	5	3
- Verbranden van afvalolie	2	2	2
- Verbranden van hout	16	16	10
- Branden, fakkels	9	9	7
- Diverse processen	15	15	8

6.3 Samenvatting en conclusies

In de Richtlijn Verbranden 1989 is bepaald dat bij het verbranden van afvalstoffen de dioxine-emissie op 1 december 1993 kleiner dient te zijn dan $0.1 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3} \text{ ind.}$ In de NER worden met betrekking tot dioxine-emissies richtwaarden gegeven voor de sintermachines bij de produktie van ruwijzer en emissie-eisen voor kabelbranderijen en het thermisch reinigen van grond. In tabel 6.3 zijn schattingen van de dioxine-emissies naar lucht voor 1990 en de te verwachten emissies naar lucht in 2000 bij reeds getroffen maatregelen en aanvullende maatregelen weergegeven.

Bij "getroffen maatregelen" zijn uitsluitend de emissiebeperkende maatregelen betrokken van die processen waarvoor de Richtlijn Verbranden 1989 van toepassing is en maatregelen die nu reeds in gang zijn gezet. Alle andere maatregelen zijn gerangschikt onder "aanvullende maatregelen". In de tabel zijn de berekende waarden weergegeven, hoewel hiermee een te grote zekerheid wordt gesuggereerd. De totale hoeveelheid dioxinen die per jaar wordt geëmitteerd (situatie eind 1990) wordt geschat op ca. 600 g I-TEQ/jaar. De te verwachten dioxine-emissies naar lucht bij maatregelen die reeds in gang zijn gezet, zal in 2000 ca. 125 g I-TEQ/jaar bedragen en bij aanvullende maatregelen ca. 100 g I-TEQ/jaar.

In het komende decennium kunnen geringe dioxine-emissies naar water optreden bij AVI's, bij het verbranden van chemisch afval en ziekenhuisafval indien als additionele rookgasreiniging natte gaswassing wordt toegepast. De huidige emissies naar water zullen waarschijnlijk afnemen. Verondersteld wordt dat de toename en de afname elkaar in evenwicht houden, hetgeen betekent dat in het jaar 2000 de emissie naar water omstreeks 4 g I-TEQ/jaar zal bedragen. Voor emissies naar bodem geldt dat bij aanvullende maatregelen in deze periode een daling te verwachten is van 3 naar 0.2 g I-TEQ/jaar.

7 EVALUATIE

7.1 Overschrijding van huidige normen en richtwaarden

Emissie

Uit de (schaarse) metingen die bij de verschillende AVI's zijn uitgevoerd, blijkt dat de in de Richtlijn Verbranden 1989 (Nijpels, 1989) vastgestelde emissiegrenswaarde van $0.1 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ ind (welke met ingang van 30 november 1993 van kracht wordt) nog niet gehaald wordt. De dioxine-emissie naar lucht door AVI's bedroeg gemiddeld ca. $35 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ rookgas (situatie eind 1990, zie tabel 2.1) en lag daarmee een factor 350 hoger dan de eerdergenoemde grenswaarde.

Bodem en waterbodem

Bij vergelijking van de gehalten van dioxinen in grond en waterbodem met de saneringswaarden zoals voorgesteld door Van Zorge (1987; zie 1.3), kunnen de volgende conclusies worden getrokken.

Voor woongebieden is een saneringswaarde voorgesteld van $1000 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof. Alleen lokaal (voormalige stortplaatsen of bedrijfsterreinen, illegale brandplaatsen) worden gehalten aangetoond die deze voorgestelde waarde overschrijden.

Voor veeteeltgebieden wordt een gehalte hoger dan $10 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof ongewenst geacht (Van Zorge, 1987). In weilanden rondom AVI's en andere bronnen zijn gehalten waargenomen, om en nabij of hoger (tussen 2 en $250 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ d.s.) dan de voorgestelde saneringswaarde. Voor grond van weilanden gesitueerd in landelijke gebied (buiten de zeer lokale depositiegebieden en de Randstad (par. 4.2)) wordt een dioxinegehalte verwacht tussen 2 en $5 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof.

Voor waterbodem is door Van Zorge (1987) een saneringswaarde voorgesteld van $100 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof. In het stroomgebied van rivieren en kanalen zijn gehalten waargenomen die zowel lager als hoger liggen dan deze voorgestelde waarde (tussen 10 en $200 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof). Overschrijding kan in de meeste gevallen worden toegeschreven aan lokale lozingen, ofschoon een invloed door hydrologische verschijnselen ter plaatse vaak niet kan worden uitgesloten. Sterk verhoogde dioxinegehalten die ver (tot factor 40 maal hoger) boven de voorgestelde saneringswaarde uitstijgen, zijn waargenomen in sedimentmonsters van zwaar belaste havens. Beschikbare gegevens suggereren een achtergrondwaarde voor waterbodems van ca. $10 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof.

Voeding

Op sommige lokaties overschrijden dioxinegehalten in koemelk de warenwetnorm van $6 \text{ pg I-TEQ.g}^{-1}$ melkvet. Overschrijding is waargenomen in de omgeving van de AVI's in het Rijnmondgebied (Lickebaert, frequent in de periode van mei 1989 tot heden), in Duiven (periode januari-maart 1990), in Zaandam (periode september 1989 t/m juni 1990) en nabij de kabelbrandery te Culemborg (september 1989 t/m maart 1990). Dioxinegehalten in melk van melkveebedrijven kunnen sterk fluctueren onder invloed van weersomstandigheden, bedrijfsvoering en fluctuaties in emissies van naburige bronnen. De maatregelen, zoals in juli 1989 (herzien in 1991: Staatscourant, 1991) vastgesteld in het kader van de Warenwetregeling Dioxine in Melk, zijn in verband met de

overschrijding van de warenwetnorm voor melkvet nog steeds van kracht voor enkele melkveebedrijven in het Lickebaertgebied.

7.2 Overschrijding van TDI en MTRs

7.2.1 Risico's voor de mens

Alleen voor de meest toxische congener, 2,3,7,8-TCDD, zijn voldoende toxicologische gegevens beschikbaar om een advieswaarde vast te stellen. De beperkte gegevens met betrekking tot de andere congenen zijn verwerkt in de zgn. toxiciteits equivalentie factoren (TEF's).

2,3,7,8-TCDD is carcinogeen bij proefdieren, maar er is onvoldoende bewijs voor carcinogeniteit bij mensen. Op basis van gegevens uit genotoxiciteitsonderzoek, mechanistische studies en het werkingmechanisme, werd bij het vaststellen van de advieswaarde uitgegaan van het bestaan van een drempelwaarde. Op de WHO/EURO bijeenkomst (1990) is via een farmacokinetische benadering een toelaatbare dagelijkse inname (TDI) van 10 pg.kg^{-1} lichaamsgewicht voor 2,3,7,8-TCDD afgeleid. Deze WHO aanbeveling wordt onderschreven. Ten aanzien van aan 2,3,7,8-TCDD verwante stoffen is door de WHO geen aanbeveling gedaan. Zij merkt wel op dat het TEF-principe voor het vaststellen van het risico bruikbaar is, alhoewel het risico enigszins overschat zal worden. Aangezien er geen gegevens zijn om deze overschatting te kwantificeren, wordt voorgesteld om bij de beoordeling van mengsels de advieswaarde te interpreteren als $10 \text{ pg I-TEQ.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht. Hierbij dienen de in tabel 5.1 aangegeven TEF-factoren te worden aangehouden.

Kinderen en volwassenen

Voor de algemene bevolking is voeding de belangrijkste bron van blootstelling. Voor volwassenen wordt de bijdrage via de voeding geschat op minimaal 90% tot 95% (zie 4.7).

De mediane inname bedraagt 35 tot 70 pg I-TEQ voor kinderen en jonge volwassenen tot 20 jaar en 70 pg I-TEQ per dag voor volwassenen (zie 4.7). Op basis van het individuele lichaamsgewicht komt dat overeen met een mediane inname van $1 \text{ pg I-TEQ.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht voor volwassenen. Bij kinderen en jongeren tot 20 jaar (zuigelingen worden apart beschouwd) is de inname per kg lichaamsgewicht hoger, ten gevolge van een lager lichaamsgewicht. De toelaatbare dagelijkse inname van 10 pg I-TEQ per kg lichaamsgewicht voor PCDD's en PCDF's wordt derhalve voor kinderen en volwassenen niet overschreden ⁴. Met andere woorden, bij de huidige blootstellingsniveaus van PCDD's en PCDF's worden, zowel vanuit de voeding als via andere bronnen, bij kinderen en volwassenen geen nadelige effecten verwacht.

Zuigelingen

Tijdens de periode waarin zuigelingen borstvoeding krijgen treedt overschrijding van de advieswaarde op; de gemiddelde dagelijkse inname wordt dan geschat op $150 \text{ pg I-TEQ.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht. Echter, volgens de WHO (1991) geldt de aanbeveling van de TDI voor 2,3,7,8-

⁴ Echter, indien bij deze toetsing naast de PCDD's en PCDF's ook drie planaire PCB's worden meegenomen in de berekening van het totale TEQ-gehalte, dan overschrijdt 1% van de kinderen onder de 6 jaar de waarde van 10 pg TEQ per kg lichaamsgewicht per dag (Liem et al., 1991).

TCDD voor 70 jaar blootstelling en is als zodanig niet op een zuigeling van toepassing. Daarnaast werd door de WHO gesteld dat bij een zuigeling een zodanige toename van het vetgehalte optreedt tijdens de zoogperiode, dat bij een toenemende dosis geen evenredige toename in de concentratie dioxinen in vet optreedt (het zgn. "verduunningseffect").

Uit de beschikbare informatie is niet gebleken dat zuigelingen door inname van dioxinen via moedermelk nadelige effecten ondervinden, terwijl in epidemiologische studies wel de positieve effecten van moedermelk op de zuigeling zijn aangetoond (Howie et al., 1990, Van den Boogaard, 1990). Opgemerkt moet worden dat mogelijke nadelige effecten, welke verondersteld worden als eerste op te treden na blootstelling aan dioxinen, niet non-invasief bij zuigelingen te meten zijn.

Uit bovenstaande beschouwing wordt geconcludeerd dat er op dit moment te weinig gegevens zijn om tot een oordeel te komen omtrent de effecten van blootstelling aan dioxinen via moedermelk. De commissie moedermelk van de Gezondheidsraad is in 1991 tot dezelfde conclusie gekomen, maar zag echter geen aanleiding het geven van borstvoeding te ontraden. De commissie achtte meer epidemiologisch onderzoek, met name naar effecten van dioxinen op zuigelingen noodzakelijk.

Inmiddels is een dergelijk onderzoek uitgevoerd. Pluim et al. (1992) hebben twee groepen zuigelingen met een relatief lage en hoge blootstelling aan dioxinen via moedermelk (respectievelijk gemiddeld 19 en 38 ng I-TEQ.kg⁻¹ melkvet) met elkaar vergeleken. Er werd tussen de twee groepen zuigelingen geen significant verschil gevonden ten aanzien van o.a. groei en neurologische ontwikkeling. De groep met de hogere blootstelling bleek wel een geringe, maar significante verhoging van schildklierhormoon en schildklier regulerende hormonen in het bloed te hebben ten opzichte van de groep met de lagere blootstelling. De hierbij gevolgde statistiek was echter ongebruikelijk omdat er bijvoorbeeld geen gebruik werd gemaakt van individuele gegevens. Een verdere statistische analyse van de gegevens wordt wenselijk geacht.

In de komende tijd komen meer resultaten van onderzoek naar mogelijke effecten van dioxinen in moedermelk op zuigelingen beschikbaar. Op basis van deze gegevens zal een meer betrouwbare inschatting van eventuele risico's mogelijk worden. Daarnaast kan met behulp van farmacokinetische modellen, die op dit moment binnen het RIVM worden ontwikkeld, meer inzicht worden verkregen in de interne belasting en mogelijke effecten bij de zuigeling door blootstelling via moedermelk. Op basis hiervan kunnen concentraties in de doelorganen van de zuigeling geschat worden, wat zou kunnen bijdragen aan een meer betrouwbare risicoschatting.

Risico's voor omwonenden van AVI's.

In de omgeving van AVI's kan additionele blootstelling plaatsvinden via inname van stof of via dermaal contact met dergelijk stof. Deze extra blootstelling werd lokaal rondom vuilverbrandingsinstallaties, uitgaande van een dioxinegehalte in stof van ca. 10 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof, geschat op ongeveer 1 pg I-TEQ per persoon per dag (Matthijssen et al., 1991). De additionele blootstelling via directe inademing van stof in de nabijheid van vuilverbrandingsinstallaties wordt verwaarloosbaar geacht (Theelen, 1989). Echter, ten gevolge van de duidelijk verhoogde dioxinegehalten in koemelkvet door lokale depositie van vliegstof, zal een additionele blootstelling aan koemelk en afgeleide producten met concentraties hoger dan 6 pg I-TEQ.g⁻¹ melkvet, overschrijding van de TDI tot gevolg hebben (Liem et al., 1989; Liem et al., 1991). In het kader van de Warenwet worden echter maatregelen getroffen indien het dioxinegehalte in de melk (of daarvan afgeleide producten) hoger ligt dan 6 pg I-TEQ.g⁻¹ vet. Derhalve wordt overschrijding van de TDI via deze route onwaarschijnlijk geacht.

7.2.2 Risico's voor ecosystemen

In tabel 7.1 is een overzicht gegeven van de in dit document afgeleide indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus voor bodem, waterbodem en oppervlaktewater. Conform het RIVM Guidance document (Slooff, 1992) zijn voor bodem en water twee MTRs afgeleid, één ter bescherming van de in het desbetreffende compartiment levende organismen ($MTR_{\text{ecosysteem}}$) en één ter bescherming van predatoren die zich voeden met organismen uit het desbetreffende compartiment (MTR_{predator}). Gebruikmakend van de evenwichtspartitiemethode heeft dit daarnaast geresulteerd in twee MTRs voor de waterbodem. Vanwege het indicatieve karakter van de MTRs zijn in tabel 7.1 tevens enkele effectconcentraties en geen-effect concentraties opgenomen.

Tabel 7.1 Overzicht van indicatieve maximaal toelaatbare risiconiveaus (MTR's), effect en geen-effect concentraties voor dioxinen in water en waterbodem (uitgedrukt in I-TEQ); gebaseerd op gegevens voor 2,3,7,8-TCDD

Concentratie	MTR of (Geen) Effect
Bodem	
3 ng.kg ⁻¹ d.s.	MTR gebaseerd op risico voor wormetende predatoren (doorvergiftiging)
75 - 285 * ng.kg ⁻¹ d.s.	Laagste effect conc. in langdurige veldstudie (verhoogd levergewicht bij muizen; geen effect op reproductie)
<10 - 1500 ** ng.kg ⁻¹ d.s. (30 - 325) *	Geen ecologische effecten in langdurige veldstudie (inventarisatie van uiteenlopende soorten waaronder planten, insecten, reptielen, vogels en zoogdieren)
500000 ng.kg ⁻¹ d.s.	MTR gebaseerd op risico voor terrestrische organismen en ecosystemen ***
10000000 ng.kg ⁻¹ d.s.	Laagste effect concentratie in laboratoriumstudie (sterfte bij regenwormen)
50 - 2400000 ** ng.kg ⁻¹ d.s.	Geen effect op microbiële activiteit in laboratoriumstudies
Waterbodem en water	
15 ng.kg ⁻¹ d.s. (0.00005 ng.l ⁻¹ ; opgel. fractie)	MTR gebaseerd op risico voor visetende predatoren (doorvergiftiging)
378 ng.kg ⁻¹ d.s. (0.0012 ng.l ⁻¹ ; opgel. fractie)	MTR gebaseerd op risico voor aquatische organismen en ecosystemen
11970 ng.kg ⁻¹ d.s. (0.038 ng.l ⁻¹ ; opgel. fractie)	Laagste effect concentratie in laboratorium-studie (sterfte en groeiremming bij vissen)

* Traject van gemiddelde concentraties

** Totaal traject van concentraties (minimum - maximum)

*** Uitsluitend gebaseerd op een toets met regenwormen

Bij de onderstaande risicobeoordeling wordt opgemerkt dat de MTR_{predator} -waarden zijn afgeleid uit een NO(A)EL (no-observed-(adverse)-effect-level) voor zoogdieren. Een NO(A)EL voor vogels is niet beschikbaar, zodat in feite geen uitpraak kan worden gedaan over het risico voor wormetende of visetende vogels. Op basis van een studie met kippen lijken vogels echter minstens zo gevoelig als zoogdieren. Om deze reden worden in het onderstaande met de term predatoren zowel zoogdieren als vogels bedoeld.

Terrestrisch milieu

Voor de bodem zijn de volgende advieswaarden afgeleid: een $MTR_{\text{ecosysteem}}$ van 500000 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof resp. een MTR_{predator} van 3 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof. Deze MTRs worden beschouwd als gehalten op droge-stofbasis, ofschoon dit gezien de onderliggende gegevens niet duidelijk is.

Het $MTR_{\text{ecosysteem}}$ wordt voor zover bekend nergens in Nederland overschreden.

Het MTR_{predator} komt overeen met het in de referentielokatie Bergambacht gemeten achtergrondgehalte (minimaal 1 tot maximaal 9 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof in de 0-10 cm toplaag) en met in het buitenland gemeten achtergrondgehalten. Het gemiddelde achtergrondgehalte ligt waarschijnlijk tussen 2 en 5 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof. In de omgeving van AVI's in Nederland zijn in 1990 maximale gehalten gemeten van circa 25-250 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof in de 0-10 cm toplaag. Bij dergelijke gehalten, 8-80 maal hoger dan het MTR_{predator} , treden mogelijk effecten op bij wormetende predatoren, mede gezien het feit dat regenwormen ongevoelig zijn voor dergelijke gehalten (NOLC: 5000 µg 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹). Hierbij wordt opgemerkt dat het risico voor predatoren lager is dan uit bovengenoemde marge zou kunnen worden afgeleid, omdat wormen een grotere leeflaag hebben dan de 0-10 cm toplaag, waardoor het gemiddelde blootstellingsniveau lager is. Bij de in de omgeving van AVI's gemeten gehalten wordt de kans op effecten op microbiële processen klein tot zeer klein geacht, gezien de gerapporteerde NOEC-waarden van >50 ng 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹ droge stof tot >2400 µg 2,3,7,8-TCDD.kg⁻¹. In een uitgebreide, langdurige veldstudie werden geen ecologische effecten van betekenis gevonden bij 2,3,7,8-TCDD gehalten tot 1500 ng.kg⁻¹; het gemiddelde gehalte in deelgebieden varieerde van 30 tot 325 ng.kg⁻¹. De in deze studie uitgevoerde inventarisatie omvatte onder meer planten, insecten, amfibieën, reptielen, vogels en zoogdieren; het is onbekend of ook een inventarisatie van wormetende predatoren heeft plaatsgevonden. Lokaal, bij illegale brandplaatsen van kabels en auto's en in de stortplaats Volgermeer, zijn gehalten aangetoond tot maximaal 1-100 µg I-TEQ.kg⁻¹ droge stof. Bij dergelijke gehalten, meer dan 300 maal hoger dan het MTR_{predator} , treden zeer waarschijnlijk effecten op bij wormetende predatoren.

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat het risico voor bodemecosystemen op landelijke en regionale schaal beperkt is. Op regionale schaal (in de omgeving van AVI's) en lokale schaal (met name bij illegale brandplaatsen) is er mogelijk resp. zeer waarschijnlijk sprake van een ontoelaatbaar risico voor wormetende predatoren. Hetzelfde geldt wellicht voor andere carnivore zoogdieren en vogels. Hierbij dient echter gewezen te worden op de onzekerheden in het MTR_{predator} (zie 5.5.2) en op het feit dat sterk verontreinigde lokaties meestal relatief klein zijn ten opzichte van het volledige fourageergebied van predatoren.

Voor grondwater zijn noch ecotoxicologische gegevens noch meetgegevens beschikbaar. Een

risicobeoordeling is daarom niet mogelijk. Gezien het immobiele karakter van PCDD's en PCDF's in de bodem is het onwaarschijnlijk dat grondwaterorganismen een risicogroep vormen.

Aquatisch milieu

Voor oppervlaktewater zijn de volgende advieswaarden afgeleid: een $MTR_{\text{ecosysteem}}$ van $0.0012 \text{ ng I-TEQ.l}^{-1}$ (opgeloste fractie) resp. een MTR_{predator} van $0.00005 \text{ ng I-TEQ.l}^{-1}$ (opgeloste fractie). Een rechtstreekse risicobeoordeling is niet mogelijk vanwege het ontbreken van meetgegevens in water.

Voor de waterbodem zijn wel meetgegevens beschikbaar maar er zijn geen toxicologische gegevens voor bentische organismen zodat ook in dit geval een rechtstreekse risicobeoordeling niet mogelijk is. Voor de waterbodem zijn via de evenwichtspartitiemethode MTRs afgeleid van $378 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof (uitgaande van het $MTR_{\text{ecosysteem}}$) resp. $15 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof (uitgaande van het MTR_{predator}).

Het $MTR_{\text{ecosysteem}}$ wordt over het algemeen in Nederland niet overschreden, met uitzondering van enkele zwaar belaste havens; zoals de Laurens haven en de Chemiehaven (2600 resp. $4000 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof, situatie 1983, zie 4.3).

In de jaren 1983-1985 werden in de meeste waterbodems van grote rivieren, kanalen en meren gehalten gevonden van 4 tot $250 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof (zie tabel 4.3). In bijna al deze wateren werd het MTR_{predator} van $15 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1}$ droge stof soms tot enkele tientallen malen overschreden (in bovengenoemde havens meer dan 150 maal). In estuaria en het mariene milieu ligt het gehalte (1987-1990) rond het niveau van MTR_{predator} .

Op basis van bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat het risico voor aquatische ecosystemen in het algemeen beperkt is, met uitzondering van enkele zwaar belaste lokaties (havens).

Op landelijke en lokale schaal is er mogelijk resp. waarschijnlijk sprake van een ontoelaatbaar risico voor visetende predatoren. Hierbij dient echter opnieuw gewezen te worden op de onzekerheden in het MTR_{predator} (zie 5.5.2) en op het feit dat sterk verontreinigde lokaties meestal relatief klein zijn ten opzichte van het volledige fourageergebied van predatoren.

7.3 Betekenis van genomen en voorgenomen beleid

Richtlijn Verbranden 1989

De emissiegrenswaarde van $0.1 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3}$ ind uit de Richtlijn Verbranden 1989 is gebaseerd op het principe van de best beschikbare technieken en dus niet afgeleid van toxicologische grenswaarden. Op grond van gegevens uit het emissieroosteroven onderzoek (Sein et al., 1989) en verklaringen van leveranciers van rookgasreinigingsinstallaties wordt de benodigde emissiereductie voor zowel nieuwe als voor gemoderniseerde bestaande AVI's, technisch haalbaar geacht. Na de invoering van emissie-beperkende maatregelen zal de emissie van een individuele AVI niet hoger zijn dan 0.5 g I-TEQ per jaar (uitgaande van een maximale jaarcapaciteit van 10^6 ton afval per jaar per AVI). Indien wordt verondersteld dat de emissies van dioxinen door de overige bronnen en door de buitenlandse bronnen ongewijzigd zullen blijven, kan met een atmosferisch transportmodel (OPS-model; Van Jaarsveld, 1989) voor die situatie een gemiddelde depositie van ca. $4\text{-}5 \text{ ng I-TEQ.m}^{-2}\text{.jaar}^{-1}$ worden geschat, met regionale waarden tot maximaal 12 ng I-

TEQ.m⁻².jaar⁻¹.

Uit berekeningen met het ketenmodel blijkt dat bij een depositie van 12 ng I-TEQ.m⁻².jaar⁻¹ de bijdrage van door AVI's geëmitteerde dioxinen aan koemelk te verwaarlozen zal zijn (maximaal 1 pg I-TEQ.g⁻¹ melkvet; Slob, 1993). Wel zal in gebieden waar in het verleden cumulatie van dioxinen in de bodem heeft plaatsgevonden het dioxinegehalte in melk hoger blijven dan het landelijk niveau, waarschijnlijk maximaal 3-4 pg-TEQ.g⁻¹ melkvet. Op grond van deze berekeningen wordt geconcludeerd dat de genomen maatregelen in het kader van de Richtlijn Verbranden 1989 zullen leiden tot een situatie waarin de mens, zelfs op lokale schaal, voldoende beschermd wordt.

Berekeningen tonen tevens aan dat bij een depositie van 12 ng TEQ.m⁻².jaar⁻¹ de concentratie in de bodem jaarlijks met ca. 0.1 ng TEQ.kg⁻¹ droge stof zal toenemen. Bij een gemiddeld achtergrond-niveau van 2 tot 5 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof zal een dergelijke accumulatie, gelet op de afgeleide MTR voor bodemecosystemen (500000 ng I-TEQ.kg⁻¹ droge stof), nauwelijks van invloed zijn op bodemecosystemen. Het MTR_{predator} ligt reeds op het achtergrondniveau. Derhalve zal iedere toename van de bodemconcentratie leiden tot een verhoging van het risico voor wormetende predatoren.

Met de invoering van de Richtlijn Verbranden 1989 is voor wat betreft de emissie naar lucht het dioxineprobleem in de sfeer van de handhaving gekomen. Wat de invloed is van de emissie beperkende maatregelen op de dioxinegehalten in de vaste residuen, moet echter nog worden onderzocht. Het is onbekend of de reststoffen kunnen worden toegepast zonder eeuwigdurende nazorg, dan wel dat ze onder IBC criteria gecontroleerd moeten worden gestort.

De Richtlijn Verbranden 1989 geldt eveneens voor de emissies bij de verbranding van andere relevante afvalcategorieën, maar niet voor de overige bronnen. De emissie van overige bronnen zal door het treffen van emissiebeperkende maatregelen weliswaar dalen doch minder spectaculair dan de daling bij AVI's (tabel 6.1). De berekening uitgaande van de verwachte emissie na invoering van de Richtlijn Verbranden 1989 toont aan dat, ook bij gelijkblijvende emissie van overige bronnen, regionaal geen overschrijding van de warenwetnorm voor het dioxinegehalte in melk is te verwachten. De overige bronnen komen sterk verspreid over het gehele land voor. In hoeverre lokaal in de directe omgeving van een bron hoge deposities kunnen voorkomen is enerzijds afhankelijk van de emissie, anderzijds van de bronkarakteristieken.

Rijn- en Noordzee Actieprogramma

In het kader van het Rijn- en Noordzee Actieprogramma (RAP/NAP) is door de deelnemende landen, waaronder Nederland, afgesproken de input van dioxine in de Rijn en Noordzee via alle routes met 70% of meer te reduceren in de periode 1985-1995. Uit de scenarioberekeningen in hoofdstuk 6 (tabel 6.2) kan geconcludeerd worden dat door uitvoering van de in gang gezette maatregelen de luchtemissies in de periode 1985 - 1995 met ca 85% gereduceerd zullen worden en dat de oppervlaktewaterbelasting in Nederland (bij gelijkblijvende bijdrage van buitenland aan de atmosferische depositie) met ca 64% gereduceerd wordt. Als ook de reducties in de ons omringende landen worden bereikt, zal de belasting van het Nederlandse oppervlaktewater met meer dan 70% gereduceerd worden. De consequenties van deze reducties voor de waterkwaliteit van de Noordzee zijn niet ingeschat.

7.4 Lopend c.q. voorgenomen onderzoek en voorstellen voor toekomstig onderzoek

Een groot deel van het beleidsrelevante dioxineonderzoek is in 1992 gereed gekomen. Dit leverde een vrij goed totaalbeeld op van het dioxineprobleem in Nederland. Op een aantal deelgebieden zijn echter nog lacunes. Een aantal studies is nog gaande of zijn in voorbereiding. Een overzicht van dit onderzoek is opgenomen in paragraaf 7.4.1. Teneinde de lacunes voor zover mogelijk verder op te vullen worden in paragraaf 7.4.2 nog enkele aanbevelingen gedaan voor toekomstig onderzoek.

7.4.1 Lopend en voorgenomen onderzoek

De volgende onderzoeken zijn thans gaande of worden binnenkort aangevangen. Het overzicht is voor een deel afkomstig uit Slob et al. (1992).

Analysemethoden

- Zowel nationaal als internationaal vindt een standaardisatie plaats van methoden en technieken voor monsternamen en meting van PCDD's en PCDF's in rookgassen van stationaire bronnen.
- Bij de Universiteit van Amsterdam en het Nederlands Kankerinstituut vindt de ontwikkeling plaats van een immunoassay voor de bepaling van PCDD's en PCDF's in biologische monsters gericht op de ontwikkeling van, in vergelijking met op GCMS-gebaseerde methoden, minder kostbare methoden voor de bepaling van PCDD's en PCDF's in moedermelk of vergelijkbare matrices.
- Onderzoek is begonnen naar de ontwikkeling van geschikte bepalingsmethoden voor mono-ortho gesubstitueerde planaire PCB's, alsook gebromeerde en gemengd gebromeerde-gechlooreerde verbindingen in monsters van zowel biotische als abiotische oorsprong.

Vorming, bronnen en emissies

- Behalve bij afvalverbranding worden ook dioxinen gevormd bij andere processen (Bremmer, 1991). Onderzoek naar de emissies bij een aantal van deze processen is uitgevoerd in het project "meten overige bronnen" (MOB) en zal in het voorjaar van 1993 worden gerapporteerd.
- De aandacht is tot op heden sterk gericht geweest op emissie en diffuse verspreiding van dioxinen. Een in absolute zin veel grotere hoeveelheid dioxinen bevindt zich in E-filteras. Ook in slak komen dioxinen voor. Bij nieuwe of gemoderniseerde installaties zal een deel van de dioxinen zijn geconcentreerd in de rookgasreinigingsresiduen. In 1992 zijn de dioxineconcentraties in deze vaste afvalstromen gemeten. De onderzoeksgegevens worden in 1993 gerapporteerd.
- Slak en E-filteras worden als secundaire grondstof toegepast onder andere in de wegenbouw. Het is van belang om na te gaan of bij deze toepassing dioxinen worden uitgelooft, waardoor zij in het grondwater terecht zouden kunnen komen. Eind 1992 is een onderzoek gestart naar het uitlooggedrag van dioxinen uit slak en as.
- Door AVI's is onderzoek geïnitieerd teneinde aan de eisen van de Richtlijn Verbranden 1989 te kunnen voldoen. Zo worden er analyses verricht van dioxinen in gescheiden ingezameld groente-, fruit- en tuinafval (GFT) en wordt de met gescheiden inzameling gepaard gaande verhoging van de calorische waarde van het afval op de verbrandingscondities en daarmee op de emissies van schadelijke verbindingen onderzocht. Verder loopt een onderzoek naar noodzake-

lijke aanpassingen van de oven/ketel-combinatie en wordt onderzoek voorbereid naar een hogetemperatuur gasreiniging, een demonstratieproject ter beperking van de NO_x-emissie met diverse systemen, mede gericht op een mogelijke afbraak van dioxinen en de inspuiting van actiefkoolpoeder in de rookgasstroom.

Voorkomen

- De concentratiemetingen van dioxinen in bodem worden momenteel voortgezet om een duidelijker beeld te krijgen van achtergrondniveaus. Het meten van dioxineconcentraties in lucht zal in 1993 worden voortgezet.
- Tot op heden werd nog geen systematisch onderzoek gedaan naar dioxinegehalten op gras. In het najaar van 1992 is onderzoek gestart naar de gehalten op gras en grond in relatie tot neerslag. Hierbij zullen tevens enkele andere stoffen worden gemeten, m.n. planaire PCB's en enkele metalen. De resultaten zijn van belang omdat gras de belangrijkste blootstellingsbron vormt voor de koe. Bovendien zal deze informatie gebruikt worden voor een verdere onderbouwing van het ketenmodel. Het onderzoek zal in het voorjaar van 1993 worden gerapporteerd.
- In 1992 is een werkgroep ingesteld die zal onderzoeken in hoeverre er een nader onderzoek dient te worden uitgevoerd naar het voorkomen van dioxinen in de bodem van uiterwaardenlokaties.
- Het voedingsmiddelenonderzoek zal worden voortgezet met onderzoek naar de seizoensafhankelijkheid en geografische variatie van het TEQ-gehalte in consumptiemelk en naar de variatie van het TEQ-gehalte in stromen visolie.
- Ter voorbereiding van het vijfjaarlijkse moedermelkonderzoek welke ten aanzien van PCDD's en PCDF's in 1993-1994 voor de tweede maal in successie zal worden uitgevoerd, wordt door de Rijksuniversiteit Utrecht een indicatief onderzoek uitgevoerd naar de aanwezigheid van andere aan dioxine verwante verbindingen in moedermelk (planaire en mono-ortho gesubstitueerde PCB's).

Effecten

- Het toxicokinetisch onderzoek is in 1992 voortgezet. Het onderzoek is mede gericht op het verkrijgen van gegevens over de opname van dioxinen in de mens. Daarbij zal een toxicokinetisch model voor de mens ontwikkeld worden, hetgeen zal leiden tot een verbeterde risicoschatting van dioxinen bij de mens.
- Het Sophia Kinderziekenhuis te Rotterdam, de Rijksuniversiteit Groningen en de Landbouwuniversiteit te Wageningen voeren thans een onderzoek uit naar mogelijke effecten van dioxinen en PCB's in borstvoeding voor de zuigeling. De resultaten van dit onderzoek zullen binnen een termijn van één à twee jaar ter beschikking komen.
- Op dit moment is nog niets bekend over de risico's van stofbelasting bij transport en verwerking van E-filteras. Onderzoek in samenwerking met een verwerkend bedrijf is in voorbereiding.
- In 1991 is door Dienst Getijdewateren een geïntegreerd-veldecoloogisch en milieuchemisch onderzoek gestart naar effecten en voorkomen van dioxinen en planaire PCB's bij de visdief.

7.4.2 Voorstellen voor toekomstig onderzoek

Uit de voorgaande paragraaf kan worden geconcludeerd dat lopend onderzoek en onderzoek dat reeds is gestart of wordt voorbereid, wellicht een groot deel van de hiaten in het onderzoek van het dioxineprobleem in Nederland zal dekken. Het onderhavige document laat bovendien zien dat de inspanningen zich zowel uitstrekken op nationaal als internationaal niveau. Toch zijn er nog enige hiaten waarin door middel van toekomstig onderzoek meer helderheid zou moeten worden verschaft. Het betreft hier de volgende aspecten.

- Verwacht wordt dat de hoeveelheid dioxinen die in de vorm van rookgasreinigingsresiduen achterblijft, zelfs indien de Richtlijn Verbranden 1989 van kracht wordt, nog aanzienlijk is. Het verdient aanbeveling de hoeveelheden dioxinen die met deze reststoffen gepaard gaan, door middel van periodieke metingen te controleren. Ofschoon deze dioxinen in nagenoeg geïmmobiliseerde vorm aanwezig zijn en risico's van verspreiding bij gecontroleerde verwerking gering worden geacht, dient voorts technologie te worden ontwikkeld om de hoeveelheid gebonden dioxinen verder terug te dringen.
- De bijdragen van buitenlandse emissies dient door middel van internationale periodieke meetcampagnes verder te worden onderbouwd.
- Onderzoek gericht op de mogelijke effecten voor ecosystemen dient te worden gecontinueerd. Huidige ecotoxicologische gegevens zijn uiterst beperkt en vertonen nog een grote mate van onzekerheid. Het ecotoxicologisch onderzoek dient vooral gericht te zijn op mogelijke effecten bij (top)predatoren, vanwege de accumulatie van persistente dioxinen in de voedselketen en vanwege de hoge gevoeligheid van zoogdieren en (mogelijk) vogels voor deze en hieraan verwante stoffen zoals planaire PCB's.
- Het periodieke onderzoek naar dioxinegehalten in moedermelk dient te worden gecontinueerd, teneinde trends in de humane blootstelling aan dioxinen te kunnen blijven volgen. Het onderzoek dient te worden gekoppeld aan onderzoek naar de farmacokinetiek van dioxinen in de zuigeling, teneinde de inschatting van risico's van blootstelling van de zuigeling via borstvoeding te verbeteren.
- Onderzoek naar andere aan dioxine verwante verbindingen (PCB's, broom/chloorverbindingen) dient in verband met de huidige leemte in kennis op het gebied van vorming, bronnen, blootstellingsniveaus en effecten op mens en milieu, te worden versterkt.

7.5 Conclusies en aanbevelingen

Overschrijding van huidige normen en richtwaarden.

De emissiegrenswaarde zoals vastgesteld in het kader van de Richtlijn Verbranden 1989 (ingangsdatum 30 november 1993) wordt door AVI's thans (nog) niet gehaald. Overschrijding van de warenwetnorm voor koemelk wordt momenteel alleen nog waargenomen in het Lickebaertgebied.

Risico's voor de mens.

Bij de huidige blootstellingsniveaus van PCDD's en PCDF's worden, zowel vanuit de voeding als via andere (lokale) bronnen, bij kinderen en volwassenen geen nadelige effecten verwacht. Ten aanzien van blootstelling van zuigelingen via moedermelk zijn op dit moment te weinig gegevens voor handen, om tot een afgerond oordeel te komen omtrent de mogelijke risico's.

Risico's voor ecosystemen.

Bij de huidige blootstellingsniveaus worden de risico's voor aquatische en terrestrische ecosystemen beperkt geacht. Lokaal, met name in zwaar belaste havens, worden echter effecten op aquatische organismen dan wel het aquatisch ecosysteem verwacht. Doorvergiftiging (effecten in de top van voedselketens) wordt beschouwd als het meest kritische effect van dioxinen. Met betrekking tot dit effect is er op regionale schaal (in de omgeving van AVI's) en op lokale schaal (met name bij illegale brandplaatsen) mogelijk resp. zeer waarschijnlijk sprake van effecten op wormetende predatoren. Verder is er op landelijke en lokale schaal mogelijk resp. waarschijnlijk een ontoelaatbaar risico voor visetende predatoren. Bij deze conclusies wordt echter nogmaals gewezen op de onzekerheden in de afgeleide maximaal toelaatbare risiconiveaus voor predatoren en op het feit dat sterk verontreinigde lokaties meestal relatief klein zijn ten opzichte van het volledige fourageergebied van predatoren.

Betekenis van genomen of voorgenomen beleid

De benodigde emissiereductie voor zowel nieuwe als gemoderniseerde bestaande AVI's, teneinde vanaf november 1993 te kunnen voldoen aan de in de Richtlijn Verbranden 1989 vastgestelde emissiegrenswaarde van $0.1 \text{ ng I-TEQ.m}^{-3} \text{ ind}$, wordt technisch haalbaar geacht. Indien de emissies van dioxinen door overige bronnen en buitenlandse bronnen ongewijzigd blijven, is berekend dat in die situatie de bijdrage van door AVI geëmitteerde dioxinen aan het gehalte in koemelk te verwaarlozen zal zijn. Zelfs in die gebieden waar in het verleden een cumulatie van dioxinen heeft plaatsgevonden, zullen de dioxinegehalten in koemelk in Nederland beneden de warenwetnorm van $6 \text{ pg I-TEQ.g}^{-1} \text{ melkvet}$ blijven. Dit zou betekenen dat een situatie ontstaat waarin de mens, zelfs op lokale schaal, voldoende beschermd wordt. De jaarlijkse toename van het dioxinegehalte in de bodem (ca. $0.1 \text{ ng I-TEQ.kg}^{-1} \text{ d.s.}$) zal nauwelijks van invloed zijn op bodemecosystemen.

Toekomstig onderzoek

Van het thans lopende en reeds voorgenomen onderzoek wordt verwacht dat met behulp van de hieruit voortvloeiende inzichten een groot deel van de lacunes in de kennis van het dioxineprobleem in Nederland zal worden gedekt. Daarnaast zijn technologische ontwikkelingen gestart teneinde vanaf december 1993 de belangrijkste emissies naar de lucht vanuit verbrandingsinstal-

laties te minimaliseren. Enkele hiaten dienen via aanvullend onderzoek nog te worden opgevuld. Dit betreft onder meer onderzoek gericht op de toekomstige bestemming van vaste reinigingsresiduen, overige bronnen en buitenlandse bijdragen, mogelijke effecten bij (top)predatoren, de schatting van risico's van blootstelling van zuigelingen aan dioxinen via borstvoeding en, tenslotte, de blootstellingsniveaus en daarmee gepaard gaande risico's voor mens en milieu van andere aan dioxine verwante verbindingen.

8 NAWOORD

De schattingen van de dioxine-emissies, zoals beschreven in dit rapport, zijn gebaseerd op metingen bij AVI's en op een inventarisatie van processen in Nederland, waarbij dioxinen kunnen worden gevormd. Bij enkele installaties waren dioxinemetingen uitgevoerd, op grond waarvan schattingen van de dioxine-emissie voor de gehele processoort werden gedaan. Voor de meeste processsoorten was de dioxine-emissie geschat met behulp van literatuurgegevens. In 1991 en 1992 zijn aanvullende metingen verricht aan nog niet eerder gemeten dioxinebronnen. De selectie van installaties was gebaseerd op de inventarisatie van de bronnen. Per processsoort zijn steeds één of meer bedrijven of installaties geselecteerd die zo goed mogelijk model stonden voor de beschouwde processsoort. Van processsoorten waarvan de grootste bijdrage werd verwacht zijn meerdere metingen verricht. Door deze werkwijze zal een meer betrouwbare weergave van de totale dioxine-emissie in Nederland worden verkregen dan uit eerdere schattingen. Over de resultaten van dit onderzoek zal in de eerste helft van 1993 worden gerapporteerd.⁵

Voorzover thans bekend bedroeg de totale emissie in 1991 circa 500 g I-TEQ. Dit is ongeveer 100 g I-TEQ minder dan geschat voor het jaar 1990. Het verschil is deels te verklaren door de reeds in gang gezette emissiebeperkende maatregelen en deels door te hoge schattingen van een aantal emissiefactoren voor de situatie in 1990.

Van de totale geschatte emissie in 1991 emitteren AVI's nog steeds de grootste hoeveelheid, nl. circa 80%. Het overige deel van de jaaremissie is verdeeld over 16 processsoorten, waarvan sinterprocessen (met 5.5% van het totaal), het voormalige gebruik van houtverduurzamingsmiddelen (met 5%) en de verbranding van chemisch afval (met ca. 3.5%) de belangrijkste zijn. Van de emissie ten gevolge van branden kan geen schatting worden gegeven omdat daarvoor onvoldoende gegevens bekend zijn. Nader onderzoek naar omstandigheden waarbij dioxinen tijdens branden worden gevormd is gewenst om inzicht te krijgen in de betekenis van deze bron. Er zijn aanvullende gegevens bekend over het gebruik van PCP-bevattende houtverduurzamingsmiddelen. Dit heeft tot gevolg dat de geschatte dioxine-emissie uit bestrijdingsmiddelen slechts de helft bedraagt van hetgeen voor 1990 werd geschat. Door modernisering van ovens voor verbranding van chemisch afval is de relatieve bijdrage aan de totale dioxine-emissie van deze processsoort in Nederland in 1991 eveneens gehalveerd ten opzichte van 1990.

Eerder werd ervan uitgegaan dat de dioxine-emissie bij verbranding van kolen verwaarloosbaar zou zijn. Bij een kolengestookte E-centrale werd inderdaad een lage emissieconcentratie gemeten. Door het grote kolenverbruik van de centrale is het rookgasdebiet groot. Daardoor is de dioxine-emissie van 0.7% op het totaal niet verwaarloosbaar. Voor het verbranden van hout in huishoudens kan slechts een indicatieve schatting worden gegeven omdat er nog onvoldoende gegevens zijn over de hoeveelheden verontreinigd hout die worden verbrand. Met ongeveer 2.5% van de totale emissie is de relatieve sterkte van deze bron thans hetzelfde als in 1990. Aanbevolen wordt om nader onderzoek uit te voeren naar de emissies bij verbranding van hout in open haarden en houtkachels.

De Richtlijn Verbranden 1989, waarin een emissiegrenswaarde is opgenomen van 0.1 ng I-TEQ.m⁻³, is op 21 februari 1993 vervangen door het besluit luchtemissies afvalverbranding (Staatsblad 1993 nr 36). Het besluit heeft betrekking op de verbranding van huishoudelijke- en

⁵ Gezamenlijke RIVM-TNO rapportage, RIVM-rapportnr. 770501003, in voorbereiding.

daarmee vergelijkbare bedrijfsafvalstoffen in AVI's. Bestaande inrichtingen moeten met ingang van 1 januari 1995 voldoen aan de voor die inrichtingen opgenomen emissiegrenswaarden. Voor overige processen zullen in de Nederlandse Emissie Richtlijnen Lucht emissie-eisen worden opgenomen, die gebaseerd zijn op de RV'89. Daarbij zal rekening worden gehouden met de specifieke aard van de installaties.

Op grond van deze besluiten en de reeds in gang gezette maatregelen wordt verwacht dat de dioxine-emissie in het jaar 2000 zal zijn gedaald tot ca 60 g I-TEQ. De emissie ten gevolge van de verbranding van huishoudelijk afval zal dan gedaald zijn tot maximaal 4 g I-TEQ (afhankelijk van de te verbranden hoeveelheid). Het vroegere gebruik van bestrijdingsmiddelen zal dan de belangrijkste bron zijn. In tegenstelling tot wat in het voorliggende document in tabel 6.1 is aangegeven, zal naar verwachting de emissie uit deze bron in het jaar 2000 niet meer dan 20 g I-TEQ bedragen. Hiermee is tevens het grootste deel van het verschil in de huidige schatting van 60 g I-TEQ met de eerder in tabel 6.1 gegeven schattingen voor het jaar 2000 verklaard. Omdat het gebruik van PCP-bevattende houtverduurzamingsmiddelen is verboden, zal door vervanging van hout deze bron langzaam in betekenis afnemen.

Uit modelberekeningen blijkt dat dioxine-emissie van de processen waar aanvullende metingen zijn uitgevoerd niet tot overschrijding van de norm voor koemelk zal leiden. Door het verder terugdringen van de emissies zal dat in de toekomst ook niet het geval zijn.

9 REFERENCES

9.1 Referenties hoofdstuk 1

- Ahlborg, U.S. (1989)
Nordic Risk Assessment of PCDDs and PCDFs
Chemosphere, 19, 603-608
- Albro, P.W. and B.J. Corbett (1977)
Extraction and clean-up of animal tissues for subsequent determination of mixtures of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans
Chemosphere, 7, 381-385
- Bellin, J.S. and D.G. Barnes (1986)
Interim Procedures for Estimating Risks Associated with Exposures to Mixtures of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (CDDs and CDFs), October 1986
Environmental Protection Agency, US
- Burkhard, L.P. and D.W. Kuehl (1986)
N-Octanol/water partition coefficients by reverse phase liquid chromatography/mass spectrometry for eight tetrachlorinated planar molecules
Chemosphere, 15, 163-167
- Crummett, W.B. and R.H. Stehl (1973)
Determination of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in various material
Environ. Health Perspect, 5, 15-25
- Doucette, W.J. and A.W. Andren (1988)
Aqueous solubility of selected biphenyl, furan and dioxin congeners
Chemosphere, 17, 243-252
- Federal Register, Volume 54, No. 214, 7 November 1989, 46767-46768
- Friesen, K.J., et al. (1990)
Aqueous solubility of selected 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) Chemosphere, 20, 27-32
- Friesen, K.J., L.P. Sarna and G.R.P. Webster (1975)
Aqueous solubility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins determined by high pressure liquid chromatography
Chemosphere, 14, 1267-1274
- Kende, A.S., J.J. Wade, D. Ridge and A. Pohland (1974)
Synthesis and fourier transform carbon - 13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of new toxic polyhalodibenzo-p-dioxins
J. Org. Chem., 39, 931-937
- NATO/CCMS (1988a)
Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. i-TEFs method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds:
rapportnr., 176
- NATO/CCMS (1988b)
Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. Scientific basis for the development of the i-TEF method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds:
rapportnr., 178
- Nijpels, E.H.Th.M. (1989)
Richtlijn "Verbranden": aanscherping emissies naar lucht, brief van VROM/DGM/A
nr 0779512 aan de Gedeputeerde Staten van de 12 provincies, d.d. 15 augustus 1989
- Pohland, A.E. and G.C. Yang (1972)
Preparation and characterization of chlorinated dibenzo-p-dioxins
J. Agric. Food Chem., 20 (6), 1093-1099
- Sarna, L.P., P.E. Hodge and G.R.B. Webster (1984)
Octanol-water partition coefficients of chlorinated dioxins and dibenzofurans by reverse phase HPLC using several C18 columns
Chemosphere, 13, 975-983
- Shiu, W.Y., W.J. Doucette, F.A.P.C. Gobas, A.W. Andren and D. Mackay (1988)
Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxine
Environ., Sci. Technol., 22, 651-658
- Staatscourant, 133, 12 juli 1991, 12

UBA/BGA (1985)

Sachstand Dioxine, Stand November 1984 (Umweltbundesamt und Bundesgesundheitsamt. Ed.), Erich Schmidt Verlag, 1985 Berlin

Van der Bolt, F.J.E. (1990)

Physical and chemical properties determining the fate of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans - A literature review

Report 35, The Winand Staring Centre, Wageningen, The Netherlands

WHO (1989)

Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans

Environmental health criteria, 88, World Health Organization, Geneva

WHO/EURO (1991)

Summary report: consultation on tolerable daily intake from food of PCDDs and PCDFs

Bilthoven, 4-7 December 1990, Kopenhagen

Zorge, J.A. van (1987)

Dioxines in bodem en waterbodem, een voorstel tot saneringswaarden (water)bodem

DGM notitie, 25 november 1987, Leidschendam

Zorge, J.A. van, J.H. van Wijnen, R.M.C. Theelen, K. Olie and M. van den Berg (1989)

Assesment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans bij use of toxicity equivalency factors (TEF)

Chemosphere 19, 1881-1895

9.2 Referenties hoofdstuk 2

Aittola, J.P. and S. Viinikainen (1989)

The emission of PCDD/PCDF's and related compounds from co-combustion of RDF with peat and wood chips

Chemosphere 19, 353-359

Anthonissen, I.H. (1991)

Informatiedocument slak en vliegafval verbranding huishoudelijk en bedrijfsafval

RIVM, rapportnr. 738902017

Bergvall, G. (1987)

New emission limits for waste-to-energy plants in Sweden

Waste Management and Research 5, 403-406

Bingham, A.G., C.J. Edmunds, B.W.L. Graham and M.T. Jones (1989)

Determination of PCDDs and PCDFs in car exhaust

Chemosphere 19, 669-673

Bremmer, H.J. (1988)

Het voorkomen van microverontreinigingen bij een secundaire aluminiumsmelterij, in relatie tot

Literatuurgegevens

RIVM, rapportnr. 748704015.

Bremmer, H.J., W.F.J.M. Engelhard, J. van Erkel, J. Joziassé, L.M. Troost, H. Verhagen, K. Visscher (1988)

Inventarisatie halogeenkoolwaterstoffen in Nederland

RIVM/TNO, rapportnr. 738608 002

Bremmer, H.J. (1991)

Bronnen van dioxinen in Nederland, werkdocument

RIVM, rapportnr. 730501014.

Bremmer, H.J. en W.F.M. Hesseling (1991)

Inventarisatie van processen waarbij dioxinen kunnen ontstaan.

RIVM/TNO, rapportnr. 730501010

Brinkmann, F.J.J., H.P. Remmert, R.C.C. Wegman, J.A. Marsman, J.J. Wammes, G. van de Werken, G.S.

Groenemeyer, M.J. Vredenburg, J.L.M. de Boer, C.E. van der Steen en J.J.G. Kliest (1988)

Onderzoek naar aanleiding van een poging om PCB-houdende transformator-olie te verstoken bij een transportbedrijf te Grevenbricht in de gemeente Born.

RIVM, Rapportnr. 748704009

Bröker, G. und H. Gliwa (1986)

Dioxin- und Furanemissionen bei der Verbrennung von Altöl

Staub 46, 435 - 338

- Buser, H.R. and M.D. Müller (1986)
Methylthio metabolites of polychlorobiphenyls identified in sediment samples from two lakes in Switzerland
Environ. Sci. Technol 20 730- 735
- CBS (1988)
Statistisch zakboek, 1988
- CBS (1991)
Maandstatistieken verkeer, CBS 91/6
- CBS (1991a)
Persoonlijke mededeling Hr. Klein
- Christmann, W., D. Kasiske, K.D. Klöppel, H. Partscht, W. Rotard (1989)
Combustion of polyvinylchloride - an important source for the formation of PCDD/PCDF
Chemosphere 19, 387-392
- Clement, R.E., H.M. Tosine and B. Ali (1985)
Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in wood burning stoves and fireplaces
Chemosphere 14, 815-819
- Czuczwa, J.M. and R.A. Hites (1986)
Sources and fate of PCDD and PCDF
Chemosphere 15, 1417-1420
- DesRosiers, P. E. and A. Lee (1986)
PCBs fires: correlation of chlorobenzene isomer and PCB homolog contents of PCB fluids with PCDD and PCDF contents of soot
Chemosphere 15, 1313-1323
- Deutsch, D.G. and T.D. Goldfarb (1988)
PCDD/PCDF contamination following a plastics fire in a university lecture hall building
Chemosphere 17, 2423-2431
- DHV (1986)
Inventarisatie Vall PCDD en PCDF in Nederland (vertrouwelijk rapport)
- Duvoort-van Engers, L. E. (1991)
Informatiedocument zuiveringsslib
RIVM, rapportnr. 738902013
- Eberhardt, A., H. Friege, E. Schumacher (1986)
PVC in der Mullverbrennung
Müll und abfall 10, 377-382
- Eckrich, W (1987)
Untersuchungen der Innenraumluft auf PCDD/PCDF in Wohngebäuden
VDI Berichte 634, 193-202
- EPA (1987)
National Dioxin Study, Report to Congress
- Erickson, M.D. (1989)
PCDFs and related compounds produced from PCB fires -- a review
Chemosphere 19, 161-165
- Evers, E.H.G. (1989)
De vorming van PCDFs, PCDDs en gerelateerde verbindingen bij de oxychlorering van etheen.
Universiteit van Amsterdam, nr. MTC89EE
- Esmil (1982)
Het stoken van diverse soorten hout en papier
Rapport tbv. NEOM nav. proefnemingen: nr. 7.61.090/VEL/NDL
- Fuchs, R., J. Towara, O. Hutzinger (1990).
PCDD/F in the dry-cleaning process
Abstracts "dioxin '90" te Bayreuth, Duitsland
- Funcke, W., J. Theisen, E. Balfanz und J. König (1988)
Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierte Dibenzo(p)dioxine (PCDD) in Rückständen und Emissionen eines Brandes in Anwesenheit von PVC-haltigen Materialien --
Staub 48, 393-396
- Hagenmaier, H (1987)
Belastung der Umwelt mit Dioxinen
- Hagenmaier, H. und H. Brunner (1987)
Isomerspecific analyses of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD

and PCDF at sub-ppb levels
Chemosphere 16, 1759-1764

Hagenmaier, H., H. Brunner, R. Haag, M. Kraft and K. Lütze (1987)

Problems associated with the measurement of PCDD and PCDF emissions from waste incineration plants
Waste Management and Research 5, 239-250

Hagenmaier, H.P. and H. Brunner (1990)

Wichtung der Ursachen der Immissionen von Dioxine und Furane
Voordracht VGB-Fachtagung "Thermische Abfallverwertung" 1990, Essen 28 september 1990

Haglund, P., K.E. Egeback and B. Jansson (1988)

Analysis of polybromated dioxins and furans in vehicle exhaust
Chemosphere 17, 2129-2140

Hasemann, G. H. Rieskamp (1989)

Untersuchungen zum Emissionsverhalten von Deponiefackeln
uit: Deponie-ablagerung von Abfallen 3, K.J. Thomé Kozmiensky 169-185

Haskoning (1989)

Interimrapport ten behoeve van het toekomstig basisdokument chloorfenolen.

Heindl, A and O. Hutzinger (1987)

Search for industrial sources of PCDD/PCDF III. Short-chain chlorinated hydrocarbons
Chemosphere 16, 1949-1957

Hutzinger, O and H. Fiedler (1989)

Sources and Emissions of PCDD/PCDF
Chemosphere 18, 23-32

Kiers, A en A.J.C. Spierings (1987)

Onderzoek naar de emissies van met afgewerkte olie gestookte garagekachels
TNO, dossiernr. 87126-15314

Klöpffer, W., R. Gühr, G. Rippen and H. Partscht (1990)

Investigations on potential sources of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in sewage sludges
Abstracts "Dioxin '90", Bayreuth, Duitsland

Kootstra P.R., A.P.J.M. de Jong, A.K.D. Liem, R. Hoogerbrugge, A.C. den Boer, J.A. Marsmall, W.C. Hijman, R.S. den Hartog, E.G. van der Velde en H.A. van 't Klooster (1990)

Monitoring van dioxinen in koemelk in risicogebieden. Deelrapport,
RIVM nr. 730501012

Kuipers, G. (1990)

Dioxineonderzoek sinterfabriek Hoogovens B.V. te IJmuiden
TNO, ref. nr. 90-298

Larssen, S., E.M. Brevik and M. Oehme (1990)

Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained bij a tunnel experiment
Abstracts "Dioxin '90", Bayreuth, Duitsland

Liem, A.K.D., J.H. van Wijnen, K. Olie en J.A. van Zorge (1991)

Soil contamination with PCDD and PCDF of small (illegal) scrap wire and scrap car incineration site
RIVM report nr. 638803001

Lindner, G., A.C. Jenkins, J. McCormack and R.C. Adrian (1990)

Dioxins and furans in emissions from medical waste incinerators
Chemosphere 20, 1793-1800

Lykins et al., 1988

J. Environ. Engineering 114, 300-

Marklund, S., C. Rappe and M. Tysklind (1987)

Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhaust from cars run on leaded gasoline
Chemosphere 16, 29-36

Marklund, S., R. Andersson, M. Tysklind and C. Rappe (1989)

Emissions of PCDDs and PCDFs from a PVC-fire in Holmsund, Sweden
Chemosphere 18, 1031-1038

Marklund, S., R. Andersson, M. Tysklind and C. Rappe (1990)

Emissions of PCDDs and PCDFs in gasoline and diesel fueled cars
Chemosphere 20, 553-561

Müller, M.D. and H.R. Buser (1986)

Halogenated aromatic compounds in automotive emissions from leaded gasoline additives
Environ. Sci. Technol 20, 1151-1157

- Müller, U. und B. Hör (1989)
Dioxinmessungen an Deponiegasfackeln und Gasmotoren
Immissionsprognosemodellen für PCB und Gerüche aus Deponien
uit: Deponie-ablagerung von Abfällen 3, K.J. Thomé Kozmiensky 199-206
- Müller, U., B. Hoer, B. Zeschmar-Lahl, M. Wilken and J. Jager (1990)
PCDD/PCDF balance of different municipal waste management methods II. Waste disposal and disposal gas incineration
Abstracts "Dioxin 1990", Bayreuth, Duitsland
- Naf, C., D. Broman, R. Ishaq and Y. Zebühr (1990)
PCDDs and PCDFs in water, sludge and air samples from various levels in a waste water treatment plant with respect to composition changes and total flux
Chemosphere 20, 1503-1510
- National agency of environmental protection te Denemarken (1989)
Dioxin emission from waste incineration plants
Miljøprojekt nr. 117
- National agency of environmental protection te Denemarken (1990)
Emissions from fireplaces and stoves
Environmental project no. 149/1990
- NATO-CCMS (1988)
Formation of dioxins and related compounds in industrial processes.
- Nielsen, P.R. and P. Blinksbjerg (1989)
Emission of dioxins (PCDD and PCDF) from some secondary sources; combustion of straw, coal and waste oil from automobiles
Chemosphere 19, 731-734
- Nieuwenhuis, J.W., J.H. de Zeeuw, P.J. Meijer, H. Verhagen (1990)
Informatiedocument afgewerkte olie
RIVM rapportnr. 738902007
- Okken, P.A., H.J.A. van den Akker, J.M. Bais, J. van Doorn, A.D. Kant (1992)
Houtkachels in Nederland, bijdrage aan energievoorziening en milieubelasting
Rapport nr. ECN-C--92-021
- Orthofer, R. und A. Vesely (1990)
Abschätzung von toxischen Emissionen aus Verbrennungsprozessen in Österreich Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf
- Ozvacic, V., G. Wong, G. Marson, R. Clement, D. Rokosh, S. Suter, G. Horsnell, J.C. Hipfner, S. Burns, H. Corinthios, M. Young, B. Birmingham (1990)
Biomedical waste incineration testing program
Chemosphere 20, 1801-1808
- Papke, O., M. Ball, Z.A. Lis, K. Scheunert (1989)
PCDD and PCDF in indoor air of kindergartens in Northern W. Germany
Chemosphere 18, 617-626
- Poot, F.C. (1990)
Beperkt emissie-onderzoek draaitrommeloven 7 AVR-Chemie
TNO ref. nr. 90-332
- Poot, F.C. en L.M. Troost (1991)
Emissie-onderzoek afvalverbrandingsinstallatie AVR-Chemie (DT0-8),
TNO ref. nr. 91-028
- Pols, H.B. (1988)
Het voorkomen van gechloreerde dioxinen en dibenzofuranen op rioolwaterzuiveringsinstallaties
DBW/RIZA notanr. 88.004
- Rappe, C., R. Andersson, P.A. Bergqvist, C. Brohede, M. Hansson, L.O. Kjeller, G. Lindström, S. Marklund, M. Nygren, S.E. Swanson, M. Tysklind and K. Wiberg (1987)
Sources and relative importance of PCDD and PCDF emissions
Waste Management and Research 5, 225-237
- Ree, K (1984)
Potentiële industriële bronnen van polychloordibenzo-p-dioxinen (PCDD) en dibenzofuranen (PCDF)
Universiteit van Amsterdam
- Ree, K (1985)
Dioxinen en furanen, eindverslag van de programmeringsstudie "oppervlaktewaterverontreiniging" ten behoeve

- van de milieubeweging
Universiteit van Amsterdam, Wetenschapswinkel
- Rodenburg, L.J.M., F.C.G.M. Langelaan, M.W.F. Nielen, A.H. Kleinveld (1991)
Dioxinen in de metaalindustrie
TNO, ref. nr. R91/110
- Rotteveel, R.T. (1989)
Verkenning herverwerking kunststofcomponenten kabelafval
CPM-TNO nr. 370/89
- Sagunski, H., S. Forschner and A.D. Kappos (1989)
Indoor air pollution bij dioxins in day-nurseries. Risk assesment and management
Chemosphere 18, 1139-1142
- Scheepens, C.P. (1988)
De verwerking van verspaningsafvallen
TNO Nr. 88M/02126/SCP/VLT
- Schmidt-Tegge, J. (1990)
Stellenwert der Müllverbrennung Voordracht VGB-Fachtagung "Thermische Abfallverwertung" 1990, Essen
28 september 1990
- Schutter, M.M.A. en J.A. Van Jaarsveld (1992)
Verspreiding en depositie van dioxinen in Nederland
RIVM rapportnr. 730501036, in voorbereiding
- Sein, A.A., J.J. Sluijmers, E.J.H. Verhagen (1989)
Onderzoek emissies afvalverbrandingsinstallaties
RIVM rapportnr. 738473006.
- Slob, W., L.M. Troost, M. Krijgsman, J. de Koning en A.A. Sein (1992)
Verbranding van huishoudelijk afval in Nederland
RIVM/TNO/VROM rapportnr. 730501043, in voorbereiding
- Slooff, W., H.J. Bremmer, J.A. Janus, A.J.C.M. Matthijsen (1990)
Basisdokument chloorfenolen
RIVM nr. 710401003
- Souderland, J.H., W.B. Kuykendal, W.H. Lamason, A. Miles, D.A. Oberacker (1987)
Assessment of combustion sources as emitters of chlorinated dioxin compounds: a report on the results of tier 4 of the national dioxin strategy
Chemosphere 16, 2161- 2168
- Steer, P., C. Tashiro, W.E. McIlveen, N. Buonocore, F. Dobroff and T. Thompson (1990)
Occurence of dioxins and furans in air and vegetation samples from a tire fire in Ontario, Canada
Abstracts "Dioxin '90", Bayreuth, Duitsland
- TAUW (1987)
Resultaten meetprogramma nieuwe draaitrommelinstallatie bij AVRchemie C.V.
TAUW Infra Consult, rapportnr. 51166.15.
- TAUW (1988)
Literatuuronderzoek naar emissies van kabelafbranderijen
TAUW Infra Consult, rapportnr. 6001.7.39
- TAUW (1988 a)
Emissie onderzoek bij 3 kabelbranderijen in Culemborg
TAUW Infra Consult, rapportnr. 60017.40
- TAUW (1989)
Emissieonderzoek kabelbranderij J.M. Driessen en zoon B.V. te Culemborg
TAUW Infra Consult, rapport nr. 3120937
- TAUW (1990)
Persoonlijke mededeling Hr. Nieuwenhuis
- TAUW (1990a) Onderzoek naar dioxinen emissies van de slibverbrandingsinstallatie Amsterdam
TAUW Infra Consult, rapportnr. 3146731
- Tashiro, C., R.E. Clement, B.J. Stocks, L. Radke, W.R. Cofer, P. Ward (1990)
Prelimery report: dioxins and furans in prescribed burns
Chemosphere 20, 1533-1536
- Tebodin (ongedateerd)
Verwerking ziekenhuisafval
VROM afvalstoffenreeks nr. 10

- Theisen, J., W. Funcke, E. Balfanz and J. König (1989)
Determination of PCDDs and PCDFs in fire accidents and laboratory combustion tests involving PVC-containing materials
Chemosphere 19, 423-428
- Thoma, H. (1988)
PCDD/F-concentrations in chimney soot from house heating systems
Chemosphere 17, 1369-1379
- Thompson, T.S., K.E. Clement, R.S. Mercer, and J.A. Townsend (1990)
Formation and emission of CDDs and CDFs from accidental combustion of automobile tires
Abstracts "Dioxin '90", Bayreuth, Duitsland
- Thompson, T.S., R.E. Clement, N. Thornton and J. Luyt (1990)
Formation and emission of PCDDs/PCDFs in the petroleum refining industry
Chemosphere 20, 1525-1532
- Tong H.Y., M.L. Gross, A. Schechter, S.J. Monson, A. Dekin (1990)
Sources of dioxins in the environment: second stage study of PCDD/Fs in ancient human tissue and environmental samples
Chemosphere 20, 987-992
- Turkstra, E. en H.B. Pols (1986)
Dioxinen in afvalwater en sediment
RIZA nota nr. 86-30
- Vos, J.J. (1989)
Concept Informatiedocument Ziekenhuisafval
RIVM
- Wegman R.C.C., G. van de Werken, A.C. den Boer, M.J. Vredenburg, G.S. Groenemeijer, G.A.L. de Korte (1987)
Gechlororeerde polychloordibenzo-p-dioxinen (PCDD's) en polychloordibenzofuranen (PCDF's) in bestrijdingsmiddelen
RIVM, Rapportnr. 638301.001
- Zorge, J.A. van, J.H. van Wijnen, R.M.C. Theelen, K. Olie and M. van den Berg (1989)
Assessment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by use of toxicity equivalency factors (TEF)
Chemosphere 19, 1881-1895

9.3 Referenties hoofdstuk 3

Referenties 3.1

- Adriaens, P. and D. Grbic'-Galic' (1991)
Anaerobic dehalogenation of highly chlorinated dioxins and dibenzofurans
Dioxin '91 Abstract, P121, p. 327
- Arsenault, R.D. (1976)
Pentachlorophenol and contained chlorinated dibenzodioxins in the environment. A study of environmental fate, stability and significance when used in wood preservatives
Proc. Am. Wood Preserv. Ass., 72, 122-148
- Bertoni, G., D. Brocco, V. Di Palo, A. Liberti, M. Possanzini, and F. Bruner (1978)
Gas chromatographic determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin in the experimental decontamination of Seveso soil by ultraviolet radiation.
Anal. Chem., 50, 732-735
- Beurskens, J.E.M., Ge.A.J. Mol, H.L. Barreveld, B. van Munster and H.J. Winkels (1991)
Geochronology of priority pollutants in a sedimentation area of the River Rhine
Environ. Toxicol. & Chem. (submitted)
- Botré, C., A. Memoli and F. Alhaique (1978)
TCDD solubilization and photodecomposition in aqueous solutions
Environ. Sci. Technol., 12, 335-336
- Botré, C., A. Memoli and F. Alhaique (1979)
On the degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) by means of a new class of chloriodides
Environ. Sci. Technol., 13, 228-231
- Camoni, I., A. Di Muccio, D. Pontecorvo, L. Vergori and F. Taggi (1982)

- Laboratory investigation for the microbial degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil by addition of organic compost.
In: Hutzinger, O., et al. (eds.)
Chlorinated dioxins and related compounds; Impact on the environment
Pergamon Press., 95-103, Oxford
- Cerlesi, S., A. Di Domenico, and S. Ratti (1989)
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) persistence in the Seveso (Milan, Italy) soil
Chemosphere, 18, 149-164
- Crosby, D.G., and A.S. Wong (1977)
Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)
Science, 195, 1337-1338
- Crosby, D.G., A.S. Wong, J.R. Plimmer and E.A. Woolson (1971)
Photodecomposition of chlorinated dibenzo-p-dioxins
Science, 173, 748-749
- Crosby, D.G., K.W. Moilanen and A.S. Wong (1973)
Environmental generation and degradation of dibenzodioxins and dibenzofurans
Environ. Health Persp., 5, 258-266
- Desideri, A., A. Di Domenico, R. Vanzati, P. Tancioni and A. Di Muccio (1979)
Photolysis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in *iso*-octane, hexane and cyclohexane
Boll. Chim. Farm., 118, 274-281
- Dobbs, A.J. and C. Grant (1979)
Photolysis of highly chlorinated dibenzo-p-dioxins by sunlight
Nature, 278, 163-165
- Domenico, A. di, V. Silano, G. Viviano and G. Zapponi (1980a)
Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy. II. TCDD distribution in the soil surface layer
Ecotox. Environ. Safety, 4, 298-320
- Domenico, A. di, V. Silano, G. Viviano and G. Zapponi (1980b)
Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy. IV. Vertical distribution of TCDD in soil
Ecotox. Environ. Safety, 4, 327-338
- Domenico, A. di, V. Silano, G. Viviano and G. Zapponi (1980c)
Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy. V. Environmental persistence of TCDD in soil
Ecotox. Environ. Safety, 4, 339-345
- Dulin, D., H. Brassman and Th. Mill (1986)
Products and quantum yields for photolysis of chloroaromatics in water.
Environ. Sci. Technol., 20, 72-77
- Eduljee, G. (1987)
Volatility of TCDD and PCB from soil
Chemosphere, 16, 907-920
- Esposito, M.P., H.M. Drake, J.A. Smith and T.W. Owens (1980)
Dioxins. Volume I: Sources, exposure, transport and control
Cincinnati Environmental Protection Agency, EPA-600/2-80-156
- Fachetti, S., A. Balasso, C. Fichtner, G. Frare, A. Leoni, C. Mauri and M. Vasconi (1986)
Studies on the absorption of TCDD by some plant species
Chemosphere, 15, 1387-1388
- Freeman, R.A. and J.M. Schroy (1985)
Environmental mobility of TCDD
Chemosphere, 14, 873-876
- Freeman, R.A. and J.M. Schroy (1989)
Comparison of the rate of TCDD transport at Times Beach and at Eglin AFB
Chemosphere, 18, 1305-1312
- Helling, C.S. (1971)
Pesticide mobility in soils II. Application of soil thin-layer chromatography.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35, 737-743
- Hütter, R., and M. Philippi (1982)
Studies on microbial metabolism of TCDD under laboratory conditions.

- In: Hutzinger, O., et al. (eds.). Chlorinated dioxins and related compounds; Impact on the environment, Pergamon Press., 87-93 Oxford
- Hutzinger, O., S. Safe, B.R. Wentzell and V. Zitko (1973)
Photochemical degradation of di- and octachlorodibenzofuran
Environ. Health Persp., 5, 267-271
- Isensee, A.R. and G.E. Jones (1971)
Absorption and translocation of root and foliage applies 2,4-dichlorophenol, 2,7-dichlorodibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin.
J. Agric. Food Chem., 19, 1210-1214
- Jackson, D.R., M.H. Roulier, H.M. Grotta, S.W. Rust and J.S. Warner (1986)
Solubility of 2,3,7,8-TCDD in contaminated soils
In: Rappe, C. et al. (eds.), Chlorinated dioxins dibenzofurans perspectives. 185-200
- Kapila, S., A.F. Yanders, C.E. Orazio, J.E. Meadows, S. Cerlesi and T.E. Clevenger (1989)
Field and laboratory studies on the movement and fate of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil.
Chemosphere, 18, 1297-1304
- Kearney, P.C., E.A. Woolson and C.P. Ellington jr. (1972)
Persistence and metabolism of chlorodioxins in soils
Environ. Sci. Technol., 6, 1017-1019
- Kitunen, V.H. and M.S. Salkinoja-Salonen (1990)
Soil contamination at abandoned sawmill areas
Chemosphere, 20, 1671-1677
- Klecka, G.M. and D.T. Gibson (1980)
Metabolism of dibenzo-p-dioxin and chlorinated dibenzo-p-dioxins by a *Beijerinckia* species
Appl. Environ. Microbiol., 39, 288-296
- Koshioka, M., T. Yamada, J. Kanazawa and T. Murai (1989)
Photolysis of tetrachlorodibenzo-p-dioxins
Chemosphere, 19, 681-684
- Lamparski, L.L. and R.H. Stehl (1980)
Photolysis of pentachlorophenol-treated wood. Chlorinated dibenzo-p-dioxin formation
Environ. Sci. Technol., 14, 196-200
- Liberti, A., O. Brocco, I. Allegrini, A. Cecinati and M. Possanzini (1978)
Solar and UV photodecomposition of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the environment
Sci. Total Environ., 10, 97-104
- Lodge, K.B. and P.M. Cook (1989)
Partitioning study of dioxins between sediment and water: measurement of K_{oc} for Lake Ontario sediments
Chemosphere, 19, 439-444
- McKinney, J.M. (1978)
Analysis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in environmental samples.
In: Ramel, C. (ed.), Chlorinated phenoxy acid and their dioxins. 53-66
- Matsumura, F. and H.J. Benezet (1973)
Studies on the bioaccumulation and microbial degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin
Environ. Health Persp., 5, 253-258
- Miller, G.C., V.R. Hebert, M.J. Miille, R. Mitzel and R.G. Zepp (1989)
Photolysis of octachlorodibenzo-p-dioxin on soils: production of 2,3,7,8TCDD
Chemosphere, 18, 1265-1274
- Monterio, S.C., A. Di Domenico, V. Silano, G. Viviano and G. Zapponi (1982)
2,3,7,8-TCDD levels and distribution in the environment at Seveso after the ICMESA accident on July 10th, 1976.
In: Hutzinger, O., et al. (eds.). Chlorinated dioxins and related compounds; Impact on the environment. Pergamon Press. 127-136 Oxford
- Muir, D.C.G., A.L. Yarechewski, R.L. Corbet, G.R.B. Webster and A.E. Smith (1985)
Laboratory and field studies on the fate of 1,3,6,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil and sediments
J. Agric. Food Chem., 33, 518-523
- Murphy, B.L. (1989)
Modeling the leaching and transport of 2,3,7,8-TCDD from incinerator ash from landfills
Chemosphere, 19, 433-438
- Nash, R.G. and M.L. Beall (1980)
Distribution of Silvex, 2,4-D and TCDD applied to turf in chambers and field plots.

- J. Agric. Food Chem., 28, 614-623
- Nestrick, T.J., L.L. Lamparski and D.I. Townsend (1980)
Identification of tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers at the 1-ng level by photolytic degradation and pattern recognition techniques
Anal. Chem., 52, 1865-1874
- Orazio, C.E., S. Kapila, R.K. Puri and A.F. Yanders (1992)
Persistence of chlorinated dioxins and furans in the soil environment
Chemosphere, 25, 1469-1474
- Palausky, J., S. Kapila, S.E. Manahan, A.F. Yanders and R.K. Malhotra (1986)
Studies on vapour phase transport and role of dispersing medium on mobility of 2,3,7,8-TCDD in soil
Chemosphere, 15, 1389-1396
- Philippi, M., V. Kransnobajew, J. Zeyer and R. Hütter (1980)
Fate of TCDD in microbial cultures and in soil under laboratory conditions.
In: Leisinger, T., and A.M. Cooke (eds.), Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds, 221-233
- Philippi, M., J. Schmid, H.K. Wipf and R. Hütter (1982)
A microbial metabolite of TCDD
Experientia, 38, 659-661
- Plimmer, J.R., U.R. Klingebiel, D.G. Crosby and A.S. Wong (1973)
Photochemistry of dibenzo-p-dioxins
In: Blair, E.H. (ed.), Chlorodioxins - Origin and fate.
Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., 120, 44-54
- Plimmer, J.R. (1978)
Photolysis of TCDD and trifluralin on silica and soil. Bull
Environ. Contam. Toxicol., 20, 87-92
- Puri, R.K., T.E. Clevenger, S. Kapila, A.F. Yanders and R.K. Malhotra (1989)
Studies of parameters affecting translocation of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil
Chemosphere, 18, 1291-1296
- Puri, R.K., S. Kapila, Y.-H. Lo, C. Orazio, T.E. Clevenger, A.F. Yanders and A. Elseewi (1990)
Effect of co-contaminants on the dispersion of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in saturated soils
Chemosphere, 20, 1589-1596
- Quensen, J.F. and F. Matsumura (1983)
Oxidative degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin by microorganisms
Environ. Toxicol. Chem., 2, 261-268
- Rosiers, P.E. des (1986)
Methodologies for materials contaminated with PCDD's and related compounds
Chemosphere, 15, 1513-1528
- Rappe, C., H.R. Buser and H.P. Bosshardt (1979)
Dioxins, dibenzofurans and other polyhalogenated aromatics: production, use, formation and destruction
Ann. N. Y. Acad. Sci., 320, 1-18
- Slooff, W., H.J. Bremmer, J.A. Janus en A.J.C.M. Matthijsen (1990)
Basisdocument chloorfenolen
Rapportnr. 710401003, RIVM, Bilthoven
- Slooff, W., H.J. Bremmer, J.M. Hesse en A.J.C.M. Matthijsen (1991)
Basisdocument chloorbenzenen
Rapportnr. 710401005, RIVM, Bilthoven
- Stehl, R.H., R.R. Papenfuss, R.A. Bredeweg and R.W. Roberts (1973)
The stability of pentachlorophenol and chlorinated dioxins to sunlight, heat, and combustion
In: Blair, E.H. (ed.), Chlorodioxins - Origin and fate. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., 120, 119-125
- Thibodeaux, L.J. and D. Lipsky (1985)
A fate and transport model for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in fly ash on soil and urban surfaces
Hazard. Wastes Hazard. Mat., 2, 225-235
- Walters, R.W. and A. Guiseppe-Elle (1988)
Sorption of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin to soils from water/methanol mixtures
Environ. Sci. Technol., 22, 819-824
- Walters, R.W., S.A. Ostazeski, A. Guiseppe-Elle (1989)
Sorption of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins from water by surface soils

- Environ. Sci. Technol., 23, 480-484
- Webster, G.R.B., D.H. Muldrew, D.J. Graham, L.P. Sarna and D.C.G. Muir (1986)
Dissolved organic matter mediated aquatic transport of chlorinated dioxins.
Chemosphere, 15, 1379-1386
- Westing, A.H. (1978)
Ecological considerations regarding massive environmental contamination with
2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin
In: Ramel, C. (ed.). Chlorinated phenoxy acid and their dioxins. 285-294
- Wipf, H.K., E. Homberger, N. Neuner and F. Schenker (1978)
Field trials on photodegradation of TCDD on vegetation after spraying with vegetable oil
In: Cattabeni, F., et al. (eds.). Dioxin; toxicological and medical aspects. Monogr. Giovanni Lorenzini Found,
1, 201-217. New York, Spectrum Publishers
- Woolson, E.A., P.D.J. Ensor, W.L. Reichel and A.L. Young (1973)
Dioxin residues in Lakeland Sand and Bald Eagle Samples
In: Blair, E.H. (ed.). Chlorodioxins - Origin and fate.
Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., 120, 112-118
- Yanders, A.F., C.E. Orazio, R.K. Puri and S. Kapila (1989)
On translocation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: time dependent analysis at the Times Beach
experimental site
Chemosphere, 19, 429-432
- Yockim, R.S., A.R. Isensee and G.E. Jones (1978)
Distribution and toxicity of TCDD and 2,4,5-T in an aquatic model system
Chemosphere, 7, 215-220
- Young, A.L., C.E. Thalken and W.E. Ward (1975)
Studies on the ecological impact of repetitive aerial applications of herbicides on the ecosystem of test area
C-52A, Eglin Air Force Base, Florida.
Air Force Technical Report AFATL-TR-75-142, AFA Lab, Eglin AFB, Florida
- Young, A.L., J.A. Calcagni, C.E. Thalken and J.W. Tremblay (1978)
The toxicology environmental fate and human risk of herbicide Orange and its associated dioxin
USAF-OEHL-TR-78-92. USAF Occ. Environ. Health Lab., Brooks, AFB, Texas
- Young, A.L., W.J. Carney and L.E. Thalken (1983)
Persistence, movement and decontamination studies of TCDD in storage sites massively contaminated with
phenoxy herbicides
Chemosphere, 12, 713-726
- Young, A.L., L.G. Cockerham and C.E. Thalken (1987)
A long-term study of ecosystem contamination with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin
Chemosphere, 16, 1791-1815

Referenties 3.2

- Beurskens, J.E.M. en Guchte, C. van de (1992)
Dioxinen in de Ketelmeerbodem. Ruimtelijke verspreiding, persistentie en (eco-)toxicologische risico's van
een erfenis uit de zestiger en zeventiger jaren.
RIZA nota nr. 92.041 (concept september 1992)
- Bumpus, J.A., M. Tien, D. Wright and S.D. Aust (1985)
Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus
Science, 228, 1434-1436
- Choudry, G.G. and G.R.B. Webster (1986)
Photochemical quantum yields and sunlight half-lives of polychlorodibenzo-p-dioxins in aquatic systems
Chemosphere, 15, 1935-1940
- Corbet, R.L., D.C.G. Muir and G.R.B. Webster (1983)
Fate of 1,3,6,8-T4CDD in an outdoor aquatic system
Chemosphere, 12, 523-527
- Corbet, R.L., G.R.B. Webster and D.C.G. Muir (1988)
Fate of 1,3,6,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in an outdoor aquatic system
Environ. Toxicol. Chem., 7, 167-180
- Keuning, S. and D.B. Janssen (1987)
Microbiologische afbraak van zwarte en prioritaire stoffen voor het milieubeleid

- Ministerie van VROM, Directoraat Generaal Milieubeheer, Den Haag
- Marcheterre, L., G.R.B. Webster, D.C.G. Muir and N.P. Grift (1985)
Fate of ^{14}C -octachlorodibenzo-p-dioxin in artificial outdoor ponds
Chemosphere, 14, 835-838
- Neidhard, H. and M. Herrmann (1987)
Abbau, Persistenz, Transport polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt
VDI-Bericht nr. 634, 303-316. VDI, Düsseldorf
- Parsons, J.R. (1991)
De beschikbaarheid van de PCDD's en PCDF's in het Rijnsediment voor biodegradatie. Verslag over de periode 1990-feb. 1991
Verslag van de Vakgroep Milieu- en Toxicologische Chemie, Universiteit van Amsterdam
- Parsons, J.R. and M.C.M. Storms (1989)
Biodegradation of chlorinated dibenzo-p-dioxins in batch and continuous cultures of strain JB1
Chemosphere, 19, 1297-1308
- Parsons, J.R., G. Ratsak and C. Stekerman (1990)
Biodegradation of chlorinated dibenzofurans by an *Alcaligenes* strain
In: Hutzinger, O., and Fiedler H. (eds.). *Organohalogen compounds vol. 1*, Bayreuth, Ecoinforma Press
- Philippi, M., J. Schmid, H.K. Wipf and R. Hütter (1982)
A microbial degradation of TCDD in a model ecosystem
Environ. Sci. Res., 26, 191-219
- Podoll, R., H.M. Jaber and T. Mill (1986)
Tetrachlorodibenzodioxin: rates of volatilization and photolysis in the environment
Environ. Sci. Technol., 20, 490-492

References 3.3

- Bidleman T.F. (1988)
Atmospheric processes. Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning
Envir. Sci Technol. 22, 361-367
- Buser, H.R. (1979)
Formation and Identification of Tetra- and Pentachlorodibenzo-p-dioxins from Photolysis of two Isomeric Hexachlorodibenzo-p-dioxins
Chemosphere 8, 251-257
- Dobbs A. J. and C. Grant (1979)
Photolysis of highly chlorinated dibenzo-p-dioxins by sunlight
Nature 278, 163-165
- Eitzer B.D. and R.A. Hites (1986)
Concentrations of dioxins and dibenzofurans in the atmosphere
Int. J. Envir. Analyt. Chem. 27, 215-229
- Mill, T. (1983)
Prediction of the environmental fate of tetrachloro-dibenzodioxin.
Paper presented at the Conference on Dioxins in the Environment, 6-7 Dec. 1983. Michigan State University
- Nakano T., M. Tsuji and T. Okuno (1990)
Distribution of PCDDs, PCDFs and PCBs in the atmosphere
Atm. Envir. 24A, 1361-1368
- Neidhard H. and M. Herrmann (1987)
Abbau, Persistenz, Transport polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt
VDI Berichte Nr. 634, 303-316
- Nestrick, T.J., L.L. Lamparski and D.I. Townsend (1980)
Identification of Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Isomers at the 1-ng Level by Photolytic Degradation and Pattern Recognition Techniques
Anal. Chem. 52, 1865-1874
- Noordijk, H and F.A.A.M. de Leeuw (1991)
De berekening van atmosferisch transport van organische stoffen; Methoden en achtergronden
RIVM, rapportnr. 679102003
- Reischl, A., M. Reissinger, H. Thoma and O. Hutzinger (1987)
Die erfassung der atmosphärischen Verteilung von Dioxinen und Furanen mit Hilfe pflanzlicher Oberflächen

VDI Berichte Nr. 634, 349-357

Seinfeld, J.H. (1986)

Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution.

John Wiley & Sons, New York, 738 pp.

Shiu, W.Y., W.Doucette, F.A.P.C. Gobas, A. Andren and D. Mackay (1988)

Physical-Chemical Properties of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins

Environ. Sci. Technol., 22, 651-658

9.4 Referenties hoofdstuk 4

Referenties 4.1

Beck H., A. Dross and W. Mathar (1990)

Interlaboratory study on PCDDs and PCDFs in coffee filter paper

Chemosphere, 20: (10-12), 1307-1312

Bolt, A en A.P.J.M. de Jong (1992)

Onderzoek naar buitenlucht concentraties van 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde dioxinen en furanen in Nederland.

Deel I: Methodeontwikkeling

RIVM, rapportnr., 730501.038, juni 1992

Bradlaw, J.A. and J.L. Casterline (1979)

Induction of enzyme activity in cell culture: a rapid screen for detection of planar polychlorinated organic compounds

J. Assoc. Off. Anal. Chem., 62, 904-916

Buser, H.R. and J. Bosshardt (1976)

Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas chromatography-mass spectrometry

J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 59, 562-569

Buser, H.R. and C. Rappe (1980)

High resolution gas chromatography of the 22 tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers

Anal. Chem. 52, 2257-2262

Buser, H.R. and C. Rappe. (1980)

In: Frigerio, A. McCamish, M.(eds.), Recent developments in Mass Spectrometry in Biochemistry and Medicine. Vol. 6, Elsevier Publishing, Amsterdam, 515-512

Buser, H.R., C. Rappe. and P.A. Bergqvist, (1985)

Analysis of polychlorinated dibenzofurans, dioxins and related compounds in environmental samples.

Environ. Health Perspect. 60, 293-302

CEN/TC 264 'Air Quality', (Bonn 11-13 maart 1991)

Working Group "Emissions/Dioxins"

Courtney, K.D. and J.A. Moore (1971)

Teratology studies with 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin

Toxicol. Appl. Pharmacol. 20, 396-403

Exner, J.H., W.D. Keffer, R.O. Gilbert and R.R. Kinneson (1987)

In: Rappe C, Choudhary, Keith, L.H.(eds), Chlorinated dioxins and dibenzofurans in perspective,

Lewis Publishers, Chelsea MI, U.S.A. pp-139-155

Firestone, D. (1991)

Determination of dioxins and furans in food and biological tissues; Review and update

J. Assoc. Off. Anal. Chem., 74, 375-384

Firestone, D., M. Clouwer Jr., A.P. Borsetti, R.M. Teske and P.E. Long (1979)

Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and pentachlorophenol residues in milk and blood of cows fed with technical pentachlorophenol

J. Agri. Food. Chem., 27, 1171-1177

Hileman, F.D., B.J., Warner, C.R. and Mc Millen (1984)

EPA Method study 26 Method 613, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin EPA-600/4-84-037

Hummel, R.A. (1977)

Clean-up techniques for the determination of parts per trillion residue levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)

J. Agric. Food Chem., 25, 1049-1053

- Jong, A.P.J.M. de, A.K.D. Liem, A.C. den Boer, E. van der Heeft, J.A. Marsman, G. van de Werken and R.C.C. Wegman (1989)
Analysis of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in human milk by tandem hybrid mass spectrometry.
Chemosphere, 19, 59-66
- Jong, A.P.J.M. de, A.K.D. Liem, P.R. Kootstra, H.J.G.M. Derks en H.A. van 't Klooster (1990)
Dioxinen in vlees en slachtprodukten van slachtdieren uit het Lickebaertgebied en de omgeving van kabelbranderijen te Culemborg.
RIVM, rapportnr., 730501004, mei 1990
- Jong A. de, A. Dross, P. Fürst, G. Lindström, O. Pöpke and J.R. Startin (1993)
Interlaboratory comparison study on dioxins in cow's milk.
Fresenius J. Anal. Chem., 345, 72-77
- Koning, J. de (1990a)
Emissieonderzoek Afvalverbrandingsinstallatie Alkmaar
TNO, rapportnr., 90-151, mei 1990
- Koning, J. de (1990b)
Emissieonderzoek Afvalverbrandingsinstallatie Amsterdam-Noord
TNO, rapportnr., 90-197, juni 1990
- Kootstra, P.R., A.P.J.M. de Jong, A.K.D. Liem, R. Hoogerbrugge, A.C. den Boer, J.A. Marsman, W.C. Hijman, R.S. den Hartog, E.G. van der Velde en H.A. van 't Klooster, (1990a)
Monitoring van dioxinen in koemelk in risicogebieden. Deelrapport I.
RIVM, rapportnr. 730501.012
- Kootstra, P.R., A.P.J.M. de Jong, A.K.D. Liem, R. Hoogerbrugge, A.C. den Boer, J.A. Marsman, W.C. Hijman, R.S. den Hartog en H.A. van 't Klooster (1990b)
Monitoring van dioxinen in koemelk in risicogebieden. Deelrapport II.
RIVM, rapportnr. 730501.023
- Kootstra, P.R., A.K.D. Liem, R. Hoogerbrugge en A.P.J.M. de Jong (1991a)
Monitoring van dioxinen in koemelk in risicogebieden. Deelrapport III
RIVM rapportnr. 730501.030
- Kootstra, P.R., A.K.D. Liem, R. Hoogerbrugge en A.P.J.M. de Jong (1991b)
Monitoring van dioxinen in koemelk in risicogebieden. Deelrapport IV.
RIVM rapportnr. 730501.033
- Kootstra, P.R., A.K.D. Liem, R. Hoogerbrugge en A.P.J.M. de Jong (1991c)
Monitoring van dioxinen in koemelk in risicogebieden. Deelrapport V.
RIVM rapportnr. 730501.037
- Korfmacher, W.A., L.G. Rushing, D.M. Nestorick, H.C. Thompson Jr., R.K. Mitchum, and J.R. Kominsky (1985)
Analysis of dust and surface swab samples for octachlorodibenzo-p-dioxin and heptachlorodibenzo-p-dioxin by fused silica capillary GC with EC detection
HRC&CC, 8 (1), 12-19
- Knutson, J.C., A. Pohland (1982)
Response of murine epidermis to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: interaction of the Ah and hr loci.
Cell 30 (1), 225-234, (1982).
- Kuipers, G. (1990)
Emissieonderzoek afvalverbrandingsinstallatie Zaanstad
TNO, rapportnr., 90-114, april 1990
- Kuipers, G., J. de Koning (1990a)
Emissieonderzoek afvalverbrandingsinstallatie Leeuwarden
TNO, rapportnr., 90-178, mei 1990
- Kuipers, G. en J. de Koning (1990b)
Emissieonderzoek afvalverbrandingsinstallatie ROTEB
TNO, rapportnr., 90-249, augustus 1990
- Kuipers, G. en L.M. Troost (1990a)
Emissieonderzoek afvalverbrandingsinstallatie Philips
TNO, rapportnr., 90-340, november 1990
- Kuipers, G. en L.M. Troost (1990b)
Emissieonderzoek afvalverbrandingsinstallatie Roosendaal
TNO, rapportnr., 90-363, november 1990

- Kuipers, G. en L.M. Troost (1991a)
Emissieonderzoek afvalverbrandingsinstallatie GEVUDO
TNO, rapportnr., 91-003, januari 1990
- Kuipers, G. en L.M. Troost (1991b)
Emissieonderzoek afvalverbrandingsinstallatie AVIRA te Duiven
TNO, rapportnr., 91-066, maart 1990
- Lamparski, L.L. and T.J. Nestrick (1980)
Determination of tetra-, hexa-, hepta-, and octochlorodibenzo-p-dioxin isomers in particulate samples at parts per trillion-levels.
Anal. Chem., 52, 2045-2054
- LeBel, G.C., D.J. Williams and B.P.-Y. Lau (1986)
In: Rappe, C., Choudhary, G., Keith, L.M. (eds.), Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in perspective.
Lewis Publishers, Chelsea MI, U.S.A.
- Liem, A.K.D., A.P.J.M. de Jong, J.A. Marsman, A.C. den Boer, G.S. Groenemeijer, R.S. den Hartog, G.A.L. de Korte, R. Hoogerbrugge, P.R. Kootstra and H.A. van 't Klooster (1990a)
A rapid clean-up procedure for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in milk samples
Chemosphere, 20, 843-850
- Liem, A.K.D., A.P.J.M. de Jong, R. Hoogerbrugge, G.S. Groenemeijer, R.S. den Hartog, A.C. den Boer en H.A. van 't Klooster (1990b)
Interlaboratorium onderzoek dioxinen in grond
RIVM, rapportnr. 730501.005
- Liem, A.K.D., R.M.C. Theelen, W. Slob en J.H. van Wijnen (1991)
Dioxinen en planaire PCB's in voeding. Gehalten in voedingsmiddelen en inname door de Nederlandse bevolking
RIVM, rapportnr., 730501.034
- Lilienfeld, D.E. and M.A. Gallo (1989)
2,4-D, 2,4,5-T and 2,3,7,8-TCDD: an overview
Epidem. Rev. 11, 28-58
- Lindström, G., (1988)
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: analysis of and occurrence in milk
Thesis, University of Umeå, Umeå Sweden
- Marklund, S., L-O. Keller, M. Hanssen, M. Tysklind, C. Rappe, C. Ryan, M. Callazo and R. Dougherty (1987)
In: Rappe C, G. Choudhary, and L.H. Keith (eds.), Chlorinated dioxins and Dibenzofurans in perspective,
Lewis Publishers, U.S.A. pp 79-92 Chelsea MI
- Marklund, S. (1990)
Dioxin emissions and environmental immissions. A study of polychlorinated dibenzodioxins and in combustion processes
Thesis, University of Umeå, Umeå
- Niemann, R.A., W.C. Brumley, D. Firestone, and J.A. Sphon (1983)
Analysis of fish for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin by electron capture capillary gas chromatography
Anal. Chem., 55, 1497
- O'Keefe, P., C. Meyer, R. Smith, D. Hilker, K. Alders and L. Wilson (1986)
Reverse-phase adsorbent cartridge for trapping dioxins in drinking water.
Chemosphere, 15, 1127.
- Oehme, M. and H. Stray (1982).
Quantitative determination of Ultra-traces of chlorinated Compounds in High-Volume Air samples from the Arctic using Polyurethane foam as collection Medium.
Fresenius Z. Anal. Chem., 311, 665
- Olie, K., P.C. Vermeulen and O. Hutzinger (1977)
Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace compounds of fly ash and flue gas of some municipal waste incinerator of The Netherlands.
Chemosphere, 8, 455-459
- Olie, K. (1990)
Persoonlijke mededeling
- Rappe, C., N.R. Buser, H.P. Bosshart (1978)
Identification and quantification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in 2,4,5-T-ester formulations and herbicide orange.

- Chemosphere, 7, 431-438.
- Rappe, C., S. Marklund, M. Nygren and A. Garå (1983)
In: Choudhary, G., Keith, L.H., Rappe, C., (eds), Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total Environment. Butterworth Publishers: Woburn MA, U.S.A., pp 259-272
- Rhijn, J.A., W.A. Traag, W. Kulik and L.G.M.Th. Tuinstra (1992)
Automated clean-up procedure for the gas chromatographic high-resolution mass spectrometric determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in milk
J. Chromatogr., 595, 289-299
- Ryan, J.J. and J.C. Pilon (1980)
High performance liquid chromatography in the analysis of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in chicken liver and wood shaving samples.
J. Chromatogr., 197, 171-180
- Schiller, C.H., M.W. King and R. Walder (1987)
In: Rappe C, G. Choudhary, L.H. Keith (eds.), Chlorinated dioxins and Dibenzofurans in perspective, Lewis Publishers, Chelsea MI, U.S.A. pp 269-285
- Smith, L.H., D.L. Stalling and J.L. Johnson (1984)
Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples.
Anal. Chem., 56, 1830-1842
- Smith, R.M., P.W. O'Keefe, D.R. Hilker, K.M. Alders, L. Wilson, R. Donnelly, R. Kerr, and A. Columbus (1987)
In: Rappe C, G. Choudhary, L.H. Keith (eds.), Chlorinated dioxins and Dibenzofurans in perspective, Lewis Publishers, Chelsea MI, U.S.A. pp 93-108
- Stephens R.D., C. Rappe, D. Hayward, M. Nygren, J. Startin, P. Christensen and E. Yrjänheikki (1991)
WHO international interlaboratory calibration on PCDDs and PCDFs in human blood and milk: analysis of results of laboratories, analytical methods and data quality for the seventeen toxic congeners
Presented at Dioxin 91, Research Triangle Park, NC, U.S.A., 23-27 September 1991
- Swanson, S.E., C. Rappe, J. Malmström and K. Kringstad (1988)
Emissions of PCDDs and PCDFs from the pulp industry.
Chemosphere, 17, 681-691
- TNO (1990-1991)
Zie: Koning, J. de (1990a en 1990b), Kuipers, G. (1990)
Kuipers, G. en Koning, J. de (1990a en 1990b), Kuipers, G. en Troost, L.M. (1990a en 1990b), Kuipers, G. en Troost L.M. (1991a en 1991b)
- Tondeur Y., W.N. Niederhut, J.E. Campnan and S.R. Missler (1987)
A hybrid HRGC/MS/MS Method for the characterization of tetra chlorinated-p-dioxins in environmental samples.
Biom. Environm. Mass Spectrom, 14: 449-456
- Vos, J.G., J.H. Koeman, H.C. van den Maas, M.C. ten Oever de Braauw and R.H. Vos (1970)
Identification and toxicological evaluation of chlorinated dibenzofuran and chlorinated naphthalene in two commercial polychlorinated biphenyls.
Fd. Cosmet. Toxicol., 8, 625-633.
- Wegman, R.C.C., A.K.D. Liem, A.P.J.M. de Jong, A. van Laar, A.C. den Boer, G.S. Groenemeijer, E. v.d. Heeft, J.A. Marsman en G. van de Werken (1989)
Polygechloreerde dibenzo-p-dioxinen en dibenzofuranen in zwevend slib afkomstig uit de Westerschelde
RIVM rapportnr., 748704016, april 1989

Referenties 4.2

- Berlincioni, M. and A. di Domenico (1987)
Polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans in the soil near the municipal incinerator of Florence, Italy
Environ. Sci. Technol., 21, 1063-1069
- Birmingham, B. (1990)
Analysis of PCDD and PCDF patterns in soil samples: use in the estimation of the risk of exposure
Chemosphere, 20, 807-814
- Bremmer, H.J., A.P.M.J. de Jong, A.J.C.M. Matthijsen, M.A.A. Schutter en A.A. Sein (1991)
Dioxines bij de sinterfabriek van Hoogovens
RIVM, rapportnr. 730501022

- Creaser, C.S., A.R. Fernandes, A. Al-Haddad, S.J. Harrad, R.B. Homer, P.W. Skett and E.A. Cox (1989)
Survey of background levels of PCDDs & PCDFs in UK soils
Chemosphere, 18, 767-776.
- Creaser, C.S., A.R. Fernandes, S.J. Harrad and E.A. Cox (1990)
Levels and sources of PCDDs and PCDFs in urban British soils
Chemosphere, 21, 931-938
- Domenico, A. di, Silano, V., G. Viviano and G. Zapponi (1980)
Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy: IV
Vertical distribution of TCDD in soil.
Ecotox. Environ. Safety, 4, 327-338
- Eduljee, G.H., D.H.F. Atkins and A.E. Eggleton (1986)
Observations and assessment relating to incineration of chlorinated chemical wastes
Chemosphere, 15, 1577-1584
- Götz, R. (1986)
Chlorinated dioxins and dibenzofurans in leachate and sediments of the sanitary landfill in
Hamburg-Georgswerder
Chemosphere, 15, 1981-1984
- Hagenmaier, H.-P. (1990)
Untersuchungen von ausgewählten Böden und Pflanzen auf Dioxine und Furane
Umweltbundesamt, Berlin, UBA-FB 89-157
- Heida, H. and K. Olie (1985)
TCDD and chlorinated dibenzofurans in top soil and biological samples from a contaminated refuse dump
Chemosphere, 14, 919-924
- Heida, H., K. Olie and J. Wever (1989)
PCDDs and PCDFs in the environment as a result of outdoor chemical waste burning at the
Diemerzeedijk-Amsterdam
Chemosphere, 18, 1025-1030
- Jobb, B., M. Uza, R. Hunsinger, K. Roberts, H. Tosine, R. Clement, B. Bobbie, G. LeBel, D. Williams and B. Lau (1990)
A survey of drinking water supplies in the province of Ontario for dioxins and furans
Chemosphere, 20, 1553-1558
- Jong, A.P.J.M. de, R. van den Berg, J.A. Marsman, R.S. den Hartog, A.C. den Boer, A.K.D. Liem, S. van den Berg, P.R. Kootstra, R. Hoogerbrugge en H.A. van 't Klooster (1991)
Dioxinegehalten in grond van weilanden in de omgeving van de afvalverbrandingsinstallatie te Zaandam
RIVM, rapportnr. 730501021
- Jong, A.P.J.M. de, S. van den Berg, A.K.D. Liem, R. van den Berg en H.A. van 't Klooster (1990)
Onderzoek naar het dioxinegehalte in grond van weilanden in het Lickebaertgebied
RIVM, rapportnr. 730501011
- Jürgens, H.-J. and R. Roth (1989)
Case study and proposed decontamination steps of the soil and groundwater beneath a closed herbicide plant in
Germany
Chemosphere, 18, 1163-1169
- Kimbrough, R.D., C.D. Carter, J.A. Liddle, R.E. Cline and P.E. Phillips (1977)
Epidemiology and pathology of a tetrachlorodibenzodioxin poisoning episode
Arch. Environ. Health, 32, 77-85
- Liem, A.K.D., A.P.J.M. de Jong, A.G.A.C. Knaap, F.J.J. Brinkmann, R.M.C. Theelen, H.J.G.M. Derks en H.A. van 't Klooster (1990)
Onderzoek dioxinen in enkele grond- en slibmonsters uit de Bommelerwaard
RIVM, rapportnr. 730501007
- Liem, A.K.D., J.H. van Wijnen, K. Olie and J.A. van Zorge (1992)
Soil contamination with PCDDs and PCDFs of small (illegal) scrap wire and scrap car incineration sites
Chemosphere 24, 127-134
- Matthijsen, A.J.C.M., R. van den Berg, H.J.G.M. Derks, J.A. van Jaarsveld, A.P.J.M. de Jong, W. Slob, R.M.C. Theelen en A.A. Sein (1991)
Evaluatie van de relaties van dioxine-emissiemetingen aan de OLAF-Leeuwarden met gehalten in grond en melk in de omgeving
RIVM, rapportnr. 730501027

- McLaughlin, D.L., R.G. Pearson and R.E. Clement (1989) -
Concentrations of chlorinated dibenzo-p-dioxins (CDD) and dibenzofurans (CDF) in soil from the vicinity of a large refuse incinerator in Hamilton, Ontario
Chemosphere, 18, 851-854
- Mineiro, R., E. De Felip, A. di Domenico, F. Ferri, N. Iacovella, E. Scotto di Tella, L. Turrio Baldassarri and F. Volpi (1991)
Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzodioxins (PCDDs), and dibenzofurans (PCDFs) in the soil of an industrial site
Dioxin '91, Abstract 132b, p. 341
- Morselli, L., S. Zappoli, A. Liberti, M. Rotatori and E. Brancaleoni (1989)
Evaluation and comparison of organic and inorganic compounds between emission and immission samples from municipal solid waste incinerator
Chemosphere, 18, 2263-2273
- NRW (1990)
NRW-Messprogramm 'Chloraromaten - Herkunft und Transfer', Abschlussbericht, 1991. 270/91 Min.
Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Pearson, R.G., D.L. McLaughlin and W.D. McIlveen (1990)
Concentrations of PCDD and PCDF in Ontario soils from the vicinity of refuse and sewage sludge incinerators and remote rural and urban locations
Chemosphere, 20, 1543-1548
- Prinz, B., G.H.M. Krause and L. Radermacher (1990)
Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane, Untersuchungen zur Belastung von Gartenböden und Nahrungspflanzen
Staub-Reinh. Luft, 50, 377-381
- Rappe, C. and L.-O. Kjeller (1987)
PCDDs and PCDFs in environmental samples: air, particulates, sediments and soil
Chemosphere, 16, 1775-1780
- Reed, L.W., G.T. Hunt, B.E. Maseil, M. Hoyt, D. Keefe and P. Hackney (1990)
Baseline assessment of PCDDs/PCDFs in the vicinity of the Elk River, Minnesota generating station
Chemosphere, 21, 159-171
- Riss, A., H. Hagenmaier and W. Rotard (1990)
Wirkungen von Dioxinimmissionen auf Boden, Grünlandaufwuchs und Kuhmilch - Fallstudie anhand einer Metallrückwinnungsanlage in Österreich
VDI-Bericht Nr. 837, Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Böden. VDI, Düsseldorf
- Rotard, W. (1991)
Analysenbericht zur Untersuchung der Boden-, Staub-, Abwasser- und Luftproben auf PCDD/PCDF
WaBoLu, BGA, Berlin
- Rotard, W., W. Christmann and W. Knoth (1990)
Paper sludge deposits - highly contaminated with PCDD/PCDF
Dioxin '90
- Rotard, W., W. Christmann and W. Knoth (1991)
Background levels of PCDD/PCDF in soils of western Germany
Dioxin '91, Abstract 116, p. 323
- Sievers, S. and P. Friesel (1989)
Soil contamination patterns of chlorinated organic compounds: looking for the source
Chemosphere, 19, 691-698
- Spindalbaker, C., A. Riss, J. Hackl, H. Hojesky, E. Kasperowski, M. Müllebner, H. Nowak and R. Pescheck (1990)
Montanwerke Brixlegg. Wirkungen auf die Umwelt
Monographien Bd. 25., Umweltbundesamt, Wien
- Stenhouse, I.A. and K.S. Badsha (1990)
PCB, PCDD and PCDF concentrations in soils from the Kirk Sandall/Edenthorpe/Barnby Dun area
Chemosphere, 21, 563-573
- Turkstra, E. en H.B. Pols (1986)
Inventarisatie naar het voorkomen van PCDD en PCDF in afvalwater en sediment
DBW/RIZA, nota, 86-30
- Umwelt (1989)
Umwelt und Gesundheit, Chemikalien. Dioxinbelastung im Boden

- Umwelt, nr. 7, 342-346
- Wendling, J., F. Hileman, R. Orth, T. Umbreit, E. Hesse and M. Gallo (1989)
An analytical assessment of the bioavailability of dioxin contaminated soils to animals
Chemosphere, 18, 925-932
- Wingert, E. and U. Reinhardt (1990)
Der Stern, 12-17
- Yanders, A.F., C.E. Orazio, R.K. Puri and S. Kapila (1989)
On translocation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, time dependent analysis at the Times Beach experimental site
Chemosphere, 19, 429-432
- Young, A.L., W.J. Cairney and C.E. Thalken (1983)
Persistence, movement and decontamination studies of TCDD in storage sites massively contaminated with phenoxy herbicides
Chemosphere, 12, 713-726
- Young, A.L., L.G. Cockerham and C.E. Thalken (1987)
A long-term study of ecosystem contamination with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin
Chemosphere, 16, 1791-1815

Referenties 4.3

- Beurskens, J.E.M. en Guchte, C. van de (1992)
Dioxinen in de Ketelmeerbodem. Ruimtelijke verspreiding, persistentie en (eco-)toxicologische risico's van een erfenis uit de zestiger en zeventiger jaren.
RIZA nota nr. 92.041 (concept september 1992)
- Beurskens, J.E.M., G.A.J. Mol, H.L. Barreveld, B. van Munster and H.J. Winkels (1991)
Geochronology of priority pollutants in a sedimentation area of the River Rhine
Environ. Toxicol. & Chem. (submitted)
- Buser, H.R. and M.D. Müller (1986)
Methylthio metabolites of polychlorobiphenyls identified in sediment samples from two lakes in Switzerland
Environ. Sci. Technol 20 730- 735
- CCRX (1991).
...Dioxines in milieu en voeding in Nederland.
Coördinatie-Commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische Stoffen, Bilthoven.
- Czuczwa, J.M., F. Niessen, F. and R.A. Hites (1985)
Historical record of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Swiss lake sediments
Chemosphere, 14, 1175-1179
- Czuczwa, J.M. and R.A. Hites (1986)
Chemosphere, 15, 1417
- Evers, E.H.G., K.C.M. Ree and K. Olie (1988)
Spatial variations and correlations in the distribution of PCDD's, PCDF's and related compounds in sediments from the River Rhine - Western Europe
Chemosphere 17, 2271-2288
- Evers, E.H.G., H.J.C. Klammer, W.P.M. Laane and H.A.J. Govers (1991)
Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran residues in estuarine and coastal North Sea sediments: sources and distribution
Environ. Toxicol. & Chem. (in press)
- Turkstra, E. en H.B. Pols (1986)
Inventarisatie naar het voorkomen van PCDD en PCDF in afvalwater en sediment
DBW/RIZA, nota, 86-30
- Turkstra, E. en H.B. Pols (1987)
Bronnen en voorkomen van gechloreerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen in Nederlandse wateren
H₂O, 20, 612-616
- Turkstra, E. and H.B. Pols (1989)
PCDD's and PCDF's in Dutch inland waters.
Chemosphere, 18, 539-551

Referenties 4.4

- Bremmer, H.J. (1991)
Bronnen van dioxines in Nederland
RIVM rapportnr. 730501014
- Bolt, A en A.P.J.M. de Jong (1992)
Onderzoek naar buitenlucht concentraties van 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde dioxinen en furanen in Nederland.
Deel I: Methodeontwikkeling
RIVM, rapportnr., 730501.038, juni 1992
- Broman D., C Näf and Y Zebühr (1991)
Long-term high- and low-volume air sampling of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons along a transect from urban to remote areas on the Swedish Baltic coast
Environ. Sci. Technol., 25 (11), 1841
- Bruckmann, P. and K.H Hackhe (1987)
Immissionsmessungen von PCDD's und PCDF's an Orten unterschiedlicher Luftqualität in Hamburg
VDI Berichte nr., 634, 165-192
- Eckrich, W. (1987)
Untersuchungen der Innenraumlufte auf PCDD/PCDF in Wohngebäuden VDI Berichte nr., 634, 193-202
- Eitzer B.D. and R.A.Hites (1986)
Concentrations of dioxins and dibenzofurans in the atmosphere
Int. J. Envir. Analyt. Chem., 27, 215-229
- Hunt, G.T. and B.E.Maisel (1990)
Atmospheric PCDDs/PCDFs in wintertime in a northeastern U.S. urban coastal environment
Chemosphere, 20, 10-12, 1455-1462
- Jaarsveld, J.A. van (1989)
Een Operationeel atmosferisch transportmodel voor Prioritaire Stoffen, specificatie en aanwijzingen voor gebruik
RIVM, rapportnr. 228603008
- Schutter, M.A.A. en J.A.van Jaarsveld (1991)
Dioxine depositiekaart van Nederland
RIVM rapport in voorbereiding
- Jong A.P.J.M. de, S.van den Berg, A.K.D.Liem, R.van den Berg en H.A. van 't Klooster (1990)
Onderzoek naar het dioxinegehalte in grond van weilanden in het Lickebaertgebied
RIVM, rapportnr. 730501011
- Kirschmer, P (1987)
Messung von PCDD/PCDF-Immissionen in Nordrhein-Westfalen
VDI-Berichte Nr. 634, 145-163
- Matthijssen, A.J.C.M, J.A. van Jaarsveld, A.P.J.M de Jong, J.P.M. Ros en J.J.Vos (1990)
Evaluatie van de dioxine-emissies van de afvalverbrandingsinstallatie in Zaandam
RIVM, rapportnr. 730501003
- Matthijssen, A.J.C.M, J.A. van Jaarsveld en A. A. Sein (1991)
Evaluatie van de dioxine emissie van de afvalverbrandingsinstallatie in Weurt
RIVM, rapportnr. 730501032
- Nakano T., M. Tsuji and T. Okuno (1990)
Distribution of PCDDs, PCDFs and PCBs in the atmosphere
Atm. Envir., 24A, 1361-1368
- Olie, K., M. v.d. Berg and O. Hutzinger (1983)
Formation and fate of PCDD and PCDF from combustion processes
Chemosphere, 10, 627-636
- Riss, A., H. Hagenmaier and W. Rotard (1990)
Wirkungen von Dioxinenimmissionen auf Boden, Grünlandaufwuchs und Kuhmilch – Fallstudie anhand einer Metallrückgewinnungsanlage in Österreich
VDI – Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Boden, Lindau, mei 1990

Referenties 4.5 en 4.7

- Ball, M., O. Päpke and A. Lis (1990)
Polychlordibenzodioxine und polychlordibenzofurane in Zigarettenrauch.
Beiträge zur Tabakforschung International, 14, 393-402
- Beck, H., K. Eckart, W. Mathar, R. Wittkowski (1989)

PCDD and PCDF body burden from food intake in the FRG
 Chemosphere, 18, 417-424

Beck, H., P. Fürst, R.M.C. Theelen (1990)

Routes of exposure

Draft for the WHO/EURO meeting: Consultation on tolerable daily intake from food of PCDDs and PCDFs,
 4-7 december 1990, RIVM, Bilthoven

Birmingham, B., B. Thorpe, R. Frank, R. Clement, H. Tosine, G. Fleming, J. Ashman, J. Wheeler, B.D. Ripley,
 and J.J. Ryan (1989)

Dietary intake of PCDDs and PCDFs from food in Ontario, Canada

Chemosphere, 19, 507-512

Brevik, E.M., A. Biseth and M. Oehme (1990)

Levels of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in crude and processed fish oils in relation to
 origin and cleaning method

In: O. Hutzinger and H. Fiedler (eds), Organohalogen Compounds, Vol.1 Dioxin'90--EPRI-SEMINAR,
 Toxicology-environment, Food, Exposure-Risk, Ecoinforma Press, 467-470

EPA (1990)

EPA to regulate dioxin in paper industry

In: EPA environmental news. EPA, Washington DC

Faeden, K. (1991)

Dioksiner i næringsmidler

SNT-rapport 4, Statens næringsmiddeltilsyn, Oslo

Fürst, P., C. Fürst, W. Goebel (1990)

Levels of PCDDs and PCDFs in food-stuffs from the federal republic of Germany

Chemosphere, 20, 787-792

Hagel, P. (1990)

Het dioxinegehalte in Nederlandse visserijproducten

RIVO rapportnr. MO 90-03

Jobb, B. et al. (1990)

A survey of drinking water supplies in the Province of Ontario for dioxins and furans

Chemosphere, 20, 1553-1558

Jong, A.P.J.M. de, et al. (1990a)

Dioxinen in uit België geïmporteerde verpakte melk en melkproducten.

RIVM rapportnr. 730501.002

Jong, A.P.D.M. de, A.K.D. Liem, P.R. Kootstra, H.J.G., Derks, H.A. van 't Klooster (1990b)

Dioxinen in vlees en slachtproducten van slachtdieren uit het Lickebaertgebied en de omgeving van

kabelbranderijen te Culemborg

RIVM rapportnr. 730501.004

Kootstra, P. R., A.P.J.M. de Jong, A.K.D. Liem, R. Hoogerbrugge, A.C. den Boer, J.A. Marsman, W.C. Hijman,
 R.S. den Hartog en H.A. van 't Klooster (1990)

Monitoring van dioxinen in koemelk in risicogebieden, Deelrapport II

RIVM rapportnr. 730501.023

Liem, A. K. D., K. Olie, A.P.J.M. de Jong, R.M.C. Theelen, J.A. Marsman, A.C. den Boer, G.S. Groenemeijer,
 R.S. den Hartog, A. van Laar, G. van de Werken, R. Hoogerbrugge, A.G.A.C. Knaap en H.A. van 't. Kooster
 (1989a)

Dioxinen en dibenzofuranen in koemelk afkomstig van melkveebedrijven in het Rijnmondgebied en enkele
 andere locaties in Nederland,

RIVM rapportnr. 748762.001

Liem, A.K.D., A.P.J.M. de Jong, J.A. Marsman, A.C. den Boer, G.S. Groenemeijer, G.A.L. de Korte, R.C.C.
 Wegman en P.A. Greve (1989b)

Bestrijdingsmiddelen en industriële contaminanten in moedermelk-deelrapport 1: PCB, PCDD en PCDF.

RIVM rapportnr. 638815.001

Liem, A.K.D., A.P.J.M. de Jong, J.A. Marsman, R.S. den Hartog, W.C. Hijman, A.C. den Boer, R.
 Hoogerbrugge, P.R. Kootstra, H.A. van 't. Klooster (1990)

Onderzoek naar de gehalten aan dioxinen in monsters kaas van een melkveebedrijf te Maassluis

RIVM rapportnr. 730501.020

Liem, A.K.D., R.M.C. Theelen, W. Slob en J.H. van Wijnen (1991)

Dioxinen en planaire PCB's in voeding, Gehalten in voedingsmiddelen en inname door de Nederlandse
 bevolking

- RIVM rapportnr. 730501.034
- Liem, A.K.D., R.M.C. Theelen, R. Hoogerbrugge en A.P.J.M. de Jong (1992)
 Gehalten van dioxinen in boerenkool
 RIVM rapportnr. 730501.048 (in voorbereiding)
- MVO (1988)
 Jaarverslag 1988
 Produktschap voor margarine, vetten en oliën, 's Gravenhage
- NEPB (1988)
 National Environmental Protection Board, The Swedish dioxin survey status report
 Special Analytical Laboratory, Solna
- Olling, M., H.J.G.M. Derks, P.L.M. Berende, et al. (1990)
 De toxicokinetiek van PCDD en PCDF in de lacterende koe (I)
 RIVM rapportnr., 329804.001
- Pluim, H.J., J.G. Koppe, K. Olie, J.W. van der Slikke, J.H. Kok, T. Vulsma, D. van Tijn, J.J.M. de Vijlder (1992)
 Effects of dioxins on thyroid function in newborn babies
 The Lancet, 339, 1303
- Rappe, C., R. Bergqvist, S. Bergek and M. Boström (1989)
 Levels of various PCDDs, PCDFs, planar PCB and PCN in various fish oils
 ANA 15, Dioxin '89, Toronto
- Startin, J.R., M. Rose, C. Wright, J. Gilbert (1990)
 Surveillance of British foods for PCDDs and PCDFs
 Chemosphere, 20, 793-798
- Theelen, R.M.C. (1989)
 Humane blootstelling aan dioxinen en furanen en bijdrage van afvalverbrandingsinstallaties aan deze blootstelling door depositie van vliegstof
 RIVM rapportnr. 738473.009, Bilthoven
- Travis, C. C. and H. A. Hattemer-Frey, (1987)
 Human exposure to 2,3,7,8-TCDD
 Chemosphere, 16, 2331-2342
- Valk, F. van der, H. Pieters and R.C.C. Wegman (1989)
 Bioaccumulation in yellow eel and perch from the Dutch branches of the Rhine - mercury, organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons
 MO 89-205, RIVO, IJmuiden
- VCP (1988)
 Wat eet Nederland, Resultaten van de voedselconsumptiepeiling 1987-1988.
 Uitgave van het ministerie van WVC en LNV, Rijswijk, oktober 1988
- Wipf, H.K., E. Homberger, N. Neuner, U.B. Ranalter, W. Vetter and J.P. Vuilleumier (1982)
 TCDD-levels in soil and plant samples from the Seveso area.
 In: Chlorinated dioxins and related compounds, Pergamon series on environmental science, volume 5. 115-126

Referenties 4.6

- CBS (1991)
 Statistisch Jaarboek 1991
 CBS-publicaties, SDU/uitgeverij, 's-Gravenhage
- Egmond L. van, R.E.G.M. Kleijn en E. van der Voet (1991)
 Stofstroomanalyse dioxins in Zuid-Holland
 Centrum voor Milieukunde, CML report 76
- Linders, S.H.M.A., et al. (1992)
 RIVM rapport in voorbereiding
- Olling, M. et al. (1992)
 RIVM rapport in voorbereiding
- Provinciale Staten van Zuid-Holland (1990)
 Milieubeleidsplan
- Slooff, W., H.J. Bremmer, J.M. Hesse en A.J.C.M. Matthijssen (1991)
 Basisdocument chloorbenzenen
 RIVM rapportnr. 710401.005

- Voet E. van der, P.C. Koppert, W.G.H. van der Naald, G. Huppes en J.F. Feenstra (1989) Stroomschema's voor stoffen in economie en milieu in Nederland en Zuid-Holland
Deel IIa: cadmium.
Deel IIb: bijlagen bij het cadmiumrapport.

Referenties 4.7

Zie Referenties 4.5

9.5 Referenties hoofdstuk 5

Referenties humane toxiciteit (5.1 en 5.5.1)

- ATSDR & EPA (1989)
Toxicological profile for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin Agency for Toxic Substances and Disease Registry,
U.S. Public Health Service, US EPA, ATSDR/TP-88/23
- Beck, H. et al. (1990)
PCDD and PCDF concentrations in different organs from infants.
Chemosphere 20 (7-9), 903-910
- EPA (1985)
Health Assessment Document for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins
US EPA, EPA/600/8-84/014F, Final Report
- EPA (1988a)
A Cancer Risk-Specific Dose Estimate for 2,3,7,8-TCDD
US EPA, EPA/600/6-88/007Aa, Review Draft
- EPA (1988b)
A Cancer Risk-Specific Dose Estimate for 2,3,7,8-TCDD. Appendices A Through F.
US EPA, EPA/600/6-88/007Ab, Review Draft
- Fingerhut, M.A. et al. (1991)
Cancer-mortality in workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin.
New Engl. J. Med. 324 (4), 212-218
- Gallo, M.A., R.J. Scheuplein and C.A. van der Heijden (eds.) (1991)
Banbury Report 35: Biological basis for risk assessment of dioxins and related compounds
Cold Spring Harbor Laboratory Press 0-87969-235-9/91
- Gezondheidsraad (1991)
Commissie Moedermelk. Verontreiniging van moedermelk.
Den Haag, Gezondheidsraad 1991, Publicatie nr. 91/13.
- Grant, D.L. (1977).
Dioxins - A toxicological review,
Proceedings of the 12th annual workshop on pesticide residue analysis, Winnipeg, May 10-13, p125.
- Howie, P.W. et al. (1990)
Protective effect of breast feeding against infection.
Br. Med. J. 300, 11-16
- Huff, J.E. et al. (1991)
Long-term carcinogenesis studies on 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and hexachlorodibenzo-p-dioxins.
Cell Biol. Toxicol. 7 (1), 67-94
- IARC (1982)
IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Chemicals, Industrial Processes and Industries Associated with cancer in humans.
IARC Monographs, Volumes 1 to 29, Supplement 4
International Agency For Research on Cancer, Lyon
- IARC (1987a)
IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.
Genetic and related effects: An updating of selected IARC Monographs from volumes 1 to 42, Supplement 6
International Agency for Research on Cancer, Lyon

IARC (1987b)

IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Supplement 7 International Agency for Research on Cancer, Lyon

IPCS (1989)

Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans.

Environmental Health Criteria 88, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva

Kociba, R.J. et al. (1978)

Results from a two-year chronic toxicity and oncogenicity study of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 46, 279-303

Leece, B. et al. (1985)

PCBs: correlations between in vivo and in vitro QSARs.

J. Toxicol. Environ. Health 16, 379-388

Liem, A.K.D. et al. (1991)

Dioxinen en planaire PCB's in voeding. Gehalten in voedingsproducten en inname door de Nederlands bevolking.

RIVM rapportnr. 730501.034.

McKinney, J.D. et al. (1985)

Structure induction versus structure toxicity relationships for polychlorinated biphenyls and related aromatic hydrocarbons.

Environ. Health Perspect. 60, 57-68.

Michalek, J.E. et al. (1992)

Investigation of TCDD half-life heterogeneity in veterans of operation ranch hand.

J. Toxicol. Environ. Health, 35, 29-38.

Mocarelli, P. et al. (1991)

Serum concentrations of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and test results from selected residents of Seveso, Italy.

J. Toxicol. Environ. Health 23 (4), 357-366.

Murray, F.J. et al. (1979)

Three-generation reproduction study of rats given 2,3,7,8-tetra-chloro-dibenzo-p-dioxin (TCDD) in the diet.

Toxicol. Appl. Pharmacol. 50, 241-252.

NATO/CCMS (1988a)

Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. i-TEFs, method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds: rapport nr. 176.

NATO/CCMS (1988b)

Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. Scientific basis for the development of the i-TEF method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds: rapport nr. 178.

Nota Knaap (1991)

Dioxinen in voeding

RIVM, briefnr. 610/91 ACT Th/Kn/aol

NTP (1980a)

Bioassay of a mixture of 1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin and 1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzo-p-dioxin (gavage study) for possible carcinogenicity.

National Cancer Institute, Technical Report Series No. 198 NTP No. 80-12

NTP (1980b)

Bioassay of a mixture of 1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin and 1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzo-p-dioxin (dermal study) for possible carcinogenicity.

National Cancer Institute, Technical Report Series No. 202 NTP No. 80-13

Pollution Paper No. 27 (1989).

Dioxins in the environment. Report of an interdepartmental working group on polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs) and poly-chlorinated dibenzofurans (PCDFs).

Safe, S. (1987)

Determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors (TEFs): support for the use of the in vitro AHH induction assay

Chemosphere, 16, 791-802

Safe, S. et al. (1990)

Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related

- compounds: environmental and mechanistic considerations which support the development of toxicity equivalency factors (TEFs)
Critical Reviews in Toxicology, 21, 51-88
- Skene, S.A. et al. (1989)
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: The risks to human health. A review.
Human Toxicol. 8, 173-203
- Theelen, R.M.C. et al. (1991)
Dioxine; een norm aanbevolen door de Wereldgezondheidsorganisatie
Ned. Tijdsch. Geneesk. 135 (20), 875-877
- Van den Boogaard (1990)
Proefschrift, Nijmegen
- Van der Heijden, C.A. et al. (1982)
Evaluatie van de carcinogeniteit en mutageniteit van 2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine (TCDD);
classificatie en normstelling.
RIVM rapportnr. 627915 007
- Werkgroep TEF: Berg, M van den RITOX, Rijksuniversiteit Utrecht; Dorgelo, F.O., RIKILT, Wageningen; Olie, K.
Universiteit van Amsterdam; Theelen, R.M.C. RIVM; Wijnen, J.H. van, GG&GD, Amsterdam; Zorge, J.A.
van, DGM/SR, VROM.
- WHO/EURO (1991)
Summary report: consultation on tolerable daily intake from food of PCDDs and PCDFs, Bilthoven 4-7
December 1990, Kopenhagen
- Zober, A. et al. (1990)
Thirty-four-year mortality follow-up of BASF employees exposed to
2,3,7,8-TCDD after the 1953 accident.
Int. Arch. Environ Health, 62, 139-157
- Zorge, J.A. van, et al. (1989)
Assessment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by use of toxicity
equivalency factors (TEF).
Chemosphere, 19, 1881-1895

Referenties Ecotoxiciteit (5.2, 5.3, 5.4 en 5.5.2)

- Adams, W.J. et al. (1986)
Toxicity and bioconcentration of 2,3,7,8-TCDD to fathead minnows *Pimephales promelas*
Chemosphere, 15 (9-12), 1503-1512
- Bol, J. et al. (1989)
Interactive effects of PCDD's, PCDF's and PCB's as assessed by the E.L.S.-bioassay
Chemosphere 19, 899-906
- Derks, H.J.G.M. et al. (1991)
De toxicokinetiek van PCDD's en PCDF's in de lacterende koe (II)
RIVM rapport 328904002
- Haanstra, L. et al. (1985)
The use of sigmoidal dose response curves in soil ecotoxicological research
Plant and Soil 84, 293-297
- Heida, H. and K. Olie (1985)
TCDD and chlorinated dibenzofurans in top soil and biological samples from a contaminated refuse dump
Chemosphere 14 (6/7), 919-924
- Heida, H. et al. (1986)
Selective accumulation of chlorobenzenes, polychlorinated dibenzofurans and 2,3,7,8-TCDD in wildlife of the
Volgermeerpolder, Amsterdam, Holland
Chemosphere, 15 (9-12), 1995-2000
- Helder, T. (1980)
Effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on early life stages of the pike *Esox lucius*
Sci. Total Environ., 14 (3), 255-264
- Helder, T. (1981)
Effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on early life stages of rainbow trout *Salmo gairdneri*
Toxicology, 19 (2), 101-112
- Helder, T. and W. Seinen (1985)

- Standardization and application of an E.L.S.-bioassay for PCDDs and PCDFs
Chemosphere, 14 (2), 183-193
- Janus, J.A. et al. (1990)
Integrated Criteria Document Chlorophenols - Effects
Appendix to RIVM Report no. 710401003
- Mehrle, P.M. et al. (1988)
Toxicity and bioconcentration of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in rainbow trout
Environ. Toxicol. Chem. 7 (1), 47-62
- Miller, R.A. et al. (1973)
Toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in aquatic organisms
Environ. Health Perspect. 5, 177-186
- Nash, R.G. and M.L. Beall (1980)
Distribution of Silvex, 2,4-D and TCDD applied to turf in chambers and field plots
J. Agric. Food Chem., 28, 614-623
- Norris, L.A. and R.A. Miller (1974)
The toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in guppies *Poecilia reticulata*
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 12 (1), 76-80
- Olling, M. et al. (1990)
De toxicokinetiek van PCDD's en PCDF's in de lacterende koe (I)
RIVM-rapport 328904001
(Ook gepubliceerd in Olling et al., 1991: Toxicokinetics of eight ¹³C-labelled polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans in lactating cows, Chemosphere 23, 1377-1385)
- Reinecke, A.J. and R.G. Nash (1984)
Toxicity of 2,3,7,8-TCDD and short-term bioaccumulation by earthworms (*Oligochaeta*)
Soil Biol. Biochem., 16, 45-49
- Romijn, C.A.F.M. et al. (1991a)
Presentation and analysis of a general algorithm for risk-assessment on secondary poisoning
RIVM-rapport 679102002
- Romijn, C.A.F.M. et al. (1991b)
Presentation of a general algorithm for effect-assessment on secondary poisoning. II. terrestrial food chains
RIVM-rapport 679102007
- Slooff, W. et al. (1990)
Basisdocument Chloorfenolen
RIVM-rapport 710401003
- Slooff, W. (1992).
RIVM Guidance Document - Ecotoxicological Effect Assessment: Deriving Maximum Tolerable Concentrations (MTC) from single-species toxicity data
RIVM-rapport 719102018
- U.S. EPA (1984)
Ambient Water Quality Criteria for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin
EPA 440/5-84-007, United States Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Washington, DC 20460
- Van Zorge, J.A. et al. (1989)
Assessment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by use of toxicity equivalency factors (TEF)
Chemosphere 19, 1881-1895
- Wisk, J.D. and K.R. Cooper (1990a)
Comparison of the toxicity of several polychlorinated dibenzo-p-dioxins and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in embryos of the Japanese medaka *Oryzias latipes*
Chemosphere 20, (3-4), 361-378
- Wisk, J.D. and K.R. Cooper (1990b)
The stage specific toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in embryos of the Japanese medaka *Oryzias latipes*
Environ. Toxicol. Chem. 9 (9), 1159-1170
- Young, A.L. et al. (1987)
A long-term study of ecosystem contamination with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin
Chemosphere, 16 (8-9), 1791-1816

Voor een volledig overzicht van de aan de paragrafen over ecotoxiciteit (5.2 en 5.3) en toxiciteit voor landbouwhuisdieren (5.4) ten grondslag liggende referenties wordt verwezen naar de bijlage:

Okkerman, P.C. et al. (1992)

Bijlage Basisdocument Dioxinen - Ad Hoofdstuk 5 (Effecten): Ecotoxiciteit en Toxiciteit voor Landbouwhuisdieren
BKH Adviesbureau, Delft

9.6 Referenties hoofdstuk 6

Bremmer, H.J. en W.F.M. Hesseling (1991)

Inventarisatie van bronnen waarbij dioxines kunnen ontstaan
RIVM rapport nr. 730501010

Caroll W.F. (1988)

PVC and Incineration
J.of Vinyl Techn. no 2

Coppoolse J. en H.Kersten (1992)

Emissiereductie Rijn- en Noordzeeactieplan. Tussenstand en prognose.
Werkgroep Emissies Noordzee, RIZA, nota 92.065, Lelystad.

Gabor, J.D. (1991)

Meerjarenplan gewasbescherming
Tweede kamer, vergaderjaar 1990-1991, 21677, nrs. 3-4

Hagenmaier, H.P. (1990)

Belastung der Umwelt mit Dioxinen
VGB Fachtagung "Thermische Abfallverwertung"

Haskoning (1989)

Interimrapport ten behoeve van het toekomstige basisdokument chloorfenolen

Kanters, J., R. v.Nispen, P. Mulder, R. Louw

Afvalverbranding, PVC en dioxinen
CCESRS 92-06 in voorbereiding.

Matthijsen, A.J.C.M. en C.B. Scheffer (1992)

Emissiefactoren bij afvalverbranding
RIVM rapport nr. 739200001

Nijpels, E.H.Th.M. (1989).

Richtlijn "Verbranden": aanscherping emissies naar lucht, brief van VROM/DGM/A
nr 0779512 aan de Gedeputeerde Staten van de 12 provincies, d.d. 15 augustus 1989

Quarles van Ufford, C.H.A. en J.P.M. Ros (1991)

STRAVERA - A model for the calculation of emission trends and surface water load
RIVM rapport nr. 736301011

RIVM (1991)

Nationale Milieuverkenning 2, 1990-2010

Sierig G. (1987)

Dioxinemissionen an einer Müllverbrennungsanlage
Müllverbrennung und Umwelt 2, 617-630

Slooff, W., H.J. Bremmer, J.A. Janus en A.J.C.M. Matthijsen (1990)

Basisdocument chloorfenolen
RIVM rapportnr. 710401003

Vially J. (1987)

A comparison of dioxin and combustion gas data from test programs at three MSW
incinerators
JAPCA 37 no 12

Vikelsee J. (1989)

Jaarbericht 1989
Nat. Env. Res. Institute Denemarken

9.7 Referenties hoofdstuk 7

- Berg, R. van den (1991)
 Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging - Een kwalitatieve en kwantitatieve analyse, leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-toetsingswaarden.
 RIVM rapportnr. 725201006.
- Boogaard, van den (1990)
 Proefschrift, Nijmegen
- Bremmer, H.J. (1991)
 Bronnen van dioxinen in Nederland. Werkdocument.
 RIVM rapportnr. 730501014
- Gezondheidsraad (1991)
 Commissie Moedermelk. Verontreiniging van moedermelk.
 Den Haag, Gezondheidsraad 1991, Publicatie nr. 91/13.
- Howie, P.W. et al. (1990)
 Protective effect of breast feeding against infection.
 Br. Med. J. 300, 11-16
- Jaarsveld, J.A. van (1989)
 Een Operationeel atmosferisch transportmodel voor Prioritaire Stoffen; specificatie en aanwijzingen voor gebruik.
 RIVM, rapportnr. 228603008
- Liem, A.K.D., K. Olie, A.P.J.M. de Jong, R.M.C. Theelen, J.A. Marsman, A.C. den Boer, G.S. Groenemeijer, R.S. den Hartog, A. van Laar, G. van de Werken, R. Hoogerbrugge, A.G.A.C. Knaap, H.A. van 't Klooster (1989)
 Dioxinen en dibenzofuranen in koemelk afkomstig van melkveebedrijven in het Rijnmondgebied en enkele andere locaties in Nederland.
 RIVM rapportnr. 748762.001
- Liem, A.K.D., Theelen, R.M.C., Slob, W. en Wijnen, J.H. van (1991)
 Dioxinen en planaire PCB's in voeding. Gehalten in voedingsmiddelen en inname door de Nederlandse bevolking.
 RIVM rapportnr. 730501.034
- Matthijssen, A.J.C.M., R. van den Berg, H.J.G.M. Derks, J.A. van Jaarsveld, A.P.J.M. de Jong, W. Slob, R.M.C. Theelen, A.A. Sein (1991)
 Evaluatie van de relaties van dioxine-emmissiemetingen aan de OLAF Leeuwarden met gehalten in grond en melk in de omgeving.
 RIVM rapportnr. 730501.027
- Nijpels, E.H.Th.M. (1989)
 Richtlijn "Verbranden": aanscherping emissies naar lucht, brief van VROM/DGM/A nr 0779512 aan de Gedeputeerde Staten van de 12 provincies, d.d. 15 augustus 1989
- Pluim, H.J. et al. (1992)
 Eindverslag project "Borstvoeding, PCB's en dioxinen"
 AMC/UvA, projectnr. 00281690
- Sein, A.A., et al. (1989)
 Onderzoek emissies afvalverbrandingsinstallaties
 RIVM rapportnr. 738473006
- Slob, W., L.M. Troost, M. Krijgsman, J. de Koning en A.A. Sein (1992)
 Verbranding van huishoudelijk afval in Nederland - Emissies optredend bij verbranding. Verspreiding en risico's van dioxinen.
 RIVM/TNO/VROM rapportnr. 730501043
- Slob, W. (1993)
 A chain model for dioxins: from emission to cow's milk.
 RIVM rapportnr. 730501039
- Slob, W. en A.C.M. de Nijs (1989)
 Risk assessment of new chemical substances. Quantification of uncertainty in estimated PEC-values of aquatic ecosystems.
 RIVM, rapportnr. 958804001.

Slooff, W. (1992).

RIVM Guidance Document - Ecotoxicological Effect Assessment: Deriving Maximum Tolerable Concentrations (MTC) from single-species toxicity data

RIVM-rapport 719102018

Staatscourant 133, 12 juli 1991, 12

Theelen, R.M.C. (1989)

Humane blootstelling aan dioxinen en furanen en bijdrage van afval-verbrandingsinstallaties aan deze blootstelling door depositie van vliegstof.

RIVM rapportnr. 738473.009.

WHO/EURO (1991)

Summary report: consultation on tolerable daily intake from food of PCDDs and PCDFs, Bilthoven 4-7

December 1990, Kopenhagen

Zorge, J.A. van, (1987)

Dioxines in bodem en waterbodem, een voorstel tot saneringswaarden (water)bodem.

DGM, notitie Leidschendam, 25 november 1987