

rivm

Rapport 609100003/2010

M.G. Mennen et al.

Emissies en verspreiding van fluoriden

RIVM-rapport 609100003/2010

Emissies en verspreiding van fluoriden

M.G. Mennen
M.E. Boshuis-Hilverdink
W.A.J. van Pul
P.L. Nguyen
E.A. Hogendoorn
E.M. van Putten
G.M. de Groot

Contact:
Matthijs de Groot
Centrum Inspectie-, Milieu en Gezondheidsadviesing, IMG
Matthijs.de.Groot@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM), directie Klimaat en Luchtkwaliteit, in het kader van project M/609100: 'Milieurisico's DMI stoffen'

© RIVM 2010

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

Rapport in het kort

Emissies en verspreiding van fluoriden

De emissies van fluoriden door de Nederlandse industrie naar lucht en oppervlaktewater, en daarmee de concentraties in lucht, regenwater en gras, zijn tussen 1985 en 2008 sterk afgenomen. De huidige emissies en concentraties in de lucht hebben geen gevolgen voor de gezondheid van mensen, maar mogelijk wel voor bepaalde gewassen en vesoorten. De omvang van de hierdoor ontstane schade aan gewassen en vee is niet bekend. Dit blijkt uit onderzoek naar de industriële emissies en verspreiding van fluoriden die het RIVM in opdracht van het ministerie van VROM heeft gemaakt.

De fluoridenemissies van de Nederlandse industrie naar lucht en oppervlaktewater zijn in 2008 met respectievelijk 55 en 95% afgenomen ten opzichte van 1985. Begin jaren negentig heeft de overheid met de industrie afspraken gemaakt om de emissies van diverse stoffen te reduceren. De richtinggevende doelstelling om de fluoridenemissies in 2010 met 99% te verminderen ten opzichte van 1985, zal niet worden gehaald. De fluoridenemissies zullen waarschijnlijk niet verder afnemen, tenzij zeer kostbare maatregelen worden ingezet. Fluoriden worden hoofdzakelijk uitgestoten door de keramische industrie, de glasindustrie en de basismetaleindustrie en door kolengestookte elektriciteitscentrales.

De fluoridenconcentraties in lucht, regenwater en gras zijn op de meeste plaatsen in Nederland flink afgenomen. De achtergrondconcentraties in lucht liggen rond de huidige milieukwaliteitsnormen; de concentraties in de omgeving van bedrijven die veel fluoriden uitstoten liggen erboven. In oppervlaktewater en bodem liggen in vrijwel heel Nederland de fluoridenconcentraties onder de milieukwaliteitsnormen.

In Nederland worden verschillende meetmethoden gebruikt om fluoridenconcentraties in lucht te meten. Vergelijkingsonderzoek tussen deze methoden is nodig om de concentraties beter te kunnen bepalen.

Trefwoorden:

fluoriden, emissies, industrie, luchtkwaliteit, waterkwaliteit

Abstract

Emission and dispersion of fluorides

Industrial fluoride emissions to air and surface waters in the Netherlands have diminished greatly between 1985 and 2008, and, therefore, so have the concentration levels in the atmosphere, rainwater and grass. Current emission and concentration levels in the atmosphere are of no consequence to human health, but may affect certain crops and cattle breeds. The extent of the resulting possible damage to crops and livestock is unknown. These are the results from research on industrial emission and dispersion of fluorides, conducted by the National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) by the order of the Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM).

Dutch industrial fluoride emissions to air and surface waters in 2008 diminished by 55 and 95 per cent, respectively, from 1985 levels. In the early 1990s, in an agreement with the Dutch Government, the industrial sector committed to reduce the emissions of various compounds. The indicative target of reducing fluoride emissions by 99 per cent by 2010 will not be achieved. Unless very costly measures are introduced, fluoride emissions are not expected to reduce any further below current levels. Fluorides are being emitted mainly by the ceramic industry, the glass industry, the base metal industry and by coal-fired power plants.

In the Netherlands, fluoride concentrations in the atmosphere, rainwater and grass have been greatly reduced. Background concentration levels in the atmosphere more or less meet environmental quality standards. However, in the vicinity of companies that emit large amounts of fluoride, emissions exceed these standards. In surface waters and soil, concentration levels in nearly all of the Netherlands are within environmental quality standards.

In the Netherlands, various methods are used for measuring fluoride concentrations in the atmosphere. Comparative research of these methods is required in order to improve determination of concentration levels.

Key words:

fluorides, emissions, industry, air quality, water quality

Inhoud

Samenvatting		9
1	Inleiding	11
1.1	Algemeen	11
1.2	Leeswijzer	12
2	Doel, vraagstelling en werkwijze	13
2.1	Doel en vraagstelling	13
2.2	Werkwijze	13
3	Fluoriden: eigenschappen, effecten en normen	17
3.1	Eigenschappen en aanwezigheid vóórkomen in het milieu	17
3.2	Effecten op het milieu	17
3.3	Effecten op de gezondheid	19
3.4	Normen en grenswaarden	20
3.4.1	Compartiment lucht	20
3.4.2	Compartiment water	22
3.5	Fluoriden en het Prioritaire Stoffen beleid	22
4	Emissies	25
4.1	Emissies naar de lucht	25
4.1.1	Bronnen en hun bijdragen	25
4.1.2	De doelgroep Industrie	28
4.2	Emissies naar water	31
4.2.1	Bronnen en hun bijdragen	31
4.2.2	De doelgroep Industrie	33
4.3	Emissienormen en regelgeving	35
4.3.1	Algemeen	35
4.3.2	De Nederlandse emissie Richtlijnen (NeR)	35
4.3.3	De Wet verontreiniging oppervlaktewateren (Wvo)	36
4.3.4	De IPPC en BBT Reference documents (BREF's)	36
4.3.5	Milieuvergunningen in Nederland	42
4.4	Internationale afspraken en verplichtingen	42
4.5	Toekomstige ontwikkelingen	45
5	Concentraties in het milieu	47
5.1	Lucht	47
5.1.1	Methoden en meetlocaties	47
5.1.2	Kwaliteit van de gerapporteerde fluoridenconcentraties in lucht	50
5.1.3	Gemeten concentraties en immissielastwaarden	51
5.1.4	Berekende concentraties rond grote industriële bronnen	59
5.2	Regenwater	64
5.3	Gras	65
5.4	Oppervlaktewater	66
5.5	Bodem en grondwater	67

6	Conclusies	69
	Literatuur	71

Samenvatting

In het begin van de jaren negentig zijn voor verschillende prioritaire stoffen doelstellingen geformuleerd om de emissies uit industriële bronnen en de concentraties in het milieu te reduceren. Eén van die prioritaire stoffen is de groep anorganische fluoriden. De aanvankelijke doelstelling voor deze stof was een reductie van emissies naar de lucht van 95% in het jaar 2000, dit ten opzichte van 1985, en 99% in het jaar 2010. Deze reductie werd noodzakelijk geacht om de concentraties fluoriden in de lucht tot een voldoende laag niveau te doen dalen. De overheid heeft hiervoor afspraken gemaakt met de industrie: de zogenaamde Integrale Milieutaakstellingen. Daarbij hebben de chemische industrie en de basismetaalindustrie duidelijk gemaakt dat een reductie van 95% in het jaar 2000 niet haalbaar werd geacht, maar dat eerder gedacht moest worden aan 50% tot 60%. De algemene doelstelling van 95% emissiereductie in het jaar 2000 is inderdaad niet gehaald. Gezien de ontwikkelingen in de afgelopen jaren en de verwachtingen voor de nabije toekomst zal ook de beoogde reductie van 99% in 2010 niet worden gehaald.

Dit rapport bevat een inventarisatie van de verschillende aspecten van de (industriële) emissies van fluoriden en de concentraties in het milieu, zowel in de huidige situatie als wat betreft de ontwikkelingen in de afgelopen jaren én de verwachting voor de toekomst. Het rapport kan worden gebruikt ter onderbouwing van een mogelijke herziening van het emissiebeleid voor fluoriden.

Emissies van fluoriden naar de lucht en het oppervlaktewater zijn voor respectievelijk 85 en ruim 90% afkomstig van de industrie. Binnen de doelgroep industrie zijn met name de primaire aluminiumproducenten en de keramische industrie verantwoordelijk voor de fluoridenemissies naar de lucht. Daarnaast leveren kolengestookte elektriciteitscentrales een substantiële bijdrage (16%) aan de emissies naar de lucht. Sinds 1985 zijn door diverse maatregelen de emissies naar de lucht afgenomen van circa 1.700 ton naar ruim 800 ton in 2008, een afname van ruim 50%. De emissies naar het oppervlaktewater zijn gedaald van circa 43.000 ton in 1985 naar ongeveer 1.600 ton in 2008, een afname van meer dan 95%. De grootste afname is bereikt in de jaren negentig.

Tabel 1 Fluoridenemissies naar lucht (ton)

	1985	2000	2008	Aandeel (2008)	Vershil 1985-2008
Keramische industrie en glasindustrie	630	437	390	48%	-38%
Basismetaalindustrie	364	315	228	28%	-37%
Chemische industrie	120	52	52	6,4%	-56%
Overige industrie	102	0	12	1,5%	-88%
Energiesector	405	226	130	16%	-68%
Overige doelgroepen	100	6	1,1	0,1%	-100%
Totaal	1.721	1.034	813	100%	-53%

Tabel 2 Fluoridenemissies naar water (ton)

	1985	2000	2008	Aandeel (2008)	Vershil 1985-2008
Chemische industrie	41.680	1.841	897	56%	-98%
Basismetaalindustrie	1.382	754	580	36%	-58%
Overige industrie	16	0	7	0,4%	-57%
Riolering en waterzuiveringsinstallaties	249	61	54	3%	-78%
Overige doelgroepen	101	73	54	3%	-47%
Totaal	43.427	2.730	1.591	100%	-96%

Sinds 2005 zijn de emissies naar zowel de lucht als het water niet meer significant gedaald, maar schommelen ze rond een min of meer constante waarde. De verwachting is dat dit beeld de komende jaren zo blijft. Er zijn namelijk geen (nieuwe) beleidsmaatregelen, verdragen of afspraken die de emissies van fluoriden en daarmee ook de concentraties in de buitenlucht en het oppervlaktewater beïnvloeden, noch vanuit het Nederlandse noch vanuit het Europese milieubeleid. De meeste grote bedrijven voldoen aan de NeR en de IPPC-richtlijn en kunnen de emissies alleen verder reduceren met aanvullende maatregelen, die gepaard gaan met ingrijpende investeringen en hoge kosten. Mogelijk valt er wat betreft luchtmissies enige winst te boeken in de keramische industrie, maar deze bestaat uit een groot aantal relatief kleine bedrijven, waarvan het de vraag is of die de kosten van benodigde investeringen voor emissiereductie kunnen opbrengen. De bouw van een aantal nieuwe kolencentrales zal waarschijnlijk een stijging van de fluoridenemissies door de energiesector veroorzaken.

Het is van belang de fluoridenemissies te blijven volgen, om zo inzicht te blijven houden in de ontwikkelingen in de toekomst en tijdig in te kunnen grijpen als de emissies weer (sterk) zouden stijgen. Hoewel in de laatste jaren de monitoring en registratie van emissies door bedrijven en ook de controle door het bevoegde gezag zijn verbeterd, dient dit een aandachtspunt te blijven. Een probleem is dat de verschillende bronnen waarin emissies worden geregistreerd (de Emissieregistratie, de jaarverslagen van FO-Industrie, de e-MJV's en de European Pollution Emission Register) onderlinge discrepanties en omissies vertonen. Dit bemoeilijkt het maken van betrouwbare overzichten.

In Nederland worden dynamische en statische meetmethoden gebruikt om fluoridenconcentraties in de lucht te meten. De statische meetmethoden leveren geen concentratie, maar een immissielastwaarde die met behulp van een empirische vergelijking wordt omgerekend naar een concentratie in de lucht. Deze empirische vergelijking is gebaseerd op een oude dataset en op relatief hoge belastingniveaus. Bij een vergelijking van recentere meetwaarden met beide methoden op één meetlocatie bleek het onderlinge verschil gemiddeld een factor 2 te bedragen. Het is daarom nodig om op basis van een vergelijkingsonderzoek, bij voorkeur op zowel een belaste als een onbelaste locatie, een nieuwe empirische vergelijking vast te stellen.

De concentraties aan fluoriden in de lucht, regenwater en gras zijn in de afgelopen vijftien jaar afgenomen. In de industriegebieden in Zeeland bedraagt de daling ongeveer een factor 3, op de onbelaste en matig belaste meetlocaties een factor 2. Alleen op twee meetlocaties in Delfzijl is sinds 2002 een toename van de fluoridenconcentratie te zien, die vermoedelijk is toe te schrijven aan de invloed van een nabijgelegen aluminiumfabriek.

Op onbelaste locaties ligt de fluoridenconcentratie in de lucht ongeveer rond het jaargemiddelde MTR van $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$. In belaste gebieden wordt het MTR overschreden met grofweg een factor 2 tot 3. In de directe omgeving van enkele grote bronnen komen nog hogere concentraties voor, tot een factor 10 á 20 maal het MTR. Het daggemiddelde MTR ($0,3 \mu\text{g m}^{-3}$) wordt eveneens op een aantal locaties overschreden. De MTR-waarden zijn geen officieel vastgestelde normen, maar worden wel gebruikt als richtwaarde voor de toetsing van het beleid.

De huidige concentraties in de lucht hebben geen directe gevolgen voor de mensen, maar mogelijk wel voor bepaalde gevoelige gewassen en vee. De omvang van de 'schade' aan gewassen en vee door de huidige fluoriden niveaus in de lucht is niet bekend.

De fluoridenconcentraties in het oppervlaktewater liggen in heel Nederland ruim onder het MTR van $1,5 \text{ mg l}^{-1}$. De streefwaarden voor fluoriden in bodem en grondwater worden in Nederland niet of nauwelijks overschreden. In enkele gebieden komen beperkte overschrijdingen van de streefwaarde voor, maar vanwege de geringe biologische beschikbaarheid en de beperkte mobiliteit van fluoriden lijkt er geen sprake te zijn van een kritisch effect op de bodemflora en -fauna noch op vegetatie die op de bodem groeit.

1 Inleiding

1.1 Algemeen

Begin jaren negentig zijn in het kader van het Nationaal Milieu Beleidsplan voor verschillende prioritaire stoffen doelstellingen geformuleerd om de emissies uit industriële en andere bronnen te reduceren. Eén van die groepen stoffen wordt gevormd door fluoriden. De aanvankelijke doelstelling voor deze stof was een reductie van de emissies naar de lucht van 95% in het jaar 2000, ten opzichte van 1985, en een reductie van 99% in het jaar 2010 (VROM, 2001). Deze reductie werd noodzakelijk geacht om te bereiken dat de concentraties fluoriden in de lucht tot onder het Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR) zouden dalen.

Omdat de industrie een belangrijke bron van fluoriden vormt, heeft de overheid met een aantal brancheorganisaties uit deze doelgroep nadere afspraken gemaakt om de emissies te verminderen. Deze afspraken zijn vastgelegd in intentieverklaringen of convenanten: de zogenaamde Integrale Milieutaakstellingen (FO-Industrie, 1992; 1993; 1995). Overigens is in de intentieverklaringen van de basismetaalindustrie en de chemische industrie – veruit de grootste bronnen van fluoriden – al vermeld dat de algemene doelstelling uit het Nationaal Milieu Beleidsplan niet zal worden gehaald. De chemische industrie achtte een reductie van 60% in het jaar 2000 haalbaar en de basismetaalindustrie een reductie van 50%; over de algemene doelstelling van 99% reductie in 2010 wordt in beide intentieverklaringen niets opgemerkt.

Voor het compartiment water is geen reductiedoelstelling vastgesteld, omdat de toenmalige en huidige niveaus van fluoriden in water geen probleem vormen voor het milieu en de volksgezondheid.

Hoewel de emissies van fluoriden naar de lucht sinds 1985 sterk zijn gedaald, werd de doelstelling van 95% reductie in 2000 bij lange na niet gehaald (de toen bereikte reductie werd geschat op ongeveer 50%, conform de voorspellingen in de zojuist genoemde intentieverklaringen). In meerdere gebieden in Nederland werd en wordt nog steeds het MTR in lucht overschreden. In de voortgangsnotitie Prioritaire Stoffen, een rapportage uit 2006 over de stand van zaken in het Prioritaire Stoffen beleid (VROM, 2006), werd de groep fluoriden daarom ingedeeld in categorie A: ‘Stof vormt nog steeds een milieuprobleem, bijvoorbeeld doordat de concentratie in één of meer milieuc compartimenten boven het MTR ligt’.

De verwachting is dat ook de doelstelling van 99% in 2010 niet gehaald zal gaan worden zonder dat erg ingrijpende maatregelen nodig zijn.

In verband met een evaluatie van het doelgroepenbeleid en een mogelijke herziening daarvan in de komende jaren, is er behoefte aan inzicht in de emissies van fluoriden, het verloop daarvan in de afgelopen jaren en de verwachting voor de toekomst. Daarbij moet rekening worden gehouden met de mogelijke gevolgen van nieuw beleid (te denken valt Europese regelgeving en internationale verplichtingen) en andere ontwikkelingen, zoals de bouw van nieuwe kolencentrales en verbeterde reinigingstechnieken. De nadruk ligt op de emissies van industriële bronnen.

Daarnaast is inzicht in de concentraties en depositie van fluoriden in de leefomgeving in Nederland van belang. Bijzondere aandacht gaat uit naar de bijdrage van de industriële emissies aan de concentraties op leefniveau: niet alleen landelijk gemiddeld maar vooral ook lokaal, in de directe omgeving van grote fluoridenbronnen. Ook hier dienen trends en ontwikkelingen te worden meegenomen.

Tot slot is er de wens een overzicht te hebben van de gezondheidskundige en ecologische normen en grenswaarden voor deze stof in de verschillende milieucompartimenten, evenals van de onderbouwing van die waarden.

Hoewel fluoriden vooral een probleem vormen vanwege verspreiding en aanwezigheid in de lucht en depositie naar vegetatie, zal in dit rapport ook aandacht worden besteed aan fluoriden in oppervlaktewater, bodem en grondwater.

1.2 Leeswijzer

Dit rapport is als volgt opgebouwd.

In hoofdstuk 2 worden het doel en de vraagstelling van het onderzoek beschreven en toegelicht. Ook staat in dit hoofdstuk een kort overzicht van de onderzoeksaanpak.

Hoofdstuk 3 bevat algemene informatie over fluoriden. Zaken als de verschillende soorten fluoridenverbindingen, eigenschappen, voorkomen in het milieu, toepassingen en ontstaan in industriële processen en de effecten op het milieu en gezondheid worden toegelicht. Daarnaast staat in dit hoofdstuk een overzicht van de verschillende normen en grenswaarden voor fluoriden in lucht en water en de onderbouwing daarvan. Tot slot is er aandacht voor de status van en het beleid rond fluoriden als prioritaire stof.

In hoofdstuk 4 staan de emissies van fluoriden centraal. Het toont een overzicht van de verschillende bronnen van fluoriden en hun bijdragen aan de totale jaarlijkse emissies naar lucht en water tussen 1985 en nu. Daarna wordt dieper ingegaan op de emissies van de doelgroep Industrie, de verschillende daartoe behorende bedrijfstakken en de grootste fluoriden emitterende bedrijven. Relevante ontwikkelingen en de gevolgen daarvan voor de toekomst worden kort belicht. In dit hoofdstuk is ook aandacht voor wettelijke regelingen en richtlijnen voor emissienormen in het kader van de milieuvergunningen en de praktische invulling daarvan. Naast het doelgroepenbeleid vormen de milieuvergunningen een belangrijk middel om, indien dat nodig zou blijken te zijn, de emissies van fluoriden te reguleren. Ten slotte komen in dit hoofdstuk internationale afspraken, verdragen en verordeningen met betrekking tot registratie en monitoring aan bod.

De concentraties fluoriden in de buitenlucht en de hieraan gerelateerde depositie en gehalten in gras worden besproken in hoofdstuk 5. In een overzicht staat het verloop weergegeven van de concentraties en depositie gedurende de afgelopen jaren in zowel onbelaste als belaste gebieden (rondom grote industriële bronnen). Ook is met een verspreidingsmodel de bijdrage van de emissies uit enkele grote bedrijven op de leefomgeving berekend, om na te gaan of er lokaal overschrijdingen van grenswaarden zijn te verwachten. Naast gehalten in lucht zijn in hoofdstuk 5 data van fluoridenconcentraties in regen- en oppervlaktewater en in gras (depositie) gegeven.

In hoofdstuk 6 staan de conclusies van dit onderzoek. Daarbij ligt de nadruk op de belangrijkste aspecten van de vraagstelling: wat is de stand van zaken ten aanzien van de emissies van fluoriden en het vóórkomen van fluoriden in het milieu, en zijn de beoogde emissiereducties bereikt?

2 Doel, vraagstelling en werkwijze

2.1 Doel en vraagstelling

Het ministerie van VROM heeft aan het RIVM gevraagd een inventarisatie te maken waarin de verschillende hierboven genoemde aspecten systematisch tegen het licht worden gehouden. De inventarisatie dient ter onderbouwing van een mogelijke herziening van het emissiebeleid voor fluoriden.

In de inventarisatie moeten de volgende zaken aan de orde komen:

- De stand van zaken, de emissietrends gedurende de afgelopen jaren en de verwachtingen voor de toekomst ten aanzien van de fluoridenemissies uit de industrie en andere bronnen. Daarbij is het gewenst de belangrijkste emittenten apart onder de loep nemen, waarbij ook wordt ingegaan op de industriële processen en de milieuvergunning van die bedrijven. Het gaat om emissies naar zowel de lucht als het water.
- Het berekenen van de relatieve bijdrage van verschillende industriële fluoridenemissies. Hierbij dienen ook de ontwikkelingen in de afgelopen jaren en in de toekomst te worden meegenomen.
- Het berekenen van de bijdrage van industriële fluoridenemissies aan de concentraties in de lucht op leefniveau, zowel landelijk gemiddeld als lokaal, in de directe omgeving van grote bronnen. In het laatste geval gaat het vooral om ruimtelijke piekconcentraties. Zo nodig wordt hierbij ook de bijdrage van buitenlandse bronnen verdisconteerd.
- Een overzicht van wettelijke normen en relevante gezondheidskundige en ecologische grenswaarden voor deze stof in de verschillende milieucompartimenten. Ook de onderbouwing en gezondheidskundige en ecologische betekenis van deze normen en grenswaarden dienen te worden meegenomen.
- Een overzicht van de regelgeving ten aanzien van emissies naar lucht en water in de NeR, de Wvo, de IPPC- en daarmee samenhangende BREF-documenten, en in milieuvergunningen van relevante bedrijven. Daarbij zal ook aandacht worden besteed aan de relatie tussen beschikbare technieken en milieukwaliteitsnormen.
- Een overzicht van mogelijke veranderingen, zoals Europese regelgeving, economische en technologische ontwikkelingen, en de gevolgen daarvan voor de fluoridenemissies in Nederland.
- Aanbevelingen voor een eventuele herziening van het beleid voor fluoriden met daarbij aandacht voor de te volgen strategie (tijdelijk een hoger milieurisico accepteren, met daaraan gekoppeld in de vergunning reductiedoelstellingen, of een economische afweging opnemen in de vorm van BAT/BEP verplichtingen).

2.2 Werkwijze

Voor dit onderzoek is een aantal documenten bestudeerd, namelijk:

- Beleidsdocumenten als het Nationaal Milieu Beleidsplan en daaraan gerelateerde stukken, de voortgangsrapportage milieubeleid Nederland, intentieverklaringen van verschillende bedrijfstakken, et cetera.
- Jaarrapportages van het doelgroepbeleid Milieu en Industrie en die van de afzonderlijke bedrijfstakken over de periode 2000 tot en met 2007.
- Milieujaarverslagen van een aantal bedrijven, dat fluoriden emitteert.

- Diverse wetenschappelijke rapporten over fluoriden, in het bijzonder het Basisdocument Fluoriden. Dit rapport, opgesteld in 1988, geeft een overzicht van de eigenschappen van fluoriden, emissies uit verschillende bronnen, ontstaan, verspreiding en aanwezigheid in het milieu en de effecten op het milieu en de gezondheid.
- Een recent rapport van Tauw over de emissies en concentraties in het Eemshavengebied (Hoekstra et al., 2009). Tauw heeft, samen met Plant Research International en Royal Haskoning, in opdracht van de provincie Groningen een onderzoek gedaan met als doel inzicht te krijgen in de emissies en concentraties aan fluoriden in het Eemshavengebied in verband met de (industriële) ontwikkelingen in dat gebied. In dit rapport zijn ook landelijke gegevens van fluoridenemissies en -concentraties vermeld.
- Rapportages van verspreidingsberekeningen uitgevoerd door een aantal provincies.
- Wet- en regelgeving op het gebied van fluoriden in lucht en water, zowel Nederlandse als Europese.
- Documenten over emissie-eisen, zoals de Nederlandse emissie Richtlijnen (NeR), de Wet verontreiniging oppervlaktewateren (Wvo) en een aantal BREF's (referentiedocumenten waarin voor een bepaalde bedrijfstak de Beste Beschikbare Technieken worden beschreven om het milieu zo min mogelijk te belasten) voor IPPC-plichtige bedrijfstakken.
- Internationale verdragen, verordeningen en richtlijnen.

Verder is informatie verzameld via diverse websites:

- www.emissieregistratie.nl
- www.fo-industrie.nl
- www.milieuennatuurcompendium.nl
- <http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/ippc/index.htm>
- <http://eper.ec.europa.eu/eper/>
- www.unece.org/env/lrtap
- www.emep.int
- www.ospar.org
- www.infomil.nl
- www.rivm.nl/rvs/stoffen/prio/totale_prior_stoffenlijst.jsp
- www.wetten.nl
- www.helpdeskwater.nl
- www.waterstat.nl

Meetgegevens van fluoridenconcentraties in de buitenlucht dan wel de immissielastwaarde (een indirecte maat voor de concentratie in de lucht) zijn gehaald uit de jaarrapporten van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit over de periode 1990 tot en met 2007. In deze jaarrapporten staan ook data van enkele andere meetnetten, namelijk dat van DCMR (Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond) en de provincie Zeeland. Verder zijn meetgegevens betrokken van de provincies Limburg en Groningen en van de overheid in Vlaanderen, die alle een aantal lokale meetstations beheren. Tot slot zijn gegevens gebruikt van een kortdurende meetcampagne uit 2001 in de omgeving van een fluoriden emitterend bedrijf.

Naast concentraties in lucht zijn ook data verzameld van de fluoridenconcentraties in regenwater (uit het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit) en van fluoridengehalten in gras (data van DCMR en de provincie Groningen). Gehalten in regenwater en gras zijn nauw gerelateerd aan het vóórkomen van fluoriden in de lucht, maar niet een-op-een vertaalbaar naar de concentratie in de lucht.

Ter aanvulling op de gemeten concentraties zijn er verspreidingsberekeningen gedaan om fluoridenconcentraties rondom een aantal belangrijke industriële fluoride bronnen te bepalen. De berekeningen zijn gedaan met het Nieuw Nationaal Model. Gegevens over emissies en andere parameters voor de berekeningen zijn opgevraagd bij de vergunningverleners of gehaald uit de milieujaarverslagen van de geselecteerde bedrijven. In sommige gevallen is gebruikgemaakt van berekeningen die door vergunningverleners zijn verricht.

Meetgegevens van fluoridenconcentraties in rijksoppervlaktewateren zijn betrokken van de database WaterStat van het ministerie van Verkeer en Waterstaat.

3 Fluoriden: eigenschappen, effecten en normen

3.1 Eigenschappen en aanwezigheid vóórkomen in het milieu

Fluoriden is de verzamelnaam voor gasvormige en stofgebonden fluor bevattende anorganische verbindingen, zoals waterstoffluoride, natriumfluoride, zwavelhexafluoride, siliciumtetrafluoride en ijzerfluorsilicaat.

Waterstoffluoride is bij kamertemperatuur een kleurloze vloeistof of gas. Het kookpunt is 19,5 °C met een bijtende geur. Het is gemakkelijk oplosbaar in water en is in vloeibare vorm een van de bekendste sterke zuren. Ook is HF een sterk wateronttrekkend middel en staat het bekend om zijn etsende werking.

Alkalifluoriden, zoals natriumfluoride, kaliumfluoride en aluminiumfluoride, hebben een hoog smelt- en kookpunt en zijn goed oplosbaar in water. Siliciumtetrafluoride is een kleurloos en giftig gas met een bijtende geur, dat heftig reageert met water. Fluorsilicaten (bijvoorbeeld koper- en ijzerfluorsilicaat) zijn over het algemeen oplosbaar in water.

De meeste normen en grenswaarden voor fluoriden zijn gebaseerd op waterstoffluoride en, in water en bodem, het fluoride-ion. Dit zijn de meest voorkomende vormen van fluoriden in lucht respectievelijk water en bodem. Omdat de verschillende anorganische fluoriden uiteenlopende eigenschappen hebben en de samenstelling van fluoriden in lucht, water en bodem niet altijd goed bekend is, is het lastig een volledig beeld te verkrijgen op het niveau van ‘individuele fluoridenverbindingen’. Om die reden worden de anorganische fluorverbindingen als één groep behandeld.

Behalve uraniumhexafluoride (UF₆) worden in Nederland geen anorganische fluoriden geproduceerd als verkoopbaar product. Er worden wel organische fluorverbindingen vervaardigd (Teflon en andere fluorhoudende kunststoffen; koelmiddelen) en daarbij wordt als tussenproduct HF geproduceerd. Anorganische fluorverbindingen komen van nature voor in grond, klei, steenkool en diverse ertsen, waaronder fosfaaterts en ijzererts. Dit betreft vooral fluorhoudende mineralen als vloeispaat, kryoliet en fluorapatiet. Het fluorgehalte in ijzererts wordt geschat op 0,023% en dat in fosfaaterts op 3,8%. In steenkool varieert het gehalte van 80 tot 300 mg F/kg. Bij bewerking van deze materialen worden de fluorverbindingen omgezet in HF en andere gasvormige en stofgebonden anorganische fluoriden, wat leidt tot emissies naar de lucht, water en productieafval. In Nederland wordt op grote schaal fosfaaterts gebruikt voor de productie van fosfor, fosforzuur en kunstmest. IJzererts wordt gebruikt voor de vervaardiging van ijzer en staal. Klei en mineralen worden toegepast bij de productie van steen en andere keramische materialen en bij de productie van glas, glasvezels, glas- en steenwol. In de glasindustrie worden ook hoogovenslakken (afval uit de ijzer- en staalfabricage; dit afval bevat ook fluoride) gebruikt als grondstof. Verder worden anorganische fluorverbindingen toegepast in de aluminiumproductie en als vloeimiddel in de staal- en glasvezelindustrie. Bij al deze processen komen fluoriden vrij. Meer informatie over deze emissies en de herkomst ervan is te vinden in hoofdstuk 4 van dit rapport.

3.2 Effecten op het milieu

Fluoriden zijn schadelijk voor bepaalde dieren en planten. Gezondheidsschade aan landbouwhuisdieren ontstaat door consumptie van met fluoriden verontreinigde voedergewassen (gras, kuilvoer).

Blootstelling aan te hoge hoeveelheden fluoriden leidt tot vermagering, vermindering van melkafgifte

en van vleesproductie, tot aantasting van het skelet. Rundvee, en dan vooral jong rundvee, is zeer gevoelig voor te hoge fluoridengehalten. Om die reden krijgt vee in gebieden met een relatief hoge belasting antifuoride korrels toegediend om de accumulatie van fluor in het gebit en het skelet tegen te gaan.

Op basis van de beschreven effecten is door de Gezondheidsraad (1990) een Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR) in het veevoeder vastgesteld van 30 mg F per kg drooggewicht (voor jong rundvee 25 mg F per kg drooggewicht). Het fluoride in voer is grotendeels afkomstig uit de atmosfeer, via depositie. Fluoriden hebben een relatief hoge depositiesnelheid. Gebruikmakend van deze depositiesnelheid en het fluoridengehalte in veevoeder (gras) is een MTR¹ voor fluoriden in de lucht afgeleid, zowel voor de daggemiddelde als voor de jaargemiddelde concentratie (zie paragraaf 3.4.1). Dit MTR is gericht op het voorkómen van pathologische effecten, afwijkend gedrag en vermindering van agrarische waarde, zoals door vermagering en reductie melkafgifte. Behalve rundvee zijn ook schapen tot op zekere hoogte gevoelig voor fluoridenvergiftiging, te meer daar deze in vergelijking met rundvee 's winters meer buiten staan en dan het fluoridengehalte in gras hoger is dan in de zomer. Het voor vee afgeleide MTR is in het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988) ook van toepassing verklaard op wilde fauna, met name herten en reeën. Een dergelijke benadering, gericht op het voorkómen van gezondheidsschade op individueel niveau, is ongebruikelijk. Thans wordt de ecotoxicologische MTR bepaald als het 95%-beschermingsniveau, waarbij uitsluitend wordt gekeken naar parameters die van belang zijn in relatie tot het voortbestaan van de soort, namelijk sterfte, groei en reproductie. Indien pathologische effecten (zoals waargenomen bij vee) als ecotoxicologisch irrelevant worden aangemerkt en een vergelijkbare gevoeligheid voor fluoride wordt verondersteld, ligt het MTR voor wilde fauna naar schatting 25-30% hoger dan dat voor vee (zie Tabel 5.2 van het Basisdocument Fluoriden). Dat betekent dat het MTR voor vee ook voldoende bescherming biedt voor wilde fauna.

Naast dieren ondervinden ook planten schade als gevolg van blootstelling aan fluoriden door depositie uit de lucht; er is namelijk sprake van bladschade aan landbouwgewassen en siergewassen en (ecologische) effecten op wilde flora.

Voor planten is een daggemiddelde MTR-waarde afgeleid, op basis van begassingsexperimenten met cultuurgewassen (Slooff et al., 1988). Dit MTR is ongeveer drie maal zo hoog als dat voor dieren. Het MTR voor fauna wordt echter niet geacht bescherming te geven aan zeer gevoelige soorten planten. Van der Eerden en Van Dijk (1993) hebben door aanvullende berekeningen met dezelfde dataset uit de genoemde begassingsexperimenten aangetoond, dat het afgeleide MTR overeenkomt met een 80% beschermingsniveau, met als effectcriterium het optreden van (zichtbare) bladschade. Zij hebben ook onderscheid gemaakt in de gevoeligheid van de verschillende groepen planten. Het meest gevoelig zijn de monocotyle siergewassen (onder meer de gladiool, tulp en fresia) en landbouwgewassen. Natuurlijke vegetaties zijn ongeveer twee- tot driemaal ongevoeliger. Vanuit ecologisch perspectief is de laatste groep van belang. Tevens geldt voor deze groep een ander beschermingsniveau, namelijk een 95%-beschermingsniveau met als effectcriteria sterfte, reproductie en groei. Gegevens ontbreken om dit niveau af te leiden. Op basis van expert judgement wordt verondersteld dat dit niveau hoger ligt dan het afgeleide MTR voor planten.

Het MTR voor lucht is overigens niet alleen bedoeld om dieren en het milieu te beschermen, maar ook om economische schade aan vee en landbouwproducten te voorkomen.

Er is een beperkt aantal studies uitgevoerd naar effecten van (opgeloste) fluoriden in water op aquatische organismen. Op grond van resultaten van toetsen met het goed oplosbare natriumfluoride zijn advieswaarden afgeleid voor de maximaal aanvaardbare concentratie van 1,5 mg l⁻¹ (ofwel 1500 µg l⁻¹) in zoetwater en 5 mg l⁻¹ (5000 µg l⁻¹) in zeewater (Slooff et al., 1988).

¹ Zie voor een toelichting op de status van de MTR-waarde paragraaf 3.4.1.

3.3 Effecten op de gezondheid

De effecten van fluoriden op de mens zijn divers. Bij blootstelling aan gasvormig waterstoffluoride (HF) is de irriterende (etsende) werking op de luchtwegen het kritische effect. Aangezien HF chemisch reactief is, is hierbij alleen de acute blootstelling relevant. Voor de irriterende werking van HF op de luchtwegen heeft de WHO in 1994 een 'reference level' (beschermende waarde) van $600 \mu\text{g m}^{-3}$ voor een blootstelling van 1 uur afgeleid.

Bij langdurige blootstelling aan fluoriden via de lucht worden systemische effecten belangrijk, met als kritisch effect tand- en botfluorose. Geïnhaleerd gasvormig HF wordt bijna volledig geabsorbeerd in de bovenste luchtwegen. Ook stofgebonden fluoriden kunnen, mits oplosbaar en geabsorbeerd aan fijne (inhalatoire) deeltjes, in de luchtwegen komen en als opgelost fluoride hun weg vervolgen. Het fluoride circuleert vervolgens als fluoride-ion (F^-), geassocieerd aan eiwitten en vetten in het lichaam. Het gedrag van F^- na absorptie in het lichaam is onafhankelijk van de route waarmee het fluoride het lichaam is binnengekomen.

Voor langdurige (lees: levenslange) inhalatoire blootstelling aan fluoride heeft het RIVM – ter voorkoming van fluorose – een humaan MTR afgeleid van $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$. Deze waarde is gebaseerd op resultaten van twee studies (EU, 1999), een 90-dagen inhalatiestudie in de rat (Placke en Griffin, 1991) en een epidemiologische inhalatoire studie bij werknemers van een aluminiumsmelterij met een blootstellingsduur van 10 jaar (Chan-Yeung et al., 1983). Voor de afleiding van het humane MTR heeft het RIVM de voorkeur gegeven aan de epidemiologische studie, allereerst vanwege het feit dat er aanwijzingen zijn dat fluorose in de mens een gevoeliger parameter is dan in ratten (CEPA, 1993). Voorts volgde uit de rattenstudie een relatief grote dosisafstand in de rattenstudie tussen de NOAEL (No Observed Adverse Effect Level; de geen-effect dosering) en de LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level; de laagste effectdosering). Daardoor is de NOAEL een relatief slechte maat voor de drempel in de toxische werking van het fluoride-ion. Ook het feit dat bij de LOAEL ernstige effecten optraden (waaronder sterfte, veranderingen in lichaamsgewichten en orgaangewichten) maakt de rattenstudie minder geschikt. De keuze voor de epidemiologische studie wordt overigens onderschreven door de CSTEE (2000). Uit de epidemiologische studie met werknemers werd voor fluorose een NOAEL van $480 \mu\text{g m}^{-3}$ (bij een blootstellingsduur van 10 jaar, 40 uur per week) vastgesteld. Correctie voor blootstelling naar levenslang en toepassing van een factor 10 om te extrapoleren naar de algemene bevolking, resulteren in een waarde van $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ als MTR voor levenslange, inhalatoire blootstelling.

Aangezien het optreden van fluorose onafhankelijk is van de route waarmee fluoride wordt opgenomen, is het van belang deze inhalatoire MTR te vergelijken met de bestaande TDI (Toelaatbare Dagelijkse Inname), een norm voor levenslange blootstelling aan fluoriden via alle mogelijke routes, dus niet alleen via inademing, maar ook via de voeding. Inname van fluoride via de lucht bij een concentratie van $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (het MTR voor inhalatoire blootstelling) zou resulteren in een opname van $32 \mu\text{g}$ per dag. Voor een volwassene van 70 kg komt dit overeen met een inname van ongeveer $0,5 \mu\text{g}$ per kg lichaamsgewicht per dag. De bestaande TDI voor fluoride bedraagt $70 \mu\text{g}$ per kg lichaamsgewicht per dag (Vermeire et al., 1991). De fluoridebelasting voor de algemene bevolking wordt vooral bepaald door inname via de voeding. De normale belasting (achtergrondblootstelling) uit voeding, drinkwater en tandpasta werd in 1991 geschat op 2 tot 6 mg per dag, ofwel 2000 tot 6000 μg per dag. De blootstelling via de lucht is daarbij verwaarloosbaar, zelfs als men levenslang aan het humane MTR zou worden blootgesteld. Hieruit kan worden geconcludeerd dat het inhalatoire MTR geen verhoogd risico op fluorose bij de mens met zich mee zal brengen.

Uit een groot aantal studies is gebleken dat via het drinkwater ingenomen fluoride een preventieve werking heeft op het voorkomen van tandbederf, vooral bij kinderen. Een concentratie van 1 mg l^{-1}

opgelost fluoride wordt daarbij als optimaal beschouwd. Te hoge concentraties fluoriden in water kunnen echter leiden tot tandfluorose en, indirect, fluorose van het skelet. Om zulke effecten te voorkomen, zou de concentratie niet hoger mogen zijn dan 1,5 tot 2 mg l⁻¹. Op grond hiervan is voor de mens een maximaal toelaatbaar risiconiveau bepaald van 1 tot 1,5 mg l⁻¹ (Slooff et al., 1988).

3.4 Normen en grenswaarden

Voor fluoride (als F) zijn zowel gezondheidkundige normen als milieu kwaliteitsnormen voor lucht en water beschikbaar. De normen hebben geen van allen een wettelijke status, maar worden in het milieubeleid gebruikt als richtwaarden ter bescherming voor het milieu en de mens.

Uitgebreide informatie over de achtergronden en doelen van diverse soorten milieukwaliteitsnormen en de totstandkoming ervan is te vinden op de RIVM website (www.rivm.nl/rvs/normen) en in een brochure van VROM (Brochure [Inter]nationale Normen Stoffen op www.vrom.nl).

3.4.1 Compartiment lucht

Er zijn in het verleden milieukwaliteitsnormen voor fluoriden afgeleid ten behoeve van de prioritare stoffen (VROM, 2001). Naast deze waarden zijn er gezondheidkundige advieswaarden beschikbaar en wettelijke grenswaarden voor de werknemer (Pieters et al., 2001; SER, 2009). De milieukwaliteitsnormen voor fluoriden (MTR en streefwaarde) worden wel genoemd in het ‘Groene Boekje’, maar zijn (nog) niet officieel vastgesteld door de Stuurgroep Stoffen in het kader van de (Inter)nationale Normen Stoffen (INS). De waarden staan daarom niet als zodanig vermeld op www.stoffen-risico.nl. Wel worden deze MTR en streefwaarde gebruikt als richtwaarden voor de toetsing van het beleid.

Tabel 3 Overzicht van normen voor fluoriden in lucht

Type norm	Geldend voor	Waarde (µg m ⁻³)
Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR)	Natuur	0,05 ¹⁾ 0,3 ²⁾
Streefwaarde (SW)	Natuur	0,0005 ¹⁾
Gezondheidkundige norm chronisch	Algemene bevolking	1,6 ¹⁾
Gezondheidkundige norm acuut	Algemene bevolking	600 ³⁾
Wettelijke grenswaarde (TGG-15 min)	Werknemers	2000 ⁴⁾

1) Jaargemiddelde waarde (ter bescherming tegen chronische effecten)

2) Daggemiddelde waarde

3) Maximum uurgemiddelde waarde (ter bescherming tegen acute effecten)

4) Plafondwaarde voor 15-minuuts gemiddelde concentratie

Zoals is toegelicht in paragraaf 3.2, zijn de milieukwaliteitsnormen gebaseerd op effecten op vee (blootstelling via de consumptie van door depositie verontreinigde voedergewassen) en flora (blootstelling via lucht). De normen zijn ook bedoeld om economische schade aan vee en landbouwproducten te voorkomen. Er is een MTR voor de jaargemiddelde concentratie en ook één voor de daggemiddelde concentratie. Deze bedragen 0,05 µg m⁻³ respectievelijk 0,3 µg m⁻³ (VROM, 1999; NeR, 2003). Het MTR is gedefinieerd als de concentratie waaronder geen noemenswaardige

effecten op het milieu zijn te verwachten. Het daggemiddelde MTR is vooral ingevoerd omdat in het winterseizoen gemiddelde hogere concentraties in de lucht aanwezig zijn.

De MTR-waarden zijn voor het eerst afgeleid in het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988). Destijds is ook een specifiek MTR berekend (een daggemiddelde van $0,8 \mu\text{g m}^{-3}$, overeenkomend met $0,13 \mu\text{g m}^{-3}$ als jaargemiddelde) voor de bescherming van cultuurgewassen, wilde flora en wilde fauna, zoals herten en reeën. In 1990 heeft de Gezondheidsraad (1990) voorgesteld om voor zeer gevoelige plantensoorten een veiligheidsfactor toe te passen op deze waarde, leidend tot een waarde van $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ als daggemiddelde. Dit voorstel is niet door VROM overgenomen, omdat de bestaande MTR-waarden waren gebaseerd op effecten van HF, de meest toxische fluorverbinding, en omdat de noodzaak voor de veiligheidsfactor discutabel werd gevonden en het risico op onvolledige bescherming van zeer gevoelige plantensoorten acceptabel werd geacht. Daarnaast hebben Van der Eerden en Van Dijk (1993) in opdracht van VROM opnieuw een grenswaarde ter bescherming van planten afgeleid. Zij kwamen tot een waarde van $0,26 \mu\text{g m}^{-3}$ als daggemiddelde voor het 95%-beschermingsniveau van planten (dat wil zeggen dat met deze norm 95% of meer van alle plantensoorten worden beschermd). Deze waarde komt vrijwel overeen met het bestaande daggemiddelde MTR van $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ en vormde daarom geen aanleiding om deze MTR te veranderen.

De MTR-waarden, vermeld in Tabel 3, zijn dus ongewijzigd gebleven en in de beleidsnotitie Emissiereductiedoelstellingen Prioritaire Stoffen (VROM, 2001) opgenomen. Ook in een ad-hoc-RIVM-advies over blootstelling aan fluoriden werd dit $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ gehandhaafd (Pieters et al., 2001).

In het milieubeleid wordt ook de streefwaarde (SW) gehanteerd. De streefwaarde wordt beschouwd als het natuurlijke achtergrondniveau dat bereikt zou kunnen worden als er geen belasting is als gevolg van antropogene activiteiten. Voor fluoriden bedraagt de streefwaarde $0,0005 \mu\text{g m}^{-3}$ (jaargemiddelde concentratie).

Voor de bescherming van de mens door levenslange blootstelling via inademing is door het RIVM een gezondheidskundige norm afgeleid, het humane MTR (Pieters et al., RIVM, 2001). Deze bedraagt $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ als jaargemiddelde concentratie. Daarnaast bestaat er een door de WHO afgeleide 'reference level' (beschermende waarde) van $600 \mu\text{g m}^{-3}$ voor een blootstelling van 1 uur. Deze norm dient ter bescherming van de mens bij acute blootstelling aan HF. In paragraaf 3.3 zijn beide normen nader toegelicht.

Voor de blootstelling van werknemers bestaat er in het per 1-1-2007 ingevoerde nieuw grenswaardenstelsel een adviesgrenswaarde voor de tijdgewogen gemiddelde concentratie aan anorganische oplosbare fluoriden (als F) voor een periode van 15 minuten (TGG-15 min). Deze is vastgesteld op 2mg m^{-3} ofwel $2000 \mu\text{g m}^{-3}$ (SZW, 2008).

Voor waterstoffluoride is ook een EU Risk Assessment Report (RAR) gemaakt (EU-RAR, 2001). De hierin afgeleide norm is een jaargemiddelde PNECplant-air (predicted no effect concentration) van $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$. In de EU-RAR wordt echter aangegeven dat deze norm mogelijk onvoldoende bescherming geeft aan wilde fauna. Met het huidige Nederlandse MTR van $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ zou wilde fauna wel beschermd zijn. Omdat de waarde van de norm uit de RAR geen volledig beschermingsniveau biedt, is er (nog) geen directe aanleiding de huidige nationale norm te veranderen. Het is echter mogelijk dat er na 1988 aanvullende data voor wilde fauna beschikbaar zijn gekomen die gebruikt kunnen worden voor de onderbouwing van een nieuwe norm. Een eventuele nieuwe norm wordt dan in elk geval niet hoger dan de PNECplant-air van $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$, dus maximaal vier keer hoger dan de huidige norm. Afhankelijk van de gegevens die voor de wilde fauna gevonden zullen worden, is een voorstel tot verlaging van de huidige norm overigens ook niet uitgesloten.

Op dit moment wordt er binnen het RIVM gewerkt aan een rapport waarin per stof de verschillende luchtkwaliteitsnormen worden beschreven en toegelicht (De Jong (et al.(?)), in voorbereiding). Tevens zal in dit rapport een advies worden gegeven over door de Stuurgroep Stoffen vast te stellen milieukwaliteitsnormen. In het betreffende rapport zal ten aanzien van fluoriden worden geadviseerd om het jaargemiddelde MTR van $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ officieel vast te stellen, en na te gaan of er sinds 1988 aanvullende gegevens beschikbaar zijn, die aanleiding zouden kunnen vormen om het MTR te herzien.

In het huidige kader van beoordelingssystematiek is er (nog) geen methodiek voor het bepalen van het MTR van daggemiddelden. Bij het eventueel afleiden van een nieuwe norm is het voorstel om hiervoor 1-dags blootstellinggegevens te gebruiken. In dit geval zal de norm, gebaseerd op plantgegevens uit de RAR, maximaal een factor 3,3 hoger worden ($1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ ten opzichte van de huidige daggemiddelde norm van $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$). Echter, met nieuwe gegevens voor wilde fauna erbij, kan de waarde van de nieuw afgeleide norm ook lager uitvallen dan de huidige norm.

3.4.2 Compartiment water

De voor het compartiment water beschikbare normen voor fluoride staan in Tabel 4.

Voor de totaalconcentratie van fluoride (F-) in water is het MTR vastgesteld op $1500 \mu\text{g l}^{-1}$ (is voor fluoride gelijk aan de opgeloste concentratie). Dit MTR is gebaseerd op de advieswaarden voor aanvaardbare concentraties ter bescherming van zowel aquatische organismen als de mens, zoals vermeld in de voorafgaande paragrafen. Het MTR wordt opgenomen in het Besluit Kwaliteitseisen en monitoring Water (VROM, 2008) en is daarmee een wettelijk geldende waarde.

In de Europese Kaderrichtlijn Water is de stofgroep fluoriden niet opgenomen in de lijst van prioritaire stoffen. Er is dan ook geen Europese norm voor fluoriden in oppervlaktewater.

Voor grondwater geldt een streefwaarde van $500 \mu\text{g l}^{-1}$. In marien beïnvloede gebieden (zout en brak water) komen van nature hogere concentraties voor, namelijk 1000 tot $1500 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tabel 4 Overzicht van normen voor fluoriden in oppervlakte- en grondwater

Type norm	Geldend voor	Waarde ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR)	Oppervlaktewater	1500
Streefwaarde (SW)	Grondwater	500

Er bestaat ook een norm voor fluoriden in drinkwater. Deze bedraagt $1,1 \text{ mg l}^{-1}$ ofwel $1100 \mu\text{g l}^{-1}$ (Staatsblad, 2001). In 2010 wordt de norm bijgesteld naar $1,0 \text{ mg l}^{-1}$.

De drinkwaternorm is indirect van belang voor het beleid rond het toestaan van emissies naar het milieu, omdat drinkwater wordt gewonnen uit zowel grond- als oppervlaktewater. De norm voor fluoriden in drinkwater wordt echter in Nederland nooit overschreden.

3.5 Fluoriden en het Prioritaire Stoffen beleid

De meeste stoffen die op de Nederlandse prioritaire stoffenlijst staan, zijn daartoe geselecteerd omdat ze vanwege hun gevaarseigenschappen, emissies en/of mate van voorkomen in het milieu een meer dan verwaarloosbaar risico voor mens en milieu kunnen veroorzaken, nu of in het nabije verleden. Blootstelling van mensen aan prioritaire stoffen kan jaarlijks tot enkele duizenden voortijdige

sterftegevallen en verlies van gezonde levensjaren leiden (bijvoorbeeld blootstelling aan fijn stof en asbest).

In de notitie Emissiereductiedoelstellingen (VROM, 2001) zijn doelstellingen genoemd voor vijftig prioritaire stoffen voor alle compartimenten (lucht, bodem en oppervlaktewater). Naast deze lijst met prioritaire stoffen die in 2001 opgesteld is, is door de ministeries VROM en VWS in 2004 een lijst met 162 aanvullende prioritaire stoffen gemaakt; het betreft stoffen die op internationale lijsten staan en op basis van hun stoffeigenschappen eveneens reden tot zeer ernstige zorg zijn. De oude lijst van vijftig prioritaire stoffen en de hierboven genoemde aanvullende stoffenlijst zijn samengevoegd tot een nieuwe Nederlandse prioritaire stoffenlijst. Tevens zijn er enkele nieuwe stoffen toegevoegd waarvoor internationale afspraken zijn gemaakt, die door Nederland moeten worden geïmplementeerd. Uit de voortgangsrapportage prioritaire stoffen (VROM, 2006) blijkt dat voor een aanzienlijk aantal prioritaire stoffen het noodzakelijk blijkt om de emissies verder te reduceren, omdat de milieukwaliteit van deze stoffen nog niet aan de nationale en internationale doelstellingen voldoet. Voor een groot deel van de prioritaire stoffen ligt de concentratie tussen het maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR) en de streefwaarde (SW). Voor een ander deel van de stoffen is niet bekend of er milieukwaliteitsnormen worden overschreden. Dit komt doordat er onvoldoende kwantitatieve gegevens zijn over de milieukwaliteit. Dit betreft vooral stoffen die recent aan de Nederlandse prioritaire stoffenlijst zijn toegevoegd en waarvoor geen monitoring plaatsvindt. In de lijst van prioritaire stoffen komt een viertal verschillende categorieën voor. Tabel 5 geeft hiervan een overzicht.

Tabel 5 Omschrijving vier categorieën Nederlandse prioritaire stoffenlijst

Categorie	Omschrijving
A	<i>Concentratie in één van de milieucompartimenten ligt landelijk of regionaal gezien boven het MTR of er is anderszins sprake van een groot milieuprobleem.</i>
B	<i>Concentratie in één of meer milieucompartimenten ligt landelijk of regionaal gezien tussen MTR en SW of er is anderszins sprake van een beperkt milieuprobleem. Incidentele lokale overschrijdingen van het MTR kunnen voorkomen.</i>
C	<i>Concentratie in alle milieucompartimenten ligt landelijk gezien rond of beneden de SW of er is geen sprake van een milieuprobleem. Incidentele lokale overschrijdingen van de SW kunnen voorkomen.</i>
D	<i>Er zijn onvoldoende gegevens over de concentratie van de stof in het milieu, zodat de stof nog niet kan worden ingedeeld. De meeste stoffen in deze categorie worden in Nederland wel geproduceerd, gebruikt en/of geëmitteerd naar lucht en/of water.</i>

Bron: VROM, 2007

Een belangrijk uitgangspunt bij de inzet van landelijke beleidsinstrumenten is dat er vooral aandacht moet zijn voor prioritaire stoffen in de categorie A en in mindere mate voor stoffen in de andere categorieën. De inzet van beleidsinstrumenten mag echter niet in strijd zijn met internationale verdragen of EU-regelgeving.

De groep anorganische fluoriden valt in de categorie A van de prioritaire stoffenlijst, omdat de concentraties in de lucht in een aantal gebieden in Nederland ruim boven het jaargemiddelde MTR van

0,05 $\mu\text{g m}^{-3}$ liggen. Ook het daggemiddelde MTR (0,3 $\mu\text{g m}^{-3}$) wordt op een aantal locaties geregeld overschreden. Hierdoor kunnen in zulke gebieden nog effecten optreden bij gevoelige gewassen. In onbelaste gebieden lijken de jaargemiddelde concentratie fluoriden ongeveer rond het MTR van 0,05 $\mu\text{g m}^{-3}$ te liggen. De toetsing op het MTR wordt echter enigszins bemoeilijkt vanwege het beperkte aantal meetlocaties in onbelaste gebieden en doordat de concentraties op de meeste locaties met een indirecte methode worden bepaald. Hoofdstuk 5 gaat hier uitgebreider op in. Ook verhoogde concentraties in de directe omgeving van grote emittenten van fluoriden zullen daar worden besproken. Zoals in de paragrafen 5.4 en 5.5 wordt aangetoond, vormen fluoriden in het oppervlaktewater en de bodem geen probleem.

4 Emissies

4.1 Emissies naar de lucht

4.1.1 Bronnen en hun bijdragen

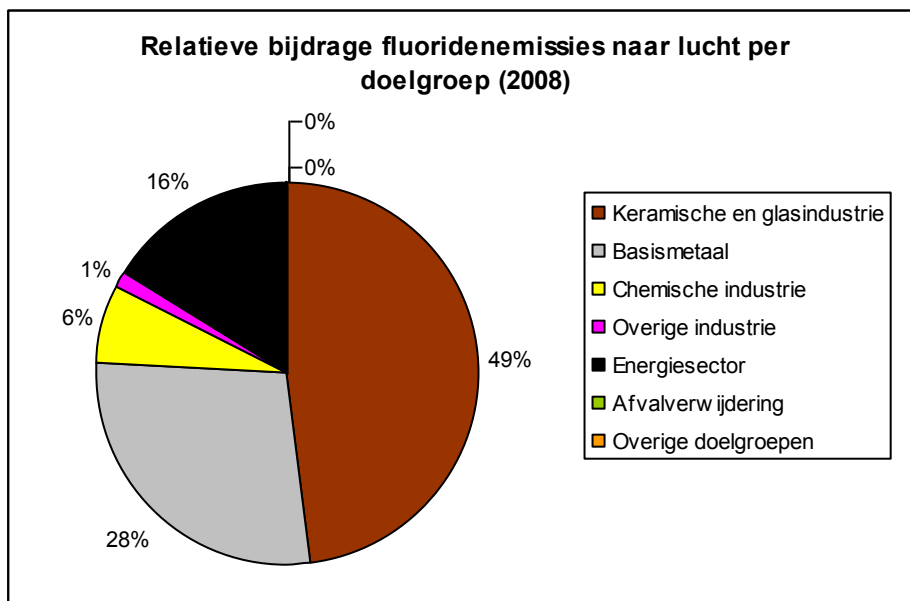
Om een zo compleet en nauwkeurig mogelijk beeld te krijgen van de fluoridenemissies, zijn gegevens verzameld uit verschillende informatiebronnen, namelijk de Emissieregistratie, de jaarverslagen van de FO-industrie, de EPER (European Pollution Emission Register)-database en het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988). Daarnaast zijn voor de belangrijkste(sub)doelgroepen aanvullende schattingen gemaakt op basis van gegevens uit milieujaarverslagen van een aantal grote bedrijven. In de meeste gevallen is gebruikgemaakt van de e-MJV's, de elektronische Milieujaarverslagen die door ongeveer 250 bedrijven op grond van het Besluit Milieuverlaglegging jaarlijks moeten worden ingevuld. Deze benadering was noodzakelijk, omdat geen van de genoemde informatiebronnen een compleet beeld geeft.

In de via internet toegankelijke Emissieregistratie zijn bijvoorbeeld geen totaalcijfers vermeld van de doelgroep Energiesector, maar alleen jaarlijkse emissies van enkele energiebedrijven in 1990 en 1995 (en deze zijn zeer waarschijnlijk veel te laag). Opvallend genoeg bevat de EPER-database wel gegevens van de fluoridenemissies van een aantal energiebedrijven, echter alleen over de jaren 2001 en 2004. Verder zijn er relevante gegevens gevonden in de milieujaarverslagen van de grote energiecentrales, voornamelijk de centrales die geheel of gedeeltelijk met steenkool worden gestookt. De fluoriden komen grotendeels vrij door verbranding van steenkool en nauwelijks uit andere brandstoffen. Door combinatie van data uit de EPER-database en uit de milieujaarverslagen zijn de emissies van de doelgroep Energiesector geschat.

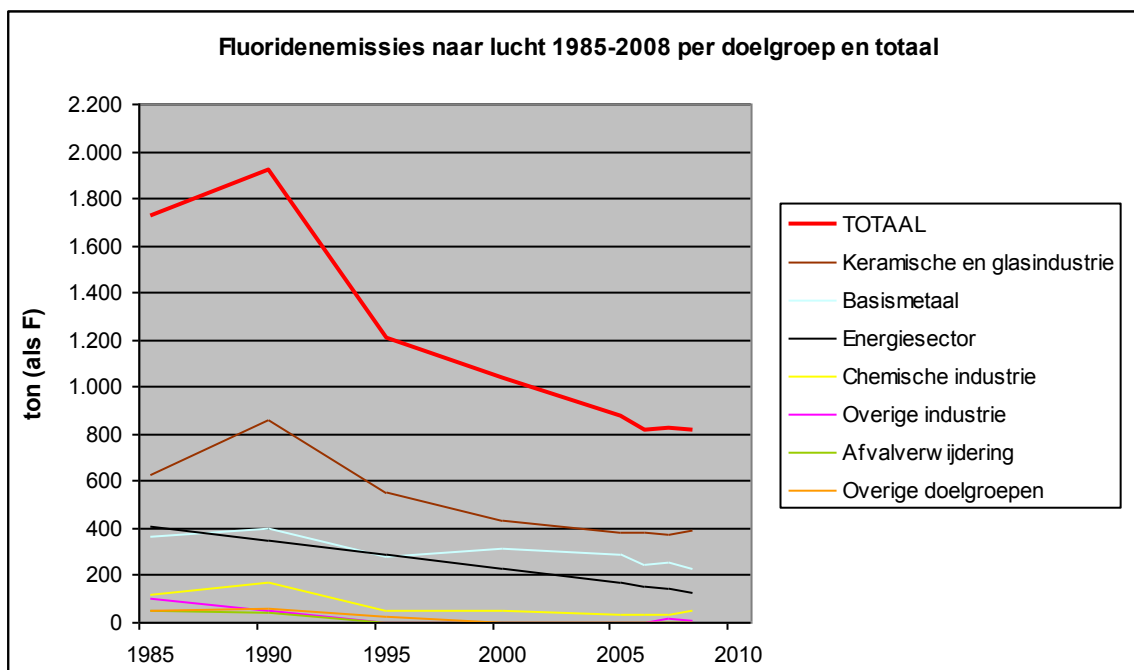
Ook voor andere doelgroepen blijken de emissiecijfers niet altijd consistent te zijn. Zo rapporteerde een glasproducerend bedrijf in 2001 in haar milieujaarverslag (overgenomen in de EPER-database) een emissie van ruim 450 ton fluoriden, terwijl in de jaren ervoor en erna de emissies tussen 600 en 1600 kg (ofwel 0,6 en 1,6 ton) lagen. De oorzaak ligt vermoedelijk in een onjuist gebruikte eenheid in 2001 (dat wil zeggen 450 ton had waarschijnlijk 450 kg moeten zijn).

In rapportages, milieujaarverslagen en ook in milieuvergunningen wordt soms onderscheid gemaakt in HF en andere (veelal stofgebonden) fluoriden, maar soms niet. Gemiddeld genomen worden fluoriden voor 70% als HF geëmitteerd (www.rivm.nl/rvs/stoffen/prio/totale_prior_stoffenlijst.jsp). Per bron of proces kan de verdeling tussen gasvormig HF en stofgebonden fluoriden echter aanzienlijk verschillen. Daarom wordt in dit rapport alleen 'totaal fluoriden' (de som van HF en anorganische fluoriden, als totaal F) als stofgroep beschouwd.

Getracht is om door consistentiecontrole en combinatie van data uit verschillende informatiebronnen een zo goed mogelijk beeld van de emissies per doelgroep te verkrijgen. Deze emissies zijn weergegeven in Figuur 1 en Figuur 2. In Figuur 1 zijn de relatieve bijdragen van de verschillende doelgroepen in 2008 weergegeven. Figuur 2 geeft een beeld van het verloop van de emissies van 1985 tot 2008. Vanwege de geconstateerde omissies en discrepanties kan worden gesteld dat de jaarlijkse fluoridenemissies zoals gepresenteerd in de figuren, met de nodige onzekerheid zijn omgeven. Niettemin is het beeld in grote lijnen wel kloppend.



Figuur 1 Relatieve bijdrage van verschillende doelgroepen aan de fluoridenemissie naar de lucht in 2008



Figuur 2 Jaarlijkse fluoridenemissies naar de lucht van verschillende doelgroepen en in totaal van 1985 tot en met 2008

Uit Figuur 1 blijkt dat de emissies van fluoriden naar de lucht voornamelijk worden veroorzaakt door de Industrie en de Energiesector. De bijdrage van de andere doelgroepen is verwaarloosbaar klein.

Over de Energiesector valt nog het volgende op te merken. Pas sinds 2008 zijn de fluoridenemissies van alle grote kolengestookte energiecentrales beschikbaar. Dit resulteert in een gezamenlijke emissie van 130 ton. Ook op www.rivm.nl/rvs/stoffen/prio/ wordt gesproken van een emissie van 133 ton in 2006 voor deze doelgroep. Het MNP (2007) heeft de fluoridenemissies van deze sector in de jaren 2001-2005 berekend en kwam uit op 30 tot 50 ton per jaar. Deze waarden lijken tegen het licht van recent gerapporteerde emissies een onderschatting te geven. De verwachting is dat door de bouw van een aantal nieuwe kolencentrales de fluoridenemissies van deze sector verder zullen stijgen. Het aandeel van de Energiesector in de totale fluoridenemissies zal daardoor toenemen.

In het overzicht van emissies ontbreekt de doelgroep Verkeer en vervoer. De meeste verkeersbronnen (het weg-, trein- en railverkeer en de luchtvaart) emitteren geen fluoriden, maar de scheepvaart – en dan vooral de zeescheepvaart – wel. Met name de zware stookolie, die als brandstof wordt gebruikt, bevat geringe hoeveelheden fluoriden: gemiddeld ongeveer 3 g F per kg brandstof (www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/).

Waarschijnlijk zijn de fluoridengehalten in de beter gezuiverde gas- en dieselolie minder hoog, maar gegevens daarover ontbreken. Het RIVM heeft in de afgelopen jaren onderzoek gedaan naar emissies van verschillende stoffen (hoewel geen fluoriden) uit zeeschepen en de gevolgen daarvan voor de gezondheid (Mooij en Mennen, 2007). Op basis van gegevens uit deze onderzoeken (onder meer emissiefactoren van diverse componenten, zoals fijn stof, zwaveldioxide, stikstofoxiden en enkele zware metalen) en data van jaarlijkse emissies van deze stoffen uit de zeescheepvaart in Nederland, kan de emissie aan fluoriden worden geschat op ongeveer 5 tot 10 ton per jaar. Recent hebben Hoekstra et al. (2009) de emissies van fluoriden uit de scheepvaart in het Eemshavengebied geschat op 45 kg per jaar. Extrapolatie van dit getal naar heel Nederland – op basis van het totaal aantal zeeschepen per jaar in de Nederlandse havens – geeft een landelijke emissie van 0,8 ton per jaar. Dat is lager dan de zojuist gegeven schatting.

Omdat de onzekerheid in al deze schattingen groot is en de bijdrage van de scheepvaart aan de totale emissie aan fluoriden beperkt is, is deze emissie niet in het overzicht opgenomen. Een bijkomende reden is dat een deel van de emissies zal plaatsvinden in de territoriale wateren buiten de kust. Daar staat tegenover dat een ander deel van de emissie geconcentreerd is in de grote havengebieden en dat daardoor mogelijk lokaal verhoogde concentraties in de lucht voorkomen. In die gebieden is echter geen sprake van grootschalige veeteelt. Omdat in de binnenvaart veelal op schonere brandstoffen wordt gevaren, wordt de fluoridenemissie als gevolg van deze sector als gering beschouwd.

In Figuur 2 is duidelijk te zien dat de fluoridenemissies sinds 1985 flink zijn gedaald. In 1985 werd de totale emissie naar de lucht geschat op 1720 ton (Slooff et al., 1988). In 2008 bedroeg de totale emissie ruim 800 ton, iets minder dan de helft van de geschatte emissie in 1985. Deze afname is niet alleen een gevolg van allerlei emissiereducerende maatregelen, maar ook van vermindering van productie, vooral in de chemische industrie. Echter, ook de emissies van de andere doelgroepen zijn gedaald. De grootste afname is bereikt in de periode tot 2000. Daarna lijken de emissies min of meer constant, met enige schommelingen van jaar tot jaar. Ondanks de afname van de emissies is de beoogde reductie van 95% in 2000 niet gehaald en zal – gezien de ontwikkelingen in de laatste jaren en de verwachtingen voor de nabije toekomst – ook de gewenste reductie van 99% in 2010 niet worden gerealiseerd.

In het overzicht is de bijdrage van fluoridenemissies uit het buitenland aan de Nederlandse luchtkwaliteit niet meegenomen. In het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988) werd die bijdrage geschat op 5500 ton (invoer), waarbij werd gemeld dat er ook ongeveer 5000 ton fluoriden Nederland verlaat via de lucht. De netto invoer vanuit het buitenland bedroeg dus 500 ton. Deze schatting dateert uit 1988. De huidige bijdrage vanuit het buitenland is niet goed bekend, maar aangenomen mag worden

dat ook in het buitenland de emissie sinds 1990 zijn gedaald, zeker nu dankzij de Europese wet- en regelgeving in alle EU-landen milieumaatregelen worden getroffen. In de volgende paragraaf wordt nader ingegaan op de doelgroep Industrie.

4.1.2 De doelgroep Industrie

Zoals in de vorige paragraaf is aangegeven, is de Industrie de belangrijkste bron van fluoridenemissies naar de lucht. Binnen deze doelgroep zijn vooral de volgende sectoren en bedrijven van belang wat betreft de fluoridenemissies:

- de keramische industrie (fabricage van bakstenen, dakpannen, tegels en andere steenachtige materialen voor de bouw; productie van cement);
- de basismetale-industrie en binnen deze subdoelgroep met name de ijzer- en staalfabricage en de productie van (niet-secundair) aluminium;
- bedrijven die glas, glasvezels, glas- en steenwol produceren;
- de chemische industrie, in het bijzonder bedrijven die fosfaaterts verwerken tot fosforhoudende producten (kunstmest, fosfor, fosforzuur), en – in mindere mate – bedrijven die fluorhoudende stoffen als Teflon en koelvloeistoffen produceren.

De keramische industrie bestaat vooral uit een groot aantal, relatief kleine bedrijven, zoals steen- en keramiekkabrieken, die in de Emissieregistratie vallen onder de subdoelgroep ‘baksteen- en dakpanindustrie’. Van deze groep zijn in de Emissieregistratie geen aparte gegevens per bedrijf opgenomen, alleen de totale emissie. Daarnaast kan de cement producerende industrie tot deze groep worden gerekend, waarvan de ENCI in Maastricht het grootste bedrijf is. Van dit bedrijf zijn geen recente fluoridenemissies opgegeven in de Emissieregistratie. In 2008 bedroeg de totale fluoridenemissie van de keramische en glasindustrie ongeveer 390 ton. In 1985 was dat nog 630 ton. De emissies zijn dus met bijna 40% gereduceerd. Dat is overigens minder dan werd verwacht volgens de prognose in het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988). Toen werd geschat dat deze sector, door het invoeren van rookgasreinigingsystemen, haar totale emissie zou terugbrengen tot 30-35 ton, een reductie van ongeveer 95%. Dat is blijkbaar niet gerealiseerd.

In 1985 waren er ongeveer tachtig grofkeramische bedrijven, voornamelijk gelegen in de provincies Gelderland, Limburg en Noord-Brabant (steenfabrieken langs de grote rivieren). De fijnkeramische industrie omvatte ongeveer dertig bedrijven (aardewerkindustrie en dergelijke) verspreid over Zuid-Holland (circa 30%), Limburg (circa 30%) en de rest van Nederland (circa 40%). Intussen is een aantal van deze bedrijven gesloten, verplaatst of uitgebreid, maar over het geheel genomen is deze industrietak nog ongeveer even groot als in 1985.

In het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988) is vermeld dat de emissies van ‘individuele keramische bedrijven’ varieerden van 0,01 tot 18 ton per jaar. Het laatstgenoemde getal is hoog vergeleken met bijvoorbeeld de emissie van sommige chemische bedrijven die wel hun emissies ‘individueel’ registreren. De bronhoogtes van steen- en aardewerkfabrieken variëren van enkele tientallen meters tot 60 m of meer. Het is niet uitgesloten dat rond sommige keramische bedrijven met een relatief lage emissiehoogte verhoogde fluoridenconcentraties en -depositie voorkomen. Om dit na te gaan, zijn er verspreidingsberekeningen uitgevoerd aan een bedrijf uit deze branche met een relatief lage schoorsteen (zie paragraaf 5.1.4).

In de basismetale-industrie zijn drie grote emittenten van fluoriden te onderscheiden: Aldel en Zalco (productie van primair aluminium) en Corus (ijzer- en staalfabricage). De emissies van deze bedrijven liggen in de orde van circa 10 tot meer dan 100 ton fluoriden per jaar. Bij de aluminiumproductie worden fluoridenzouten gebruikt om de aluinaarde (aluminiumoxide) in op te lossen. De fluoridenverbindingen worden zo veel mogelijk hergebruikt, maar een deel verdwijnt naar de lucht en

het afvalwater. In de ijzer- en staalfabricage komen de fluoriden vrij uit ijzererts en gerecirculeerde ijzerhoudende bedrijfsstoffen.

Naast deze drie grote fabrikanten bestaan er enkele andere basismetalebedrijven die fluoriden emitteren. Hiervan zijn Nedstaal in Alblasterdam (productie van hoogwaardig staal; geen ertsverwerking) en Aluminium & Chemie Rotterdam (productie van anoden die nodig zijn voor het elektrolyseproces voor winning van aluminium uit erts) de grootste met emissies van 1 tot 5 ton per jaar.

Ook ijzergieterijen stoten fluoriden uit. In het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988) wordt gesproken over enkele tonnen fluoriden per jaar naar de lucht (alle ijzergieterijen samen; situatie in 1985). In de Emissieregistratie zijn geen recente data van ‘individuele ijzergieterijen’ vermeld. In 1995 rapporteerde één gieterij een emissie van 14 kg fluoriden. Verder staan onder de emissieoorzaak ‘gieten van ijzer en staal’ waarden variërend van 25 kg tot 2 ton per jaar (gegevens uit 1990 en 1995). Uit recentere onderzoeken rond ijzergieterijen is gebleken dat de emissie van fluoriden naar de lucht geen belangrijk item is (zie onder andere Broekman et al., 2004).

In de metaalverwerkende industrie (inclusief de scheepsbouw en scheepsreparatie) worden fluorverbindingen gebruikt voor oppervlaktebehandeling. Een deel van de fluorverbindingen wordt geloosd naar de lucht. In 1990 bedroeg de totale emissie uit deze subdoelgroep nog bijna 50 kton per jaar, maar de emissie is sindsdien gereduceerd tot ongeveer 13,4 kton in 2008. Er zijn geen gegevens over de uitstoot van ‘individuele bedrijven’ uit deze groep. Naar schatting zal de emissie per bedrijf niet meer dan enkele honderden kg per jaar bedragen.

In Nederland zorgen ook enkele secundaire aluminiumsmelters voor een (bescheiden) bijdrage aan de fluoridenemissie in Nederland. De emissies aan fluoriden bij recycling van aluminiumschroot zijn echter veel lager dan bij de primaire productie van aluminium. Bovendien is een aantal van deze secundaire smelters inmiddels gesloten.

In 1985 waren er acht grote bedrijven die glas, glasvezels, glas- en steenwol produceerden met een gezamenlijke emissie van 102 ton fluoriden per jaar. Bij de glasproductie wordt de fluorhoudende hulpstof kalumiet gebruikt, en ook vloeispaat (CaF_2) dat als smeltversneller wordt toegepast. Het grootste deel van het fluor blijft achter in het glas, maar ongeveer 30% wordt geëmitteerd naar de lucht. Door toepassing van gaswassers en andere vormen van rookgasreiniging wordt een groot gedeelte hiervan afgevangen. De emissies uit deze tak van industrie zijn daardoor gedaald tot naar schatting een kleine 20 ton per jaar. De hoogste emissie is afkomstig van de glasvezelproducent PPG in Hoogezand (5 tot 10 ton per jaar). Daarnaast emitteren enkele andere producenten uit deze bedrijfstak per bedrijf 0,5 tot 1,5 ton fluoriden per jaar.

In 1985 waren er negen grote chemische bedrijven die fosforhoudende producten vervaardigden uit fosfaaterts, namelijk polyfosfaten (één), fosforzuur (drie) en kunstmest (vijf). Twee andere chemische bedrijven, die fluoriden emitteerden, waren producent van pigmenten en waren een bedrijf dat onder meer HF en chloorfluorkoolwaterstoffen vervaardigde. Gezamenlijk emitteerden de chemische bedrijven ongeveer 100 ton fluoriden per jaar naar de lucht.

Door veranderingen in de branche – enkele van de deze bedrijven produceren nu geen of minder fosforhoudende producten; zo is vanwege de overcapaciteit op de wereldmarkt en de hoge kosten een aantal bedrijven gestopt met de productie van kunstmest – maar ook door toepassing van verbeterde reinigingstechnieken zijn de emissies van de doelgroep Chemische Industrie gedaald tot ongeveer 50 ton in 2008. De grootste bijdrage hieraan is afkomstig van het bedrijf Thermphos (productie van fosfor en fosforhoudende basischemicaliën) met een emissie van circa 20-40 ton per jaar. Opvallend is dat dit bedrijf in 2006 en 2007 een emissie rapporteerde van circa 20 ton, en in 2008 een emissie van 42 ton. Volgens het milieujaarverslag is bij de productie van fosforzuur enkele malen een verhoogde emissie van fluoride opgetreden, echter steeds binnen de gestelde normen.

Tabel 6 Overzicht van de grootste industriële fluoridenbronnen en hun jaarlijkse emissies (als F) naar de lucht

Naam bedrijf	Doelgroep	Activiteit	Jaarlijkse emissie (ton)				
			1990	2000	2005	2007	2008
Aluminium Delfzijl B.V. (Aldel)	Basismetaal	Aluminiumfabriek	145	113	72	94	104
ZALCO NV (Zeeland Alumin.)	Basismetaal	Aluminiumfabriek	75	155	121	94	90
Thermphos International B.V.	Chemische ind.	Basischemicaliën	g.d.	16	22	20	42
RWE / Essent (Amercentrale)	Energiesector	Energiecentrale	0,06	g.d.	12	11	40
Nuon Power Gen (Velsen)	Energiesector	Energiecentrale	g.d.	g.d.	g.d.	23	21
Electrabel NL (Nijmegen GLD)	Energiesector	Energiecentrale	0,07	8	18	15	21
EPZ NV (Conv. Operations)	Energiesector	Energiecentrale	0,02	28	13	17	20
E.On Benelux (Maasvlakte)	Energiesector	Energiecentrale	0,1	g.d.	g.d.	g.d.	14
Dakpanfabriek Narvik Tegelen	Overige ind.	Keramische industrie	g.d.	g.d.	g.d.	13	g.d.
Huwa-Vandersanden	Overige ind.	Keramische industrie	g.d.	g.d.	g.d.	g.d.	11
Nuon IJmond 1	Energiesector	Energiecentrale	g.d.	g.d.	g.d.	11	10
Gouda Vuurvast NV	Overige ind.	Overige ind.	g.d.	g.d.	g.d.	8	8,4
Corus Staal B.V.	Basismetaal	IJzer- en staalfabriek	114	7	36	24	7,6
Wienerberger Bricks Opheusden	Overige ind.	Keramische industrie	16	g.d.	g.d.	g.d.	6,7
Wienerberger Bricks Doorwerth	Overige ind.	Keramische industrie	9	g.d.	g.d.	g.d.	6,7
Steenfabriek Linszen	Overige ind.	Keramische industrie	6	g.d.	g.d.	g.d.	6,5
Wienerberger Bricks Haafden	Overige ind.	Keramische industrie	14	g.d.	g.d.	g.d.	6,4
Kleiwarenfabriek Buggenum	Overige ind.	Keramische industrie	13	g.d.	g.d.	g.d.	g.d.
Wienerberger Bricks Afferden	Overige ind.	Keramische industrie	8	g.d.	g.d.	g.d.	5,1
Wienerberger Bricks Brunssum	Overige ind.	Keramische industrie	10	g.d.	g.d.	4,9	g.d.
PPG Industries Fiber Glas	Overige ind.	Glasvezelfabriek	40	46	4	8,4	4,7
Nuon Power Gen (Hemweg)	Energiesector	Energiecentrale	g.d.	g.d.	g.d.	17	4,1
Kleiwarenfabriek Joosten Kessel	Overige ind.	Keramische industrie	10	5	g.d.	g.d.	g.d.
Aluminium & Chemie B.V.	Basismetaal	Prod. van anoden	9	1,5	3,4	3,2	3,7
Akzo Nobel Chem. (Hengelo)	Chemische ind.	Basischemicaliën	9	g.d.	g.d.	g.d.	g.d.
Chemelot	Chemische ind.	Basischemicaliën	6	g.d.	g.d.	g.d.	g.d.
Hexion Specialty Chemicals	Chemische ind.	Chemicaliën	g.d.	g.d.	0,8	1,7	1,7
O-I Manufacturing Leerdam	Overige ind.	Glasfabriek	2,7	1,0	0,9	1,4	1,5
Ardagh Glass Dongen BV	Overige ind.	Glasfabriek	4	2,8	1,4	g.d.	g.d.
AGC Flatglass Nederland	Overige ind.	Glasfabriek	11	g.d.	1,5	1,0	1,2
Rosier NL (voorh. Zuid-Chemie)	Chemische ind.	Kunstmestfabriek	6	1,8	1,6	1,6	1,1
O-I Manufacturing Schiedam	Overige ind.	Glasfabriek	3,0	0,6	0,7	1,1	1,0
Nedstaal BV	Basismetaal	Fabr. staalproducten	2,8	0,7	0,8	1,2	1,0
Shell NL Chemie (Hoogvliet)	Chemische ind.	Chemicaliën	4	2,0	1,0	g.d.	g.d.
Rockwool Lapinus B.V.	Overige ind.	Fabr. steenwol	1,8	1,0	g.d.	g.d.	g.d.
Amsterdam Fertilizers B.V.	Chemische ind.	Kunstmestfabriek	11	0,5	0,6	0,9	0,6
Du Pont de Nemours (Ned.) B.V.	Chemische ind.	Chemicaliën & kunstst.	0,4	1,3	0,6	0,6	0,5
Ferro (Holland) B.V.	Chemische ind.	Chemische producten	2,1	1,9	1,7	0,8	0,5
Essent Energie (Clauscentrale)	Energiesector	Energieproducent	g.d.	g.d.	g.d.	0,1	0,5
O-I Manufacturing NL Maastricht	Overige ind.	Glasfabriek	1,3	0,6	0,6	0,6	0,4
AVR Rijnmond	Afvalverwerking	Afvalverbranding	20	g.d.	0,9	0,4	0,4
KBM Master Alloys BV	Basismetaal	Fabr. metaallegingen	g.d.	1,2	1,2	0,4	0,4
Saint-Gobain Isover Benelux	Overige ind.	Fabr. glas- en steenwol	1,0	g.d.	g.d.	g.d.	g.d.
ENCI BV (Maastricht)	Overige ind.	Cementfabriek	0,3	g.d.	g.d.	g.d.	g.d.

g.d. = geen data beschikbaar

Andere belangrijke emittenten zijn twee kunstmestproducenten (Rosier/Zuid Chemie en Amsterdam Fertilizers) en drie producenten van chemicaliën (Hexion Specialty Chemicals, Dupont de Nemours en Ferro Holland). Zij emitteren elk 0,5 tot 2 ton per jaar.

In Tabel 6 is een overzicht gegeven van de fluoridenemissies van de grootste industriële bronnen over de jaren 1990, 2000, 2005, 2007 en 2008.

In 2008 waren de hoogste industriële fluoridenemissies afkomstig van de twee primaire aluminiumproducenten, Aldel en Zalco, op enige afstand gevolgd door Thermphos en steenfabrieken. De emissies van bedrijven uit de andere hierboven besproken branches (glasproducenten, chemische industrie) zijn lager.

De energiesector behoort niet tot de doelgroep Industrie. Niettemin zijn er in Tabel 6 gegevens van energiecentrales opgenomen, omdat deze bedrijven – en ook de energiesector als geheel – een forse bijdrage (circa 16%) leveren aan de fluoridenemissies naar de lucht.

Zoals gemeld in paragraaf 4.1.1 is de beoogde reductie voor de doelgroep Industrie van 95% in 2000 niet gehaald. Overigens hebben de basismetaalindustrie en de chemische industrie al bij het opstellen van de intentieverklaringen (FO-Industrie, 1992; 1993) duidelijk gemaakt dat zij niet aan deze algemene doelstelling van 95% reductie in 2000 zouden kunnen voldoen. Een reductie van 50% (basismetaalindustrie) respectievelijk 60% (chemische industrie) werd wel haalbaar geacht. De chemische industrie heeft met een afname van de emissies van 57% in 2000 bijna aan deze verwachting voldaan, maar de basismetaalindustrie met een bereikte reductie in 2000 van 13,5% niet. Anno 2008 bedragen de emissiereducties van de basismetaal en chemische industrie ten opzichte van 1985 respectievelijk 30% en 74%. Gezien de ontwikkelingen in de afgelopen jaren en de verwachtingen voor de nabije toekomst zal de gewenste reductie van 99% in 2010 niet worden gerealiseerd.

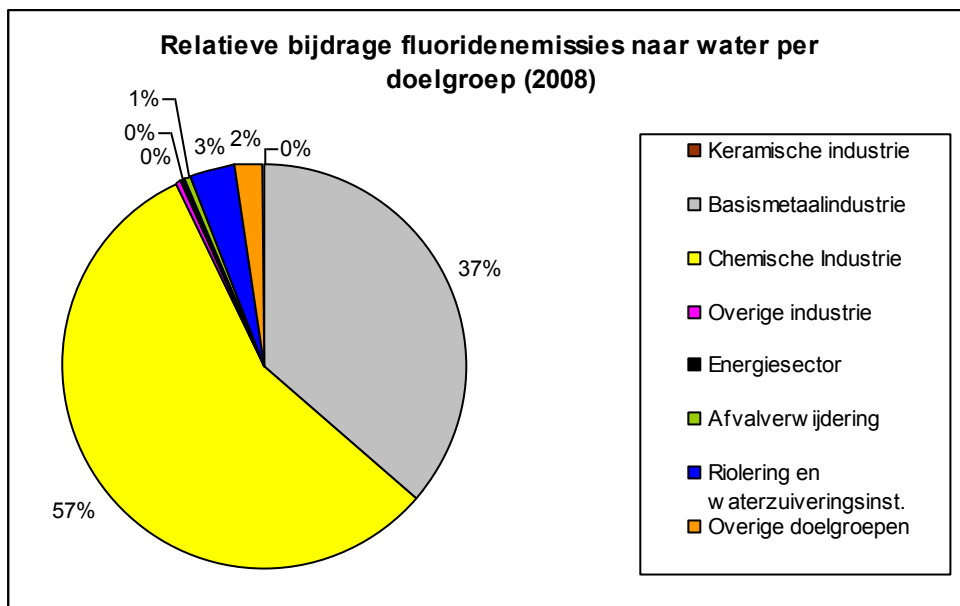
4.2 Emissies naar water

4.2.1 Bronnen en hun bijdragen

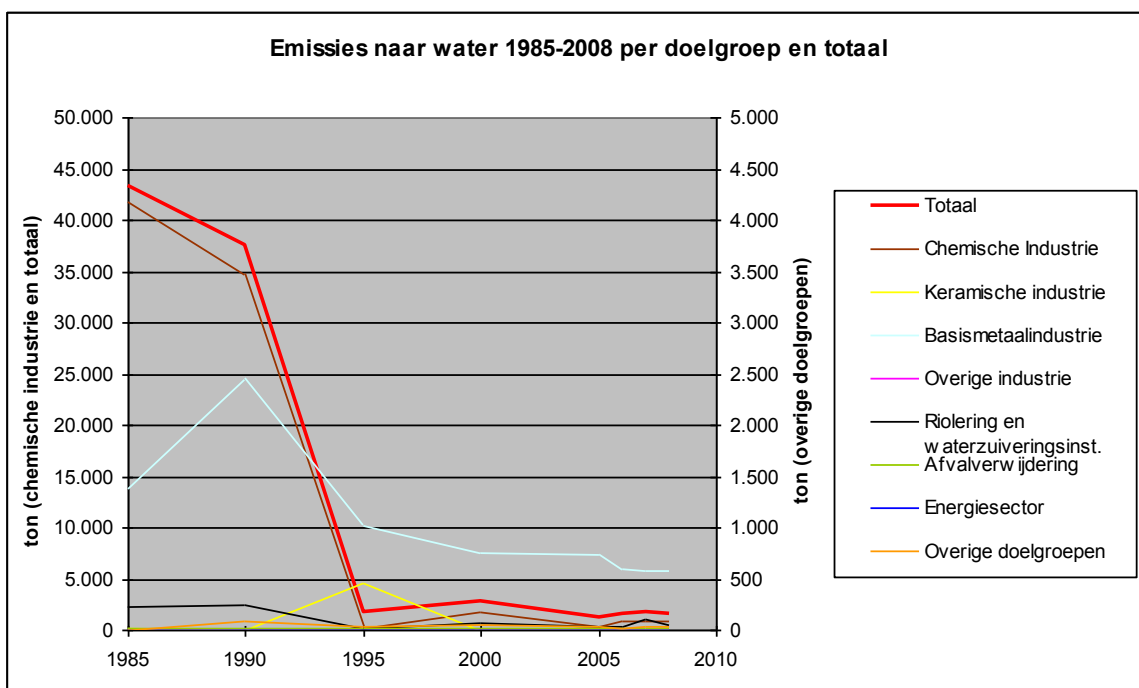
Net als voor de emissies naar de lucht, zijn voor water gegevens uit meerdere informatiebronnen (de Emissieregistratie, de jaarverslagen van de FO-industrie, de EPER-database, het Basisdocument Fluoriden en milieujaarverslagen van een groot aantal bedrijven) gehaald en gecombineerd. Vanwege allerlei omissies en inconsistenties in de afzonderlijke informatiebronnen, was het nodig om door combinatie van gegevens uit de verschillende bronnen een zo zorgvuldig en compleet mogelijk overzicht te krijgen. Hoewel de jaarlijkse fluoridenemissies zoals gepresenteerd in de onderstaande figuren met de nodige onzekerheid zijn omgeven, kan worden gesteld dat het beeld in grote lijnen wel kloppend is.

Deze emissies van fluoriden naar oppervlaktewater zijn weergegeven in Figuur 3 en Figuur 4.

In Figuur 3 staan de relatieve bijdragen van de verschillende doelgroepen in 2008. Figuur 4 geeft een beeld van het verloop van de emissies van 1985 tot 2008.



Figuur 3 Relatieve bijdrage van verschillende doelgroepen aan de fluoridenemissie naar water in 2008



Figuur 4 Jaarlijkse fluoridenemissies naar water van verschillende doelgroepen en hun verloop van 1985 tot en met 2008 (de totale emissie en die van de chemische industrie staan op de linker-as, die van de andere doelgroepen op de rechter-as)

De emissies zijn voornamelijk afkomstig van de Industrie. In 2008 was de bijdrage van deze doelgroep 93%. Daarnaast dragen de doelgroepen Riolering en waterzuiveringsinstallaties (in 2008 ongeveer 3%) en Raffinaderijen (2%) bij. De bijdrage van de andere doelgroepen is circa 1%.

De fluoridenemissies naar water zijn sinds 1985 sterk afgenomen, van meer dan 43.000 ton in 1985 tot ongeveer 1600 ton in 2008. Dat is een reductie van ruim 95%. Deze reductie is grotendeels gerealiseerd in de jaren negentig. Sinds 2005 is er geen duidelijke afname meer, maar schommelen de emissies tussen 1200 en 1700 ton per jaar.

Veruit de grootste reductie is bereikt door het stoppen van lozingen van afvalgips bij de productie van fosforzuur (chemische industrie). Deze lozingen veroorzaakten in de jaren tachtig nog een emissie van naar schatting 34.000 ton fluoriden naar het oppervlaktewater. Overigens is ook de omvang van de productie van fosforzuur zelf sterk afgenomen. Door hergebruik en toepassing van recirculatiesystemen is de emissie van andere lozingen uit de chemische industrie (namelijk die van procescondensaat en van waswater uit gaswasinstallaties) eveneens aanzienlijk afgenomen. In totaal wordt de reductie van de emissies uit de doelgroep Chemische industrie geschat op circa 98%. De lage waarde van deze doelgroep in 1995 is waarschijnlijk het gevolg van het ontbreken van gegevens van één of meerdere bedrijven.

Ook de overige industrie heeft door toepassing van verbeterde technieken de fluoridenemissie naar water teruggedrongen. Dit betreft voornamelijk waswater afkomstig van gaswasinstallaties en van het wassen van zogenaamd ovenpuin uit de fabricage van aluminium, ijzer en staal. Deze reductie bedraagt bijna 60%. Van andere bedrijfstakken uit deze doelgroep, die wel veel fluoriden naar de lucht emitteren (keramische industrie, gieterijen en andere metaalbedrijven, glas- en glasvezelproducenten), zijn de emissies naar water beperkt. Opvallend is wel dat de branche 'overige minerale producten industrie' (dat zijn voornamelijk de glas- en glasvezelproducenten) in 1995 een hoge emissie opgaf van 460 ton tegen minder dan 7 ton in andere jaren. De oorzaak hiervan is niet bekend, mogelijk gaat het om een invoerfout.

De emissie van de doelgroep Raffinaderijen is gedaald tot een kleine 30 ton per jaar tegen een emissie van circa 83 ton in 1990 (-55%).

De emissies van de doelgroep Riolerings- en waterzuiveringsinstallaties is afgenomen van 249 ton in 1990 tot circa 54 ton in 2008 (-78%).

4.2.2 De doelgroep Industrie

De doelgroep Chemische industrie is de belangrijkste bron van fluoridenemissies naar water, direct gevolgd door de groep Overige industrie. In 2008 waren ze samen verantwoordelijk voor circa 93% van de totale emissies. Binnen deze doelgroepen zorgen enkele bedrijfstakken voor het grootste deel van de emissies (zie Tabel 7 voor een overzicht):

- Productie van kunststoffen, halfabrikaten en andere chemicaliën. Invista is veruit de grootste emittent, dat met 650 ton in 2008 meer dan 40% van de nationale emissies voor zijn rekening neemt. Ook DuPont in Dordrecht is met een emissie van 24,5 ton in 2008 een grote fluoremittent. Chemelot (Geleen) rapporteert sinds 2004 geen fluoridenemissies meer.
- Productie van fosfaatmeststoffen: Rosier (voorheen Zuid-Chemie) met een emissie van 152 ton in 2008 en Amsterdam Fertilizers (Amfert) / ICL met een emissie van 46 ton in 2008. Tot ongeveer het jaar 2000 waren er meer kunstmestfabrikanten. Door overcapaciteit op de wereldmarkt en ook vanwege de hoge kosten voor productie en nodige milieutechnische investeringen zijn enkele fabrikanten gestopt met de productie van fosfaatmeststoffen.
- De basismetalen-industrie en binnen deze subdoelgroep met name de ijzer- en staalfabricage en de productie van (niet-secundair) aluminium. Ook het bedrijf Aluminium & Chemie, dat anoden maakt die nodig zijn voor het elektrolyseproces voor winning van aluminium uit erts, emitteert enkele tonnen fluoriden per jaar naar het oppervlaktewater. Het fluoridenhoudend afvalwater is voornamelijk afkomstig van (natte) gaswassers, die worden gebruikt om de emissies naar de lucht te beperken. Bij Aldel wordt een droge gaswasser gebruikt, waardoor de emissie van dit bedrijf naar het oppervlaktewater veel lager is dan die van de andere aluminiumproducent Zalco, die tevens natte dakwassers gebruikt.

- De BP-raffinaderij (voorheen Nerefco) met een emissie van enkele tientallen tonnen per jaar. Deze emissies ontstaan onder andere bij het uitwassen van zouten uit de ruwe aardolie. Het is niet bekend waarom andere raffinaderijen geen of veel lagere fluoridenemissies naar het oppervlaktewater rapporteren.
- De zinkfabriek van Nyrstar met een emissie van een circa 18 ton per jaar.
- Enkele andere chemische bedrijven: producenten van basischemicaliën, waarvan Thermphos (dat fosfor wint uit fosfaaterts) de hoogste emissie heeft: in 2008 17 ton op oppervlaktewater en 23 ton op de afvalwaterverzamelinrichting van Deltius, die het na menging met afvalwaterstromen van andere bedrijven naar de afvalwaterzuivering van Evides voert.
- Afvalverwerkingsbedrijven, zoals AVR Rijnmond (ca 10 ton) en HVC Dordrecht (ca 3 ton).

In Tabel 7 staat een overzicht van de fluoridenemissies van de grootste industriële bronnen over de jaren 2000, 2005, 2007 en 2008 (vóór 2000 zijn er niet of nauwelijks data van individuele bedrijven beschikbaar).

Tabel 7 Overzicht van de grootste industriële fluoridenbronnen en hun jaarlijkse emissies naar water

Naam bedrijf	Doelgroep	Activiteit	Jaarlijkse emissie (ton)			
			2000	2005	2007	2008
Directe emissies op oppervlaktewater			2000	2005	2007	2008
Invista Nederland BV	Chemische Ind.	Chem. prod. / kunstst.	g.d.	g.d.	777	652
Zalco NV (Zeeland Alum.)	Basismetaal	Aluminiumfabriek	271	338	235	296
Corus Staal B.V.	Basismetaal	IJzer- en staalfabriek	463	375	318	261
Rosier (vh Zuid-Chemie)	Chemische Ind.	Kunstmestfabriek	162	289	100	152
Amfert (ICL)	Chemische Ind.	Kunstmestfabriek	60	38	42	46
BP Raffinad. (vh Nerefco)	Raffinaderijen	Aardolieraffinage	54	31	27	37
DuPont de Nemours Ned.	Chemische Ind.	Chem. prod. / kunstst.	802	15,4	15,7	24,5
Chemelot site Geleen	Chemische Ind.	Basischemicaliën	21	g.d.	g.d.	g.d.
Nyrstar Budel BV	Basismetaal	Zinkfabriek	17,4	18,2	17,6	18,1
Thermphos International	Chemische Ind.	Basischemicaliën	1,8	9,9	8,0	17,0
AVR NV (Rijnmond)	Afvalverwerking	Afvalbehandeling	g.d.	g.d.	8,2	9,5
Aluminium & Chemie B.V.	Basismetaal	Prod. van anoden	g.d.	6,1	4,2	5,6
Aluminium Delfzijl B.V.	Basismetaal	Aluminiumfabriek	2,0	3,2	5,0	5,4
RWZI's (diverse)	Rioolwaterzuiv.	Zuivering rioolwater	g.d.	g.d.	0,5à10	0,2à10
HVC Afvalcn. Dordrecht	Afvalverwerking	Afvalverwerking	g.d.	g.d.	2,8	3,2
Cindu B.V.	Chemische Ind.	Chemische producten	4,0	6,1	4,7	3,1
Climax Molybdenum B.V.	Chemische Ind.	Chemische producten	4,0	2,1	2,9	3,0
Kemira Agro Pernis B.V.	Chemische Ind.	Kunstmestfabriek	783	- ²	- ²	- ²
Emissies op riolering			2000	2005	2007	2008
Thermphos International	Chemische Ind.	Basischemicaliën	15,7	16,0	9,1	23,1
Shell Nederland Chemie	Chemische Ind.	Chemische producten	g.d.	1,9	1,4	1,7
Slibverwerking Mierlo	Afvalverwerking	Afvalbehandeling	g.d.	g.d.	8,1	0,3

g.d. = geen data beschikbaar

² Productie van kunstmest gestopt in 2000.

Naast industriële bronnen bevat Tabel 7 ook gegevens van bronnen uit andere doelgroepen. De qua omvang van de emissie belangrijkste daarvan zijn de RWZI's. De emissie per RWZI varieert van 0,2 tot 10 ton fluoriden per jaar; de totale bijdrage van deze doelgroep werd in 2008 geschat op 54 ton.

In het Nationaal Milieu Beleidsplan is geen reductiedoelstelling voor fluoridenemissies naar water vastgesteld, omdat de toenmalige niveaus geen probleem vormden voor het milieu en de volksgezondheid. Desondanks zijn de emissies fors verminderd. Het ligt niet in de verwachting dat de emissies in de komende jaren nog sterk zullen afnemen. Sinds 2005 zijn de emissies min of meer stabiel en omdat fluoriden in het oppervlaktewater bij de huidige niveaus geen probleem vormen, heeft het verder terugdringen van de emissies geen prioriteit. Een significante toename is echter ook niet te verwachten.

4.3 Emissienormen en regelgeving

4.3.1 Algemeen

De regulering van emissies van stoffen naar water en lucht is vastgelegd in de Wet milieubeheer en het daaronder vallende Activiteitenbesluit, de Nederlandse emissie Richtlijnen (NeR), de Wet verontreiniging oppervlaktewateren (Wvo), de Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) directive, het Besluit Emissie-Eisen Stookinstallaties (BEES) en het Besluit verbranden afvalstoffen. Het bevoegd gezag van een bedrijf – bij grote bedrijven is dat meestal de provincie en bij kleinere bedrijven de gemeente – kan emissie-eisen opleggen in de milieuvergunning en dient daarbij de genoemde wettelijke regelingen en richtlijnen in acht te nemen. Voor de meeste kleine en niet-milieubelastende bedrijven is de milieuregelgeving ondergebracht in het Activiteitenbesluit, waarin algemeen geldende regels zijn gesteld. De meeste grotere bedrijven vallen onder de IPPC-richtlijn en zijn daarom Wm-vergunningplichtig.

De milieuvergunningen en de daaraan gerelateerde richtlijnen en wettelijke bepalingen vormen naast convenanten met de doelgroepen (zoals de eerder genoemde Integrale Milieutaakstellingen) het belangrijkste instrument voor de overheid om emissies te reguleren. Om die reden besteden we er in dit rapport ruime aandacht aan.

4.3.2 De Nederlandse emissie Richtlijnen (NeR)

In de NeR zijn voor een groot aantal componenten emissie-eisen naar de lucht vastgesteld. Er zijn algemene emissie-eisen en specifieke eisen voor bepaalde bedrijfstakken, installaties of processen (de zogenaamde bijzondere regelingen). De eisen uit de NeR zijn niet wettelijk verplicht, maar dienen als richtlijn voor vergunningverleners bij het opstellen van vergunningen. Niettemin mag een vergunningverlener uitsluitend gemotiveerd afwijken van de eisen uit de NeR.

In de NeR worden anorganische stoffen verdeeld in stofvormige anorganische stoffen en gas- of dampvormige anorganische stoffen. Op stofvormige anorganische stoffen is altijd de sommatiebepaling van toepassing en voor de stofgroep fluoriden, berekend als F, geldt de klasse-indeling sA.3. Tot deze groep behoren onder meer aluminiumfluoride (CAS nr. 7784-18-1) en calciumfluoride (CAS nr. 7789-75-5). Hiervoor geldt bij een emissievracht van 10 gram per uur of meer een algemene emissie-eis van 5 mg m^{-3} . Filterende afscheiders worden beschouwd als de stand van de techniek voor het bestrijden van stofvormige anorganische stoffen. Deze systemen moeten dus zo veel mogelijk worden toegepast. Dit geldt ook als andere systemen, zoals niet-filterende afscheiders, zouden kunnen voldoen aan de

concentratie-eisen. Als zich bij het afvoeren van afgassen fysische omstandigheden (druk, temperatuur) voordoen, waarbij de bovengenoemde componenten voor een wezenlijk gedeelte in damp- of gasvorm aanwezig kunnen zijn, dan gelden de emissie-eisen voor de damp- of gasvormige anorganische stoffen. Dat geldt echter niet indien voor de betreffende gas- en dampvormige emissie afzonderlijke eisen zijn opgenomen in de categorie gas- en dampvormige anorganische stoffen.

Gas- en dampvormige anorganische fluoriden, waaronder waterstoffluoride (HF) en stikstoftrifluoride (CAS nr. 7783-54-2), vallen onder de stofgroep fluor en fluorverbindingen, berekend als HF. Deze groep is ingedeeld in klasse gA.2 en hiervoor geldt bij een emissievracht van 15 gram per uur of meer een algemene emissie-eis van $3,0 \text{ mg m}^{-3}$. Zwavelhexafluoride (CAS nr. 2551-62-4) valt in de klasse gA.3, waarvoor bij een emissievracht van 150 gram per uur of meer een emissie-eis van 30 mg m^{-3} geldt. Deze verbinding komt echter niet voor in de afgassen van de meeste industriële processen. De hierboven beschreven emissie-eisen zijn algemeen van toepassing. In de NeR zijn geen specifieke emissie-eisen voor fluoriden opgenomen voor bepaalde processen of industriële branches.

4.3.3 De Wet verontreiniging oppervlaktewateren (Wvo)

De Wvo regelt het bestrijden en verhinderen van verontreiniging van oppervlaktewateren. De Wvo is niet van toepassing op het grondwater en lozingen op volle zee (gedefinieerd als de plaats waar de territoriale wateren ophouden) en ook niet op afvalwaterlozingen op de riolering. De laatstgenoemde lozingen vallen onder de Wm en dienen dus in de Wm-vergunning te zijn geregeld.

Bedrijven die afvalwater lozen op oppervlaktewater moeten een Wvo-vergunning hebben, waarin voorschriften staan waar de afvalwaterlozing aan moet voldoen. De algemene lijn hierbij is dat eerst verontreinigd afvalwater zo veel mogelijk wordt behandeld voordat het wordt geloosd. Als er wel wordt geloosd, moet de vergunningverlener nagaan of de lozing geen aanleiding geeft tot ongewenste effecten in het oppervlaktewater. Als dat wel zo is, kan hij verdere maatregelen voorschrijven. Anders dan de NeR bevat de Wvo geen algemene emissie-eisen in de zin van massastroom grenswaarden. De vergunningverlener stelt per geval de lozingseisen vast op grond van gegevens over het lozingspatroon en de geloosde stoffen (aard en hoeveelheden) en de gevolgen van de lozing voor het oppervlaktewater. Die gevolgen worden berekend met de daarvoor ontwikkelde Emissie-Immissie toets. De immissiewaarden (concentraties in het oppervlaktewater als gevolg van de lozing en het aanwezige achtergrondniveau) worden getoetst aan de normen en grenswaarden voor het oppervlaktewater, zoals beschreven in paragraaf 3.4.2. Op basis van deze toets worden de lozingseisen vastgesteld. Dat kunnen jaarvrachten zijn, maar bijvoorbeeld ook maximale dagvrachten. Een lozingseis is veelal een emissiegrenswaarde inclusief meet-, analyse- en bemonsteringsfout. Eind 2009 is de Wvo vervangen door de nieuwe Waterwet.

4.3.4 De IPPC en BBT Reference documents (BREF's)

Voor grote bedrijven is sinds 1996 de IPPC-richtlijn (Europese Richtlijn 96/61/EG inzake geïntegreerde preventie en bestrijding van verontreiniging) van toepassing. Deze richtlijn verplicht de lidstaten van de EU om de milieubelasting, veroorzaakt door grote vervuilende bedrijven, te reguleren door middel van een integrale vergunning gebaseerd op de beste beschikbare technieken (BBT) voor de betreffende bedrijfstak. De IPPC-richtlijn richt zich op installaties die mogelijk grote verontreiniging veroorzaken en eventueel een grensoverschrijdend risico vormen. In de regel zijn dat de grote bedrijven en installaties zoals energiecentrales, metaalbedrijven, chemische bedrijven, glasproducenten, afvalverwerkers, raffinaderijen, grote voedselproducenten, maar bijvoorbeeld ook intensieve veehouderijen.

Centraal in de IPPC-richtlijn staat het concept Beste Beschikbare Technieken (BBT). Deze dienen een hoog beschermingsniveau te garanderen voor het gehele milieu. Emissiebeperkingen en 'operating conditions' van de vergunningplichtige bedrijven worden gebaseerd op de BBT, waarbij rekening mag

worden gehouden met de technische staat van een installatie, de geografische locatie en het lokale milieu.

De BBT vormt geen emissie-eis en ook geen middelvoorschrift dat voor alle installaties op dezelfde manier geldt, maar een integrale afweging gericht op bescherming van het gehele milieu. Het kan bijvoorbeeld gebeuren dat een technologie beter scoort op energierendement (en daarmee een lagere CO₂-emissie), maar minder goed op geluidsoverlast. Een andere mogelijkheid is dat een techniek, waarmee de emissie van een stof naar de lucht kan worden beperkt, nadelige gevolgen heeft voor het water. Welk effect het belangrijkste is dient in de vergunning te worden afgewogen.

Informatie over de BBT is terug te vinden in de zogenaamde BREF's: de BBT referentie documenten. Deze worden gemaakt door het European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPC) met bijdragen vanuit de industrie, de overheid en de niet-gouvernementele organisaties (NGO's), verenigd in het EEB (European Environmental Bureau). De Europese Commissie organiseert de uitwisseling van informatie tussen de lidstaten en de betrokken bedrijfstakken over de BBT's en de daarmee samenhangende ontwikkelingen. In de BREF's is uitgebreide informatie te vinden over verschillende technieken en ook kentallen van (haalbare) emissies en daaraan verwante parameters. Zowel bedrijven als vergunningverleners kunnen van deze informatie gebruikmaken. De vergunningverlener moet bij het opstellen van de Wm vergunning in principe uitgaan van de in de BREF omschreven technieken en bijbehorende milieuprestaties (lees: haalbare emissies), tenzij daar gemotiveerd van wordt afgeweken. Bij de motivatie moet worden aangegeven op welke wijze een hoog niveau van milieubescherming is gewaarborgd.

Voor Nederland is, door InfoMil, bij elke BREF een korte oplegnotitie vastgesteld bedoeld om de vergunningverlener te informeren over de toepassing van de BREF.

Hoewel de BREF's een vergelijkbare status hebben als de NeR – in de zin dat alleen *gemotiveerd* mag worden afgeweken van de in de BREF omschreven technieken en bijbehorende milieuprestaties – bevatten ze geen eisen in de vorm van massagrenswaarden of grenswaarden van emissieconcentraties. In de BREF's en de oplegnotities staan wel kentallen van emissieconcentraties of emissies, die typerend zijn voor bepaalde processen en die met bepaalde technieken en (milieu)maatregelen gehaald kunnen worden. Het voert te ver om in dit rapport alle kentallen uit de verschillende BREF's te behandelen. Hieronder staan enkele voorbeelden uit een aantal BREF's die relevant zijn wat betreft emissies van fluoriden.

Volgens Tabel 6 en Tabel 7 is de basismetalaalindustrie een belangrijke bron van fluoridenemissies naar de lucht en het water. Binnen deze doelgroep zorgt de productie van aluminium en van ijzer en staal voor de grootste bijdrage aan de emissies. Voor deze bedrijfstakken zijn de 'BREF on the Production of Iron and Steel' en de 'BREF in the Non-Ferrous Metals Industries' van toepassing.

In de 'BREF on the Production of Iron and Steel' wordt op diverse plaatsen aandacht besteed aan fluoridenemissies van verschillende processen in de staalproductie. Twee processen zijn het meest relevant, namelijk het sinteren en het pelletiseren.

Bij het sinteren komen fluoriden, vooral waterstoffluoride, vrij uit verontreinigingen in de bij het sinterproces gebruikte grondstoffen. De fluoridenemissies hangen sterk samen met het fluoridegehalte van de ijzererts en de basiciteit van de sinterfeed (fijne erts). Erts rijk aan fosfor bevat significante hoeveelheden fluor (1900-2400 ppm). Dit betreft onder andere ijzererts uit Zweden, waar ook Corus een deel van haar ijzererts uit importeert (EC, 2009b; Corus 2010). Concentraties van verontreinigende elementen zoals fluorideconcentratie in ijzererts vormt echter geen relevant inkoopcriterium: Volgens Corus is zij 'net als alle andere Europese staalproducenten door de marktomstandigheden gedwongen ijzererts te kopen wat aangeboden wordt' en is 'bewust kopen van erts op grond van samenstelling in de huidige en toekomstige markt onmogelijk' (Corus, 2008). Wat betreft de basiciteit van de sinterfeed

geldt: hoe hoger de basiciteit, hoe lager de fluoridenemissie. De emissiefactoren van het sinterproces die in de huidige BREF worden genoemd variëren van 1,4 tot 3,5 g HF per ton vloeibaar staal (EC, 2001a). Volgens de nieuwe concept BREF liggen de HF-emissies tussen de 0,4 en 8,2 g F/ton sinter, overeenkomend met 0,2 tot 4,3 mg F/Nm³ bij 2100 Nm³/ton sinter (EC, 2009b). Er zijn verschillende mogelijkheden om het HF-gehalte in het afgas te reduceren (vaak voorafgegaan door elektrostatische precipitatie (ESP) of een cycloonfilter), onder andere met doekfilters waaraan bruinkool of kalkpoeder is toegevoegd, high performance gaswassers waarbij alkalische stoffen worden toegevoegd in het waswater, natte ontzwaveling (met kalk en calciumchloride) en actieve kool, al dan niet met toeslagstoffen. De meeste van deze technieken zijn overigens primair bedoeld om emissies van andere componenten te reduceren, maar ze blijken ook goed tot zeer goed te werken voor HF. Er kunnen emissiereducties worden gehaald van 80 tot meer dan 95%. Bij gebruik van een doekfilter in combinatie met ESP zijn emissiereducties tot 95% en emissieconcentraties van 0,2 (bij toevoeging van gebluste kalk) à 0,34 mg Nm⁻³ haalbaar. Bij gebruik van alleen ESP zonder doekfilter bedragen de gemiddelde jaarconcentraties 0,6 à 0,7 mg Nm⁻³. Bij het gebruik van een hogedruk natte gaswasser bij Corus bedraagt de emissiewaarde 0,27 mg Nm⁻³. Ook toevoeging van ureum aan de sinterfeed, bedoeld om de vorming van dioxinen tegen te gaan, beperkt de vorming van waterstoffluoride (EC, 2009b). Bij het pelletiseren ontstaat HF uit fluoridenhoudende mineralen in de erts. In de huidige BREF worden emissiekentallen genoemd van 0,8 tot 39 g HF per ton pellets, overeenkomend met emissieconcentraties van 0,3 tot 20 mg Nm⁻³ (EC, 2001a). In de nieuwe concept BREF worden emissiekentallen genoemd van 1,8 tot 5,8 g HF per ton pellets (EC, 2009b). Door toepassing van gaswassers (wet scrubbers) kan de emissie worden teruggedrongen met circa 90%. Toepassing van een Gas Suspension Adsorber (een systeem dat werkt met versproeide natte kalk) levert een betere emissiereductie op, tot 99,9%. Met deze systemen kunnen emissieconcentraties van minder dan 0,1 mg Nm⁻³ worden bereikt (EC, 2009b).

Emissies naar het oppervlaktewater dienen te worden beperkt door toepassing van maximaal hergebruik van was-, proces- en koelwater. Afvalwater kan worden gereinigd door precipitatie (voor stofgebonden verontreiniging, zoals zware metalen), neutralisatie (voor fluoriden kan bijvoorbeeld calcium worden toegediend) en zandfiltratie. In de huidige BREF staan geen eisen of haalbare concentraties van fluoriden in het afvalwater genoemd (EC, 2001a). In de nieuwe concept BREF wordt een waarde genoemd van 1300-2000 mg/l, die kan worden behaald bij zuivering gericht op de verwijdering van arseen, zoals toegepast bij Corus in IJmuiden (EC, 2009b).

De 'BREF in the Non-Ferrous Metals Industries' heeft betrekking op een groot aantal processen. De groep non-ferro metalen is immers omvangrijk en voor de verschillende metalen worden uiteenlopende bewerkingsprocessen gebruikt. Naast veelgebruikte metalen als aluminium, zink en koper wordt in deze BREF ook aandacht besteed aan BBT voor de bewerking van edelmetalen, kwik, nikkel, kobalt en alkalimetalen. Wat betreft fluoriden zijn vooral de productie van aluminium en het bakken van elektroden van belang. Andere processen waarbij fluoriden vrijkomen, zoals de productie van hittebestendige metalen en metaalverbindingen, dragen qua omvang van de totale emissie aan fluoriden nauwelijks bij en worden hier niet besproken.

Bij de productie van primair aluminium wordt uit bauxiet gewonnen aluinaarde (alumina/ aluminiumoxide/Al₂O₃) opgelost in gesmolten cryoliet (Na₃AlF₆) bij een temperatuur van circa 960 °C. Er wordt tevens AlF₃ toegevoegd, onder andere om de smelttemperatuur te verlagen. Tijdens de elektrolyse komt 20 tot 40 kg fluoride vrij per ton aluminium (EC, 2001c; 2009a). Minstens 98% van deze emissie kan door middel van omkasting van de elektrolyse-ovens worden afgevangen. Door droge gasreiniging, gecombineerd met een doekfilter, kan (volgens de concept-BREF uit 2009) 99,8 tot 99,9% van de fluoriden worden verwijderd (volgens de huidige BREF uit 2001 99,5 à 99,9%). De emissies van fluoriden via de schoorsteen kunnen zodoende 0,02 à 0,3 kg totaal fluoriden per ton aluminium bedragen, aldus de concept BREF (0,02 à 0,2 kg / ton aluminium volgens de BREF uit 2001). Als scrubmedium bij de droge gasreiniging wordt aluinaarde (alumina) gebruikt, dat weer wordt

hergebruikt in het elektrolyse-bad. Toepassing van nageschakelde natte SO₂-wassing kan de fluoriden-emissie mogelijk nog iets verlagen naar 0,02 à 0,2 kg/ton Al (i.p.v. 0,02 à 0,3 kg/ton Al die kan worden bereikt zonder SO₂-wassing).

De emissies die niet worden afgevangen en die 'ontsnappen' uit de elektrolyse-ovens, verlaten via ventilatie de elektrolysehal. Het gaat om circa 0,4 tot 0,8 kg fluoriden per ton aluminium. Deze emissie kan worden beperkt door dakwassers, zoals toegepast bij Zalco in Vlissingen, dat daarmee een lager omkastingsrendement gedeeltelijk compenseert (Snuverink, 2003).

De totale fluoriden-emissie van aluminiumfabrieken (pre-baked technologie) ligt in de orde van 0,25 tot 1,5 kg totaal F/ton aluminium.

De technieken die moeten worden overwogen bij het bepalen van de BAT moeten 98 tot meer dan 99% van de damp van de elektrolyse-ovens afvangen, waarbij meer dan 99% geldt als BAT. Indien er een lagere effectiviteit dan 98% wordt bereikt, dient de behandeling van ventilatielucht te worden overwogen.

Droge gaswassing met aluinaarde/alumina gevolgd door een doekfilter of een combinatie van dit met natte gaswassing, met een verwijderingsrendement van minimaal 99,9%, wordt zowel in de huidige als de nieuwe concept-BREF als te overwegen technieken genoemd. Hiermee zijn volgens de concept-BREF emissiewaarden te halen van minder dan 0,2 mg/Nm³ voor HF en minder dan 0,5 mg/ Nm³ voor totaal F.

Wat betreft SO₂-wassing zeggen beide BREF's dat als er zwavel-reiniging plaatsvindt met natte gaswassing, dit systeem gebruikt moet worden met een systeem voor fluoriden en HF-verwijdering. In de BREF uit 2001 staat beheersing van het zwavelgehalte in de anodes of SO₂-gaswassing als BAT genoemd, als lokale, regionale of grootschalige milieubelasting dit vereisen. In de nieuwe concept-BREF worden zowel beheersing van het zwavelgehalte (<2%), als SO₂-gaswassing als BAT genoemd, zonder opmerkingen met betrekking tot de luchtkwaliteit.

De concept-BREF noemt als streefwaarden voor de totale fluoriden-emissies naar lucht voor bestaande aluminiumproducenten (gebruik makend van voorgebakken anodes): 0,4 kg HF / ton aluminium en 0,6 kg totaal F / ton aluminium.

Bij Aldel wordt circa 85% van de fluoriden via het dak geëmitteerd en circa 12% via de gasreinigingsinstallatie. Volgens een onderzoek van Tebodin en CE wordt bij Aldel een rendement van meer dan 99,8% behaald bij de gasreiniging (wat betreft fluoriden). Een eventuele aanvullende nageschakelde SO₂-wasser zal dus maar een beperkte reductie van fluoriden met zich meebrengen. Volgens het genoemde onderzoek kunnen de diffuse emissies via het dak bij Aldel alleen tegen zeer hoge kosten verder worden teruggebracht, vanwege de grote debieten ventilatielucht en lage concentraties (Snuverink, 2003).

Bij Zalco wordt circa 90% van de fluoridenemissies via het dak geëmitteerd. Het afvangrendement van de omkasting is met 90-97% lager dan de waarden die in de BREF worden genoemd. Dit wordt gecompenseerd met behulp van dakwassers. Het rendement van de gasreinigingsinstallatie (aluinaarde + doekenfilter) is volgens opgaaf meer dan 99,9% (Snuverink, 2003). Ook hier zal een eventuele nageschakelde SO₂-wasser dus maar een beperkt aanvullend rendement wat betreft fluoriden met zich meebrengen.

In het afvalwater kunnen ook fluoriden voorkomen, voornamelijk als er natte reinigingstechnieken worden gebruikt om de luchtemissies (ventilatielucht of afgevangen rookgas) te beperken. De fluoridenemissies in afvalwater bedragen in dergelijke situaties tussen de 0,06 en 1 kg / ton aluminium. Om emissies uit elektrodebakkerijen en secundaire aluminiumsmelterijen te reduceren worden vooral gaswassystemen toegepast. Hiermee worden emissieconcentraties gehaald van minder dan 5 mg Nm⁻³.

Naast de basismetalaalindustrie draagt de keramische industrie veel bij aan de fluoridenuitstoot naar de lucht. Voor deze branche is de 'BREF in the Ceramic Manufacturing Industry' opgesteld (EC, 2001b). Deze is bedoeld voor bedrijven die keramische producten (zoals bakstenen, dakpannen, tegels, aardewerk en porselein) produceren met een capaciteit van meer dan 75 ton per dag en/of een ovencapaciteit van meer dan 4 m³. Een aantal keramische bedrijven in Nederland voldoet aan dit criterium. De BREF bevat een groot aantal procesgeïntegreerde maatregelen en nageschakelde technieken. Een voorbeeld van de eerste is het toevoegen van calciumrijke additieven aan de grondstof (meestal klei) om fluoriden beter te binden. Een voorbeeld van een nageschakelde techniek is droge rookgasreiniging met een doekfilter. Door toepassing van de juiste technieken kunnen emissieniveaus van 1 tot 10 mg Nm⁻³ worden gehaald, waarbij is vermeld dat de werkelijk haalbare emissie afhankelijk is van de kenmerken van de grondstof. In de oplegnotitie bij de BREF is (voor Nederlandse bedrijven) vastgesteld dat nieuwe installaties en bestaande installaties met een massastroom van meer dan 8400 kg fluoriden per jaar kunnen voldoen aan een emissiewaarde binnen de range van 1 tot 5 mg Nm⁻³. Emissies naar water dienen te worden beperkt door hergebruik van procesafvalwater in het fabricageproces en door toepassing van procesoptimalisatie en afvalwaterzuiveringssystemen. In de BREF worden geen haalbare emissies gegeven. De keramische industrie echter is vergeleken met enkele andere bedrijfstakken geen grote bron van fluoriden naar het oppervlaktewater.

De 'BREF in the Glass Manufacturing Industry' heeft betrekking op de productie van diverse soorten glas, glasvezels, glaswol, steenwol, keramische vezels en frit (EC, 2007c). Deze bedrijfstak omvat een groot aantal soorten producten en bij de productie gebruikte technieken. Bij nagenoeg al deze productieprocessen komen fluoriden vrij. Deze komen voor als onzuiverheden in de gebruikte grondstoffen (zand en kalk), maar ze worden ook toegevoegd om bepaalde eigenschappen van het product te verkrijgen. Bij de productieprocessen komt een deel van de gebruikte fluoriden vrij. Door zorgvuldige selectie van grond- en toeslagstoffen kunnen fluoridenemissies worden beperkt. Desondanks moeten vaak aanvullende maatregelen worden getroffen om de emissies naar de lucht aanvaardbaar te houden. Hiertoe worden vooral gaswassers gebruikt. Een belangrijk aspect in deze bedrijfstak is het maken van een goede afweging ter bescherming van het milieu. Een te strenge grenswaarde voor de emissie naar de lucht zou bijvoorbeeld kunnen leiden tot accumulatie van fluoride in het geproduceerde product (glas), waardoor hergebruik van het glas wordt bemoeilijkt. In de regel kunnen met de genoemde maatregelen (of een combinatie daarvan) emissieconcentraties van minder dan 5 mg Nm⁻³ worden gehaald. Een uitzondering hierop vormt de productie van zogenaamde continuglasvezel en emailfrit. Bij deze processen worden emissieconcentraties van 5 tot 15 mg Nm⁻³ haalbaar geacht. In het milieujarverslag over 2006 van een bedrijf dat emailflakes produceert, wordt zelfs een gemiddelde emissieconcentratie van 17,9 mg Nm⁻³ genoemd³. Getuige de gegevens van dit bedrijf over de totale jaarlijkse emissies (deze zijn gedaald van 1,8 ton in 2006 tot minder dan 0,5 ton in 2008) is de emissieconcentratie in het afgas door toepassing van maatregelen intussen fors gedaald. De glasindustrie veroorzaakt doorgaans niet veel uitstoot naar het oppervlaktewater. Niettemin zijn in de BREF emissieniveaus opgenomen die met gangbare technieken gehaald zouden moeten worden. Voor fluoriden worden concentraties van 15 tot 25 mg l⁻¹ in het afvalwater genoemd.

In de doelgroep Chemische industrie worden emissies van fluoriden naar de lucht voornamelijk veroorzaakt door bedrijven die kunstmest en fosforhoudende basischemicaliën produceren. Hiervoor zijn de 'BREF for large volume inorganic chemicals – Solids and Others Industry' en de 'BREF for large volume inorganic chemicals – Ammonia, acids and fertilizers' van toepassing (EC, 2007a, 2007b). In deze BREF's wordt gaswassing met geschikte wasvloeistoffen genoemd als meest geschikte methode om fluoridenemissies te minimaliseren; de haalbare emissieconcentraties liggen tussen 0,5 en 5 mg Nm⁻³.

³ Dit bedrijf wordt in de Emissieregistratie overigens gerekend tot de doelgroep Chemische industrie.

Afvalwater bevat ook aanzienlijke hoeveelheden fluoriden. Door toepassing van een indirect condensatiesysteem, toevoegen van kalk of door recycling of vermarkten van wasvloeistof kunnen deze emissies sterk worden verminderd. In de twee BREF's voor productie van anorganische chemicaliën staan geen haalbare emissies naar het oppervlaktewater genoemd, maar uit informatie in de (horizontale) 'BREF for Common Waste Water and Waste Gas Treatment and Management Systems in the Chemical Sector' zijn emissieconcentraties van minder dan 10 mg l^{-1} in het afvalwater haalbaar (EC, 2003).

Voor afvalverbrandingsinstallaties en meeverbrandingsinstallaties zijn de 'BREF for Waste Incineration' en het Besluit verbranden afvalstoffen van toepassing (EC, 2006b). De BREF beschrijft technieken voor thermische behandeling van (gevaarlijke) afvalstoffen. Ook thermische reinigingsinstallaties vallen onder deze BREF. Hoewel de nadruk ligt op verbranding van afvalstoffen wordt ook aandacht besteed aan vergassings- en pyrolyseprocessen. Verder worden aspecten als ontvangst en opslag van afval, behandeling van afgas, residu en afvalwater en energierugwinning behandeld.

Het Besluit verbranden afvalstoffen is rechtstreeks afgeleid van de Europese richtlijn nr. 2000/76/EG betreffende de verbranding van afval (EU, 2000). In het besluit zijn voor diverse componenten, waaronder fluoriden (als HF), emissie-eisen gesteld: een grenswaarde van 1 mg Nm^{-3} als daggemiddelde en van 4 mg Nm^{-3} als halfuurgemiddelde concentratie. Volgens de 'BREF for Waste Incineration' zijn deze emissiegrenswaarden haalbaar door toepassing van de juiste reinigingstechnieken. Ten aanzien van emissies naar het oppervlaktewater worden in de BREF geen haalbare emissies genoemd.

Energiecentrales vormen ook een relevante groep van bronnen van fluoridenemissies. Voor deze groep is de 'BREF for Large Combustion Plants' van toepassing (EC, 2006a). Voor wat betreft emissies naar de lucht gaat de aandacht vooral uit naar typische verbrandingsproducten als SO_2 , NO_x en fijn stof en CO. Naast deze BREF bestaat er ook het Besluit Emissie-Eisen Stookinstallaties (BEES). In dit besluit zijn specifieke emissie-eisen gesteld voor deze typische verbrandingsproducten, maar niet voor fluoriden

Verschillende technieken om emissies van SO_2 , NO_x en stof te reduceren, ondermeer natte scrubbers met kalksteen of zeewater en filtratie met actieve kool, hebben ook een gunstig effect op de emissie van HF. Er worden rendementen genoemd van 90 tot 99%. Bij kolengestookte centrales worden met deze technieken emissieconcentraties gehaald van 0,2 tot 3 mg Nm^{-3} (bij enkele centrales zijn concentraties van 4 tot 28 mg Nm^{-3} gemeten, maar daar werd geen adequate reinigingstechniek gebruikt). Andere brandstoffen (biomassa, olie en gas) geven geen relevante fluoridenemissies naar de lucht. Wegens het gebruik van reinigingstechnieken om andere componenten te filteren, wordt het toch al lage HF gehalte in het afgas van deze centrales teruggebracht tot minder dan $0,1 \text{ mg Nm}^{-3}$.

Het afvalwater van kolengestookte energiecentrales bevat ook fluoriden, in gehalten tot enkele mg l^{-1} . Uit een indicatieve berekening met dit gehalte en een gemiddeld lozingsdebiet volgt dat een grote kolencentrale per jaar tot 10 ton fluoriden op het oppervlaktewater loost. Opvallend is dat in geen van de registratiebronnen data worden genoemd van fluoridenemissies uit energiecentrales naar het oppervlaktewater.

4.3.5 Milieuvergunningen in Nederland

In de Wm vergunning van Corus is een emissiegrenswaarde voor HF opgenomen van 1 mg Nm^{-3} voor de sinterfabriek (bij uitval van de hogedrukwasser mag tot 50 mg Nm^{-3} worden geëmitteerd, maar die uitval moet zo veel mogelijk worden beperkt) en ook voor de pelletfabriek. Hiermee wordt voldaan aan de IPPC-richtlijn. Daarnaast is er bij Corus een grenswaarde vastgesteld van 3 g fluoriden per lading voor de oxystaalfabriek. In de 'BREF on the Production of Iron and Steel' worden fluoriden niet genoemd bij het oxystaalproces.

Er is niet expliciet onderzocht in hoeverre de NeR en de IPPC-richtlijn in Nederland consequent worden toegepast bij het opstellen van milieuvergunningen van andere bedrijven, maar de verwachting is dat dit bij de grotere bedrijven zeker het geval is. De fluoridenemissies van grote bronnen hebben de aandacht van de vergunningverleners, getuige het feit dat zij voor enkele bedrijven verspreidingsberekeningen hebben verricht om het immissieniveau te bepalen en dat enkele provincies specifieke metingen verrichten op fluoriden nabij deze (groepen van) bronnen (zie hoofdstuk 5). Ook wordt er handhavend opgetreden als een bedrijf zich niet houdt aan de gestelde eisen in haar Wm vergunning (Van Zweeden, pers commun). Of ook de kleinere bedrijven, zoals die in de keramische industrie, allemaal voldoen aan de milieuregelgeving, is niet goed bekend. De implementatie van de IPPC-richtlijn is namelijk niet zo snel gerealiseerd als aanvankelijk de bedoeling was, al is intussen wel veel vordering geboekt.

Wat betreft het gebruik van vergunningen als beleidsinstrument is de volgende casus nog interessant. In december 2008 is een besluit van het college van gedeputeerde staten van de provincie Groningen betreffende een oprichtingsvergunning ingevolge de Wet milieubeheer voor een elektriciteitscentrale op het industrieterrein Eemshaven vernietigd. Eén van de redenen voor de uitspraak door de Raad van State was dat volgens haar de gevolgen van de activiteiten van deze centrale voor de fluorideconcentratie in de leefomgeving – in casu de vermoedelijke overschrijdingen van het daggemiddelde en jaargemiddelde MTR – onvoldoende duidelijk was gemaakt. De provincie bestrijdt dit, maar desondanks heeft de Raad de vergunning vernietigd.

Uit deze casus worden twee dingen duidelijk. Ten eerste is er behoefte aan voldoende inzicht in de fluoridenconcentraties in de lucht in onbelaste en belaste gebieden om een verantwoorde toetsing op de bestaande MTR's te kunnen doen. De boodschap van de Raad van State is dat metingen – en dan bij voorkeur directe metingen – hiervoor onontbeerlijk zijn. Het aantal meetstations in Nederland is momenteel vrij beperkt en de meest gebruikte meetmethode (de kalkpapiermethode) is een indirecte methode, waarvan bovendien de omrekening naar concentraties in de lucht onzeker is (zie paragraaf 5.1.2).

Ten tweede leidt elke nieuwe industriële activiteit waarbij substantiële hoeveelheden fluoriden vrijkomen tot een potentiële overschrijding van het MTR in de nabije omgeving. Juridische procedures kunnen er dan toe leiden dat die nieuwe activiteit niet wordt toegestaan, zoals in het geval van de centrale in de Eemshaven, of alleen onder bepaalde voorwaarden. Het bevoegd gezag zou bijvoorbeeld strengere emissie-eisen kunnen stellen dan die in de NeR.

4.4 Internationale afspraken en verplichtingen

Er bestaan geen internationale reductiedoelstellingen of emissieplafonds voor fluoriden. In de zogeheten NEC-richtlijn (Directive 2001/81/EC of the European Parliament) zijn emissieplafonds vastgesteld voor zwaveldioxide, stikstofoxiden, vluchtige organische stoffen en ammoniak. Deze hebben vooral tot doel de oppervlakte in Europa die door verzuring is aangetast en de ozonbelasting

voor de mens met de helft te verminderen. Elke lidstaat dient in 2010 te voldoen aan de voor dat land gestelde plafonds voor deze vier componenten. Dit kan indirect gevolgen hebben voor de emissies van fluoriden, in die zin dat maatregelen die worden getroffen om de emissies van de vier NEC stoffen terug te dringen invloed kunnen hebben op de uitstoot van fluoriden. Bekend is dat sommige gaswassers die zwaveldioxide afvangen ook fluoriden uit het afgas filteren. En het terugdringen van stofemissies heeft een positief effect op de uitstoot van stofgebonden fluoriden. Van systemen met een negatief effect (dat wil zeggen dat de fluoridenemissie toeneemt als gevolg van toepassing van een techniek om de uitstoot van een NEC stof te verminderen) zijn geen voorbeelden bekend. Ook in andere internationale verdragen, richtlijnen en verordeningen – zoals de UN-ECE Convention on Long-Range Transboundary Air-Pollution (www.unece.org/env/lrtap/welcome.html) en de OSPAR⁴ – zijn geen emissieplafonds of emissiegrenswaarden voor fluoriden opgenomen, noch voor de lucht noch voor het oppervlaktewater.

Er bestaat wel een internationale verplichting ten aanzien van de monitoring van fluoridenemissies, namelijk op grond van de European Pollutant Release Transfer Register verordening (E-PRTR). Deze verordening (Verordening nr. 166/2006 betreffende de instelling van een Europees register inzake de uitstoot en overbrenging van verontreinigende stoffen en tot wijziging van de Richtlijnen 91/689/EEG en 96/61/EG) is sinds februari 2006 van kracht. De E-PRTR verordening vloeit voort uit het Aarhus verdrag (Aarhus Convention on Access to Information, Public Participation in Decision-making), dat tot doel heeft om toegang tot informatie over het milieu voor het publiek te waarborgen. De verordening verplicht bepaalde bedrijven om de emissiegegevens van diverse componenten te registreren en te rapporteren aan de overheid. De meeste van de bedrijven die hieraan moeten voldoen vallen ook onder de IPPC-richtlijn. Voor Nederland zijn dit voor de doelgroep Industrie ongeveer 1100 bedrijven. Deze moeten jaarlijks de uitstoot van circa 90 stoffen naar de bodem, het water en de lucht rapporteren en ook de hoeveelheden afval die het bedrijfsterrein verlaten. Om de uitstoot te bepalen moet een bedrijf een op het E-PRTR aangepast meet- en registratiesysteem hebben, waarbij ze gebruik moeten maken van de best beschikbare informatie. Wanneer een bedrijf geen eigen meetgegevens ter beschikking heeft, mag het gebruik maken van vergelijkbare installaties of kentallen uit de literatuur. Als ook die gegevens ontbreken, moet het bedrijf de emissies zelf schatten. Het bevoegde gezag moet deze gegevens beoordelen op volledigheid, consistentie en juistheid om ze vervolgens op te nemen in een nationaal register dat via internet toegankelijk is. De EU voegt alle informatie uit de nationale registers van de lidstaten samen tot een Europees register. Met het in werking treden van de verordening kwam de rapportageplicht van het European Pollutant Emission Register (EPER) te vervallen. Vanaf 2009 wordt de nationale regelgeving geïntegreerd met de het E-PRTR. Het Besluit Milieoverslaglegging (zie paragraaf 4.1.1) komt dan te vervallen en wordt vervangen door nieuwe regelgeving waarbij wel zo goed mogelijk zal worden aangesloten bij het huidige systeem van elektronische milieoverslaglegging, het e-MJV.

Rapportage is conform de E-PRTR-verordening verplicht voor die stoffen waarvan de drempelwaarde in de verordening wordt overschreden. Voor de emissie van fluoriden (als totaal F) in zowel het water als de bodem is de drempelwaarde 2 ton per jaar. Uit Tabel 7 kan worden afgelezen dat voor zeker 25 bedrijven de fluoridenemissie in het water boven deze drempelwaarde ligt. Deze bedrijven zijn dus

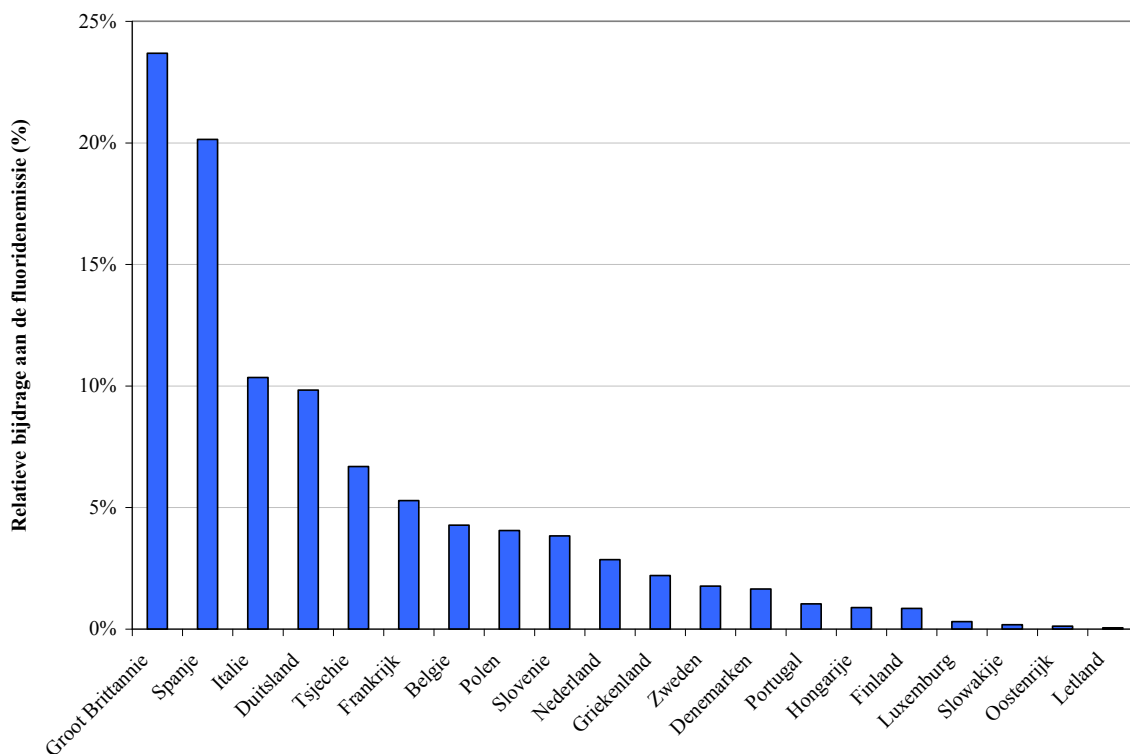
⁴ OSPAR staat voor de Oslo-Parijs Conventie voor de bescherming van het mariene milieu van de Noord-Oost Atlantische Oceaan inclusief de Noordzee (www.ospar.org). Aan dit verdrag doen vijftien landen mee. De Conventie bevat een lijst van ongeveer vierhonderd stoffen, waarvoor wordt gestreefd lozingen, emissies en verliezen naar het milieu stop te zetten, zodat ze niet meer of niet boven het natuurlijke achtergrondniveau voorkomen in de zee. Fluoriden komen van nature voor in zeewater; de huidige emissies zijn niet zo hoog dat het gehalte significant boven het natuurlijke achtergrondniveau komt.

verplicht de fluoridenemissie jaarlijks te rapporteren. In de praktijk wordt dat door veel meer bedrijven gedaan. De drempelwaarde voor de emissie van fluoriden (gedefinieerd als fluor en zijn anorganische verbindingen, uitgedrukt als HF) naar de lucht bedraagt 5 ton per jaar. Ruim 10 bedrijven hebben een emissie boven deze waarde (zie Tabel 6), maar ook hier geldt dat een veel groter aantal de jaarlijkse emissie aan fluoriden rapporteert.

Het is interessant om de fluoridenemissies van Nederland te vergelijken met die van andere EU landen. Hiervoor is gebruikgemaakt van de gegevens uit de EPER-database over 2004; in het E-PRTR, waarvoor was beoogd een eerste overzichtsrapportage te leveren over het jaar 2007, zijn namelijk nog geen gegevens over fluoriden verwerkt (wel van enkele andere componenten).

In Figuur 5 is de relatieve bijdrage van elke lidstaat aan de jaarlijkse fluoridenemissie van de industrie naar de lucht weergegeven. De totale emissie van al deze landen in 2004 bedroeg 13.800 ton en de bijdrage van de Nederlandse industrie daaraan was ongeveer 2,9%. Deze bijdrage is overigens gebaseerd op een gerapporteerde emissie van 395 ton. Uit Figuur 2 kan worden afgelezen dat de werkelijke emissie in 2004 aanzienlijk hoger was, namelijk ongeveer 760 ton. Dat komt vooral omdat de bijdrage van de keramische industrie niet in de EPER database is verwerkt. De meeste van deze bedrijven vielen namelijk niet onder de rapportageplicht. Verder zij opgemerkt dat van enkele landen (onder meer Estland en Ierland) gegevens ontbreken, maar dit zijn geen landen die een grote bijdrage leveren aan de fluoridenuitstoot.

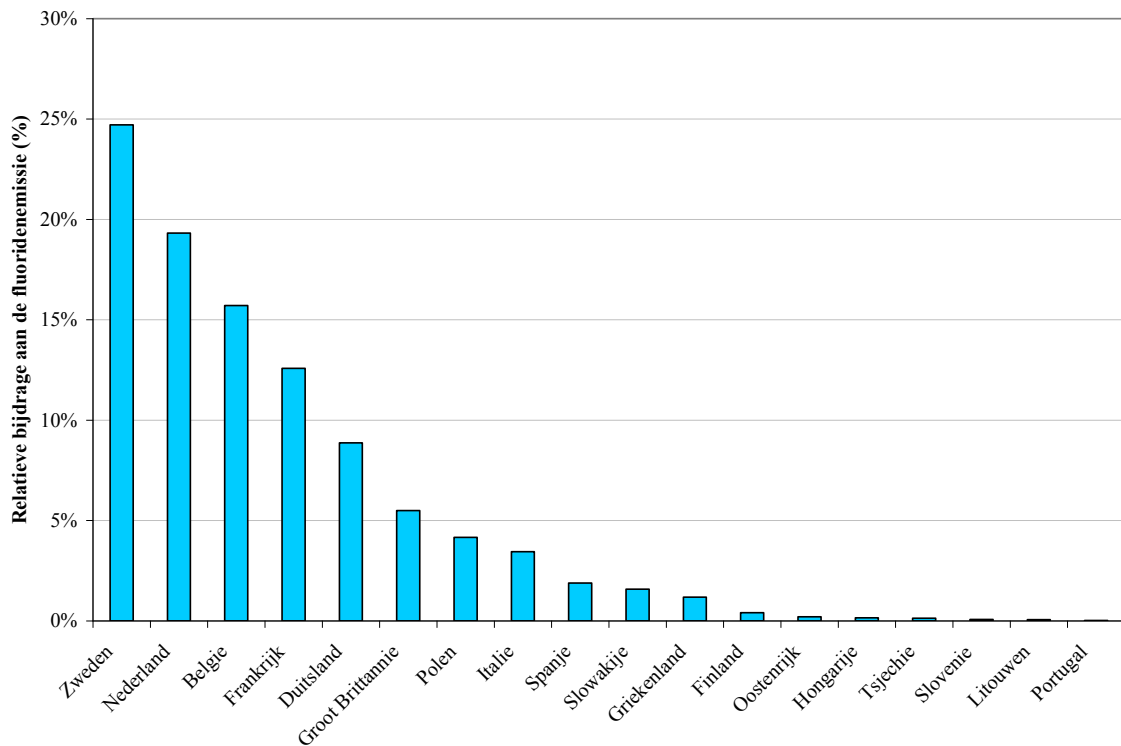
Europees gezien vormen verbrandingsinstallaties en energiecentrales de grootste bron van fluoriden, gevolgd door de basismetaalindustrie en de keramische industrie (waarvan andere landen blijkbaar wel emissies hebben gerapporteerd). Dit wijkt dus enigszins af van de Nederlandse situatie. De bijdrage van de chemische industrie is net als in Nederland beperkt tot enkele procenten.



Figuur 5 Relatieve bijdrage EU-lidstaten aan de fluoridenemissies naar de lucht in 2004

De bijdrage van elke lidstaat aan de jaarlijkse fluoridenemissie naar het oppervlaktewater is te vinden in Figuur 6. De totale emissie van deze landen in 2004 bedroeg 11.500 ton. De relatieve bijdrage van de Nederlandse industrie aan deze emissies is aanzienlijk hoger dan die voor het compartiment lucht, namelijk ongeveer 19%. Deze bijdrage is gebaseerd op een gerapporteerde emissie van 2220 ton, die goed overeenkomt met de waarde in Figuur 4. Dankzij deze hoge bijdrage is Nederland binnen de EU de op één na hoogste emittent van fluoridenemissies naar water.

Net als in Nederland is in de hele EU de chemische industrie de grootste veroorzaker van fluoridenemissie naar water. In beide gevallen ligt de bijdrage van deze doelgroep op ongeveer 56%. Andere grote bronnen zijn, Europees gezien, afvalverbrandingsinstallaties en stortplaatsen (21%) en de basismetaalindustrie (16%). Dit wijkt enigszins af van de specifiek Nederlandse situatie, waar de bijdrage van de doelgroep afvalverbranding zeer beperkt is.



Figuur 6 Relatieve bijdrage EU-lidstaten aan de fluoridenemissies naar het oppervlaktewater in 2004

4.5 Toekomstige ontwikkelingen

In de nabije toekomst zijn er geen beleidsmaatregelen te verwachten die de fluoridenemissies en daarmee ook de concentraties in de buitenlucht en het oppervlaktewater beïnvloeden, noch vanuit het Nederlandse noch vanuit het Europese milieubeleid.

In de jaren negentig zijn door diverse maatregelen en ontwikkelingen de emissies van fluoriden naar de lucht en vooral naar het oppervlaktewater fors verminderd. Bij de grootste bronnen zijn toen emissiebeperkende maatregelen genomen om te kunnen voldoen aan de eisen gesteld in de NeR. Met de inwerkingtreding van de IPPC-richtlijn en de implementatie ervan in de Wm en Wvo-vergunningen

is hier nog een extra slag gemaakt. De meeste grote bedrijven passen inmiddels BBT toe en voldoen aan de haalbare emissieconcentraties volgens de van toepassing zijnde BREF's. Deze bedrijven kunnen de emissies alleen nog verder reduceren door aanvullende maatregelen die gepaard gaan met ingrijpende investeringen en hoge kosten. Zonder duidelijke noodzaak of dwang zullen bedrijven naar verwachting daarom geen investeringen doen om deze emissies verder naar beneden te brengen, te meer daar de emissieplafonds voor andere milieuschadelijke stoffen meer aandacht vragen (Dönszelmann et al., 2007).

Een bedrijfstak waar mogelijk nog een reductie van emissies naar de lucht bereikt kan worden, is de keramische industrie. Deze bestaat uit een groot aantal relatief kleine bedrijven, zoals steen-, dakpan- en keramiekfabrieken. De meeste van deze bedrijven vallen niet onder het besluit Milieuverslaglegging, waardoor er weinig zicht is op de jaarlijkse fluoridenemissies per bedrijf en daardoor ook niet op de naleving van de emissie-eisen uit de NeR dan wel de haalbare emissiewaarden uit de 'BREF in the Ceramic Manufacturing Industry'. Volgens het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988) zou deze doelgroep door toepassing van rookgasreiniging een vergaande reductie kunnen bewerkstelligen (zie paragraaf 4.1.2), maar de vraag is of de kosten van de benodigde investeringen voor kleinere bedrijven zijn op te brengen.

Als gevolg van een toenemend aantal energiecentrales die steenkool (veelal in combinatie met biomassa) gebruiken als brandstof, zouden de emissies van de energiesector naar de lucht komende jaren kunnen stijgen. Die trend lijkt in de afgelopen jaren al te zijn ingezet getuige de toename van de emissies, hoewel die toename gedeeltelijk schijnbaar is, gezien het feit dat niet alle energiebedrijven consequent jaarlijks hun fluoridenemissies hebben gerapporteerd. Aan de andere kant is het gebruik van steenkool in 2008 iets gedaald ten opzichte van 2007 (www.milieuennatuurcompendium.nl). De gevolgen van deze ontwikkelingen voor de fluoridenemissies uit de energiesector zijn daarom niet goed te schatten, maar het effect op de totale emissie in Nederland zal waarschijnlijk beperkt zijn.

Het is wel van belang om zowel de emissies als de concentraties in het milieu te blijven monitoren, zodat bij een eventuele verdere stijging tijdig maatregelen genomen kunnen worden. Dat geldt vooral voor het compartiment lucht.

De monitoring van de emissies is echter nog voor verbetering vatbaar. In de meest recente jaarrapportages van verschillende branches in de FO-industrie wordt gemeld dat een deel van de e-MJV's niet of te laat worden aangeleverd door het bedrijf, hoewel het percentage (tijdig) ingediende e-MJV's geleidelijk is toegenomen (FO-Industrie, 2008; 2009). De controle van de e-MJV's door het bevoegde gezag gebeurt in de meeste gevallen wel op tijd en volledig, al zijn er ook hier uitzonderingen.

In een evaluatie over de data van prioritair stoffen in de Emissieregistratie uitte het MNP haar zorg en stelt zij dat de emissiegegevens beperkt betrouwbaar zijn en dat de betrouwbaarheid in de laatste jaren is afgenomen (Alkemade et al., 2005). Uit een onderzoek van de VROM-Inspectie in samenwerking met PricewaterhouseCoopers, de KEMA en het RIVM naar het validatieproces van milieujaarverslagen, bleek dat er een significant risico bestaat op fouten in de door bedrijven opgegeven emissiecijfers, die in de validatie door het bevoegde gezag onontdekt blijven (VROM-Inspectie, 2007). Ongeveer een kwart van de onderzochte emissies kreeg de kwalificatie 'niet betrouwbaar'. Dit onderzoek bracht eveneens aan het licht dat bij meer dan de helft van de doorgelichte bedrijven procedures ontbreken voor het opstellen van milieujaarverslagen en dat er bij veel bedrijven in de milieuvergunning geen (uniforme) voorschriften zijn opgenomen voor meet- en registratiesystemen van emissies. Het is niet bekend of de situatie sindsdien is verbeterd.

Wel is in dit onderzoek naar fluoriden gebleken dat er discrepanties en inconsistenties bestaan tussen de verschillende bronnen waarin emissies worden geregistreerd. Dit is duidelijk gemaakt in de paragraaf 4.1 van dit rapport. Deze situatie bemoeilijkt het maken van betrouwbare overzichten.

5 Concentraties in het milieu

5.1 Lucht

5.1.1 Methoden en meetlocaties

In Nederland worden verschillende methoden gebruikt om fluoriden in de lucht te meten. Grofweg kunnen deze methoden worden verdeeld in dynamische en statische (dat wil zeggen zonder aanzuiging van lucht) methoden. Met de dynamische technieken is het mogelijk de analysesresultaten direct uit te drukken in een concentratiewaarde in lucht ($\mu\text{g m}^{-3}$).

De statische methode (in Nederland wordt alleen de kalkpapiermethode gebruikt) levert geen concentratie, maar een zogenaamde immissielastwaarde op, uitgedrukt in $\mu\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}$. De opname van fluoriden in kalkpapier, een met calciumhydroxide geïmpregneerd filtreerpapier, is een passief proces, waarbij windsnelheid, relatieve vochtigheid en de verhouding tussen stofgebonden en gasvormige fluoriden een belangrijke rol spelen. Bij dezelfde concentratie in de lucht is de opname van fluoriden hoger bij een hogere windsnelheid en luchtvochtigheid.

Het Plant Research Instituut te Wageningen heeft op basis van 183 metingen rond enkele bronnen in Nederland en België een empirische formule opgesteld, waarmee het vierweeksgemiddelde fluoridegehalte in kalkpapier ($\mu\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}$) kan worden omgerekend naar een vierweeksgemiddelde fluorideconcentratie in de lucht ($\mu\text{g m}^{-3}$):

$$F_K = 7,714F_A^{1,302} \quad (r = 0,81; n = 183) \quad (1)$$

waarin

F_K = vierweeksgemiddelde fluoridegehalte in kalkpapieren in $\mu\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}$

F_A = vierweeksgemiddelde atmosferische fluorideconcentratie in $\mu\text{g m}^{-3}$

Op basis van deze omrekening komt het MTR voor de jaargemiddelde concentratie ($0,05 \mu\text{g m}^{-3}$) overeen met een fluoridengehalte van $0,16 \mu\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}$ op kalkpapier.

Hoewel de correlatie tussen F_A en F_K significant is ($r = 0,81$; $p < 0,001$), is er geen voor de hand liggende fysische verklaring voor het feit dat de exponent in de functie groter is dan 1. Ook geeft de correlatiecoëfficiënt aan dat de onzekerheidsmarge rondom voorspelde waarden van F_K bij gegeven F_A substantieel is. Bovendien is de bovengenoemde formule gebaseerd op waarnemingen bij relatief hoge belastingsniveaus; ook is de omrekening van F_K in F_A weinig kwantitatief (zie paragraaf 5.1.2).

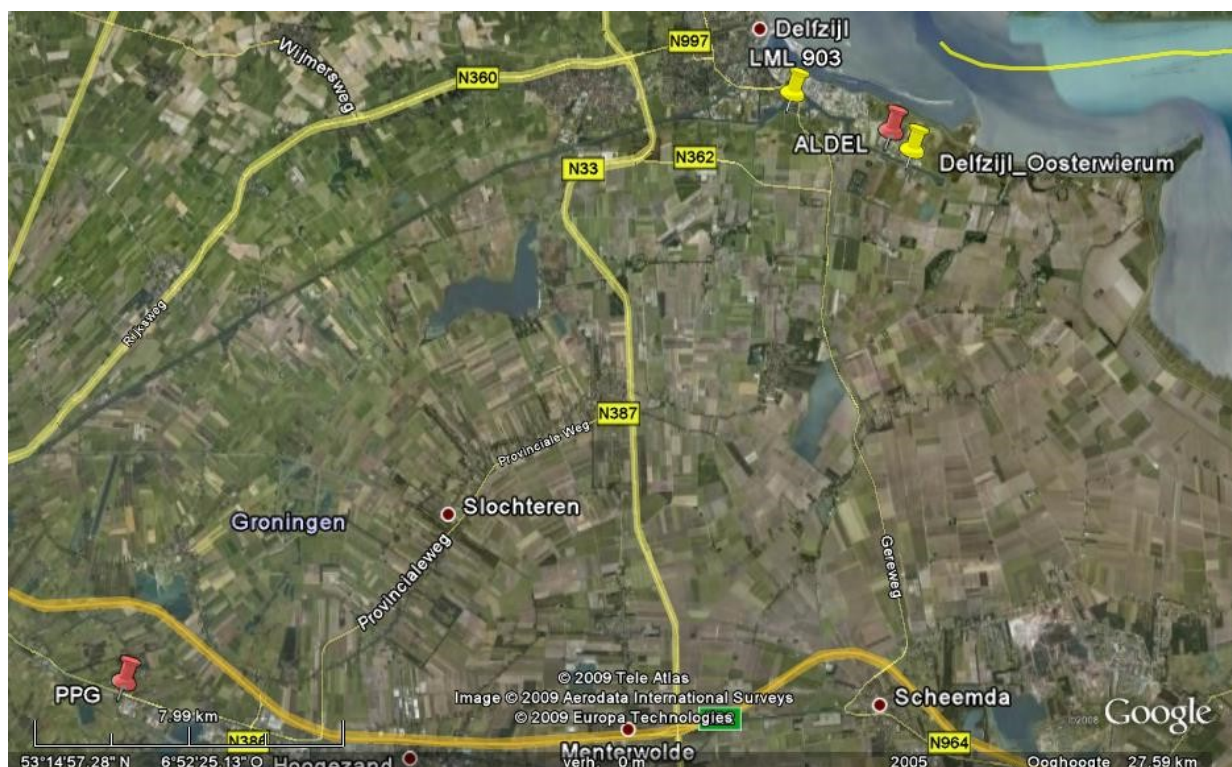
In het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit worden fluoriden gemeten met de kalkpapiermethode en wel op vijf stations (zie Tabel 8). Hierbij worden twee rijen van drie filters verticaal naast elkaar opgehangen in een behuizing die circa 1,5 m boven het maaiveld is opgesteld. De filters bevinden zich in een kastje, dat aan de zijkant en aan de onderkant gedeeltelijk open is om een optimale luchtcirculatie te realiseren. Door de vorm van het kastje worden grotere deeltjes niet 'ingevangen'. De expositieduur bedraagt vier weken. Het belaste kalkpapier wordt door de beheerder van de stations in een envelop naar het Plant Research Instituut te Wageningen opgestuurd, waar de fluoriden accumulatie ($\mu\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}$) wordt bepaald. Omdat de omrekening volgens de bovengenoemde empirische

formule zeer indicatief is, worden de resultaten in het jaarverslag Luchtkwaliteit (Beijk et al., 2009) op dit moment niet omgerekend.

Tabel 8 Stations in het LML, waar fluoriden worden gemeten

Station nummer	Site	Gemeten vanaf
235	Huijbergen-Vennekensstraat	1987
627	Bilthoven, RIVM-terrein	1978
724	Wageningen,IPO	1978
903	Delfzijl-Geefswesterweg	1990
(geen code)	Delfzijl-Oosterwierum	1990

De meetstations Huijbergen en Bilthoven worden beschouwd als onbelast, omdat er zich geen grote bronnen van fluoriden in de omgeving bevinden. Het meetstation in Wageningen is matig belast. In het rivierengebied in Gelderland, waar dit station ligt, bevinden zich diverse steenfabrieken die fluoriden emitteren. De meetstations in Delfzijl zijn belaste stations. Deze stations liggen in de buurt van de aluminiumproducent Aldel, die aanzienlijke hoeveelheden fluoriden uitstoot. Het meetstation LML903 ligt op circa 2,7 km afstand ten noordwesten van Aldel en het meetstation Oosterwierum (geen LML-code) op circa 0,7 km ten zuidoosten van dit bedrijf (zie Figuur 7).



Figuur 7 Google Earthfoto met daarop de ligging van de 2 LML-meetstations in Delfzijl (gele punaises) ten opzichte van de aluminiumproducent Aldel (rode punaise); ook is de locatie van de glasvezelfabriek PPG in Hogeveen (rode punaise) weergegeven

De provincie Groningen voert ook fluoridemetingen uit met de kalkpapiermethode, namelijk in Siddeburen en in Wildervank. Deze locaties liggen op enige afstand (10 tot bijna 30 km) van Aldel en van een andere belangrijke emittent: glasvezelfabriek PPG in Hoogezand. In 2008 is de provincie Groningen gestart met metingen op twee nieuwe meetlocaties, te weten in Noordpolderzijk (aan de noordkust) en aan Eemshaven, eveneens aan de kust, nabij het grensvlak van de Eems en de Waddenzee. Ook deze stations liggen op enige afstand van Aldel.

Naast deze metingen wordt fluoride met een dynamische methode gemeten en wel op vijf stations, namelijk in Nieuwdorp en Sas van Gent (beheerder: provincie Zeeland), in Vlaardingen (beheerder: DCMR), in Maastricht (beheerder: provincie Limburg) en ook op het LML-station 903 in Delfzijl. De metingen op het station Delfzijl zijn in 2001 gestopt en die in Vlaardingen in 2002. Echter, vanaf 1999 is daar ook gemeten met de kalkpapiermethode en deze metingen worden nu nog steeds gedaan.

In Vlaardingen en Delfzijl werd de dubbelfiltermethode toegepast. Bij deze methode wordt de lucht door een dubbelfilter gezogen: de aerosolen met daarin de stofgebonden fluoriden worden verzameld op een verwarmd inert stoffilter dat de gasvormige fluoriden ongehinderd doorlaat. De gasvormige fluoriden worden verzameld op een tweede, basisch geïmpregneerd filter. Met deze metingen worden daggemiddelde concentraties fluoriden in lucht ($\mu\text{g m}^{-3}$) bepaald. Hieruit kunnen het jaargemiddelde en het maximum daggemiddelde van de fluoridenconcentratie worden berekend. Vlaardingen is een matig belast station. In het Botlekgebied liggen enkele bedrijven die fluoriden emitteren, onder andere Aluminium & Chemie Rotterdam (emissie van 3,7 ton fluoriden in 2008) en Hexion Specialty Chemicals (emissie van 1,7 ton fluoriden in 2008). Het meetstation Vlaardingen ligt op enkele kilometers van deze bronnen.

In Nieuwdorp en Sas van Gent wordt een met KOH geïmpregneerd enkel filter gebruikt. Als vuistregel is een verhouding gasvormig/stofgebonden fluoride van 10/90 aangenomen. Deze metingen zijn puur bedoeld om de gevolgen van en veranderingen in de industriële uitstoot in het Sloegebied en het industriegebied bij het kanaal Terneuzen-Sas van Gent te monitoren. Het meetpunt Nieuwdorp ligt op ongeveer 4 km afstand ten noordoosten van het Sloegebied. In het Sloegebied liggen drie grote industriële bronnen: aluminiumproducent ZALCO BV, het fosfaatverwerkend bedrijf Thermphos en de kolencentrale van energieproducent EPZ te Borssele, met een gezamenlijke fluoridenemissie van ongeveer 150 ton in 2008 (zie Tabel 6). In het andere industriegebied levert kunstmestproducent Rosier NL (voorheen Zuidchemie) een significante bijdrage aan de fluoridenemissie (emissie van 1,1 ton fluoriden in 2008). Het meetpunt Sas van Gent ligt op minder dan een kilometer afstand van dit industriegebied. Nieuwdorp en Sas van Gent zijn daarom, net als Delfzijl, belaste locaties, gelegen in de omgeving van een industriegebied met enkele grote fluoridenbronnen.

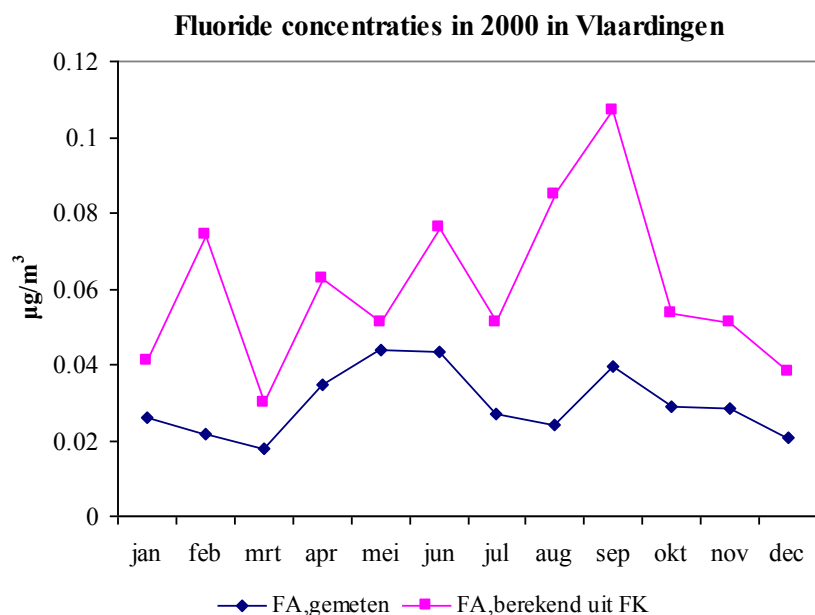
Gedurende enige tijd zijn door de provincie Limburg fluoridemetingen in omgevingslucht verricht. Deze metingen hadden tot doel de gevolgen van de uitstoot uit de ENCI en enkele andere bedrijven (Mosa, Sfinx, Verenigde Glasfabriek) te kunnen bepalen. De concentraties gebruikt in dit rapport zijn data uit 1991 tot en met 2004, gemeten in Maastricht, op het dak van gebouw Z van het Gouvernement, gelegen aan de Limburglaan. De gebruikte methode is de enkelfiltermethode. Tot 1995 is fluoride bepaald in fijn stof (PM-10) en vanaf 1995 in totaal stof (in de periode van vóór 1995 was de filter voorzien van een PM-10 kop; vanaf 1995 worden de metingen zonder de PM-10 kop uitgevoerd). Voor een betere vergelijking zijn de PM-10 concentraties door de provincie omgerekend naar totaal stofconcentraties door deze met een factor 1,3 te vermenigvuldigen (aanname: $\text{TSP} = 1,3 \times \text{PM-10}$). De bemonstering vond één keer per vijf dagen plaats en de bemonsteringsduur is 24 uur. De metingen zijn gestopt in 2004.

5.1.2 Kwaliteit van de gerapporteerde fluoridenconcentraties in lucht

De gangbare methode voor het meten van de fluoridenbelasting in Nederland is de kalkpapiermethode. Alleen in belaste gebieden waar acute effecten kunnen optreden, wordt fluoride nog met de dynamische methode gemeten. Vanwege de verschillen tussen de gebruikte dynamische methoden (enkelfilter, dubbelfilter en enkelfilter met correctie voor de fractie van gasvormige en stofgebonden fluoriden) is het niet mogelijk om deze data een-op-een met elkaar te vergelijken.

Met de kalkpapiermethode kan de fluoridenconcentratie in de lucht worden berekend via formule 1. Gemiddeld blijkt de relatie F_A en F_K redelijk te kunnen worden omschreven met bovengenoemde formule. Deze relatie is vastgesteld op basis van datasets afkomstig van diverse locaties in Nederland en België en verklaart 66% van de variatie in F_A . Er is gekozen voor een fit door de oorsprong (dus $F_K = 0$ als $F_A = 0$) en een machtsfunctie, omdat dit de hoogste correlatie oplevert, maar op fysische gronden zou een lineaire relatie misschien meer voor de hand liggen. Bovendien is formule 1 gebaseerd op waarnemingen bij relatief hoge belastingsniveaus, terwijl de kalkpapiermethode juist op onbelaste locaties wordt toegepast. Ook hangt de accumulatie-efficiëntie van fluoride in kalkpapier af van onder meer de windsnelheid, de luchtvochtigheid, de verhouding gasvormig en stofgebonden fluoride en de blootstellingsduur. Hierdoor is de relatie tussen F_A en F_K nogal afhankelijk van de lokale condities. Deze zaken vergroten mogelijk de onnauwkeurigheid van de omrekening van F_K in F_A . Er moet daarom voorzichtig worden omgesprongen met het toetsen van omgerekende concentraties aan het MTR.

In Vlaardingen werden tussen 1999 en 2002 fluoriden gemeten met zowel de kalkpapiermethode als de dubbelfiltermethode. In Figuur 8 zijn de direct gemeten concentraties (dubbelfiltermethode) en de omgerekende concentraties (kalkpapiermethode) met elkaar vergeleken. Hieruit blijkt dat de omgerekende concentraties systematisch hoger zijn dan de direct gemeten waarden. Het verschil bedraagt gemiddeld een factor 2. Zoals gezegd kan de verhouding tussen F_A en F_K afhankelijk zijn van lokale condities.



Figuur 8 Fluoridenconcentraties in Vlaardingen, bepaald met de dubbelfiltermethode respectievelijk berekend uit de accumulatie op kalkpapier (bron: P. Kummu, DCMR)

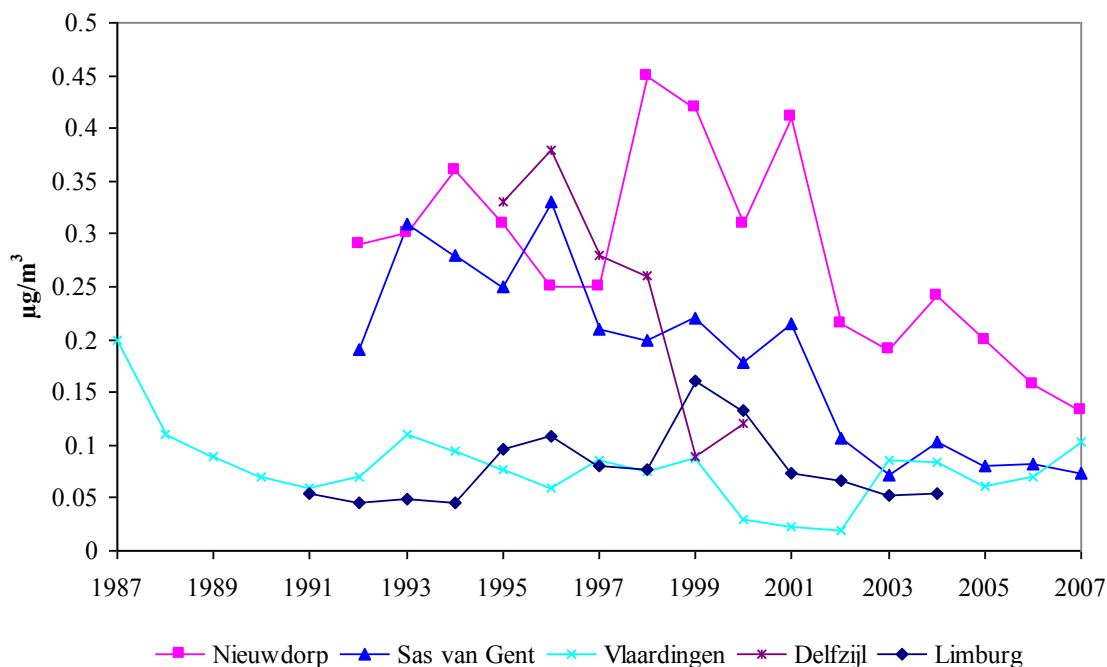
Samengevat:

- Er is op dit moment geen officiële, gevalideerde methode om de fluoridenaccumulatie om te rekenen naar de fluoridenconcentratie in de lucht. In de Jaaroverzichten Luchtkwaliteit rapporteert het RIVM de fluoridenaccumulatie zonder omrekening.
- Verschillende partijen gebruiken de formule $F_K = 7.714 * F_A^{1.302}$ om de fluoridenconcentratie in de lucht te berekenen. Het gebruik van deze omrekening is om de volgende redenen kwetsbaar:
 - De formule is gebaseerd op oude metingen (jaren tachtig) waarvan de data niet gedocumenteerd zijn.
 - De omrekening is gebaseerd op waarnemingen bij relatief hoge belastingsniveaus, terwijl de kalkpapiermethode juist op onbelaste locaties wordt toegepast. Het extrapoleren van deze omrekening naar lage concentratie kan tot grote onnauwkeurigheid leiden.
 - De accumulatie-efficiëntie van fluoriden in kalkpapier is afhankelijk van onder meer de windsnelheid, de luchtvochtigheid, de verhouding gasvormig en stofgebonden fluoride en de aanwezigheid van andere stoffen (onder andere SO_2). Hierdoor is de relatie tussen F_A en F_K nogal afhankelijk van de lokale condities. Het gebruik van één omrekening voor heel Nederland kan tot extra onnauwkeurigheid leiden.
- Uit beschikbare data (Figuur 8) blijkt dat de berekende concentratie tot een factor 2 hoger kan zijn dan de met de dubbelfiltermethode gemeten concentratie. Dit betekent dat de werkelijke achtergrondconcentratie in Nederland gunstiger kan zijn dan de geschatte fluoridenconcentratie, zoals weergegeven in de volgende paragraaf (onder meer in Figuur 14). Deze hypothese moet echter worden geverifieerd en daarvoor zou een nieuw vergelijkingsonderzoek nodig zijn.

5.1.3 Gemeten concentraties en immissielastwaarden

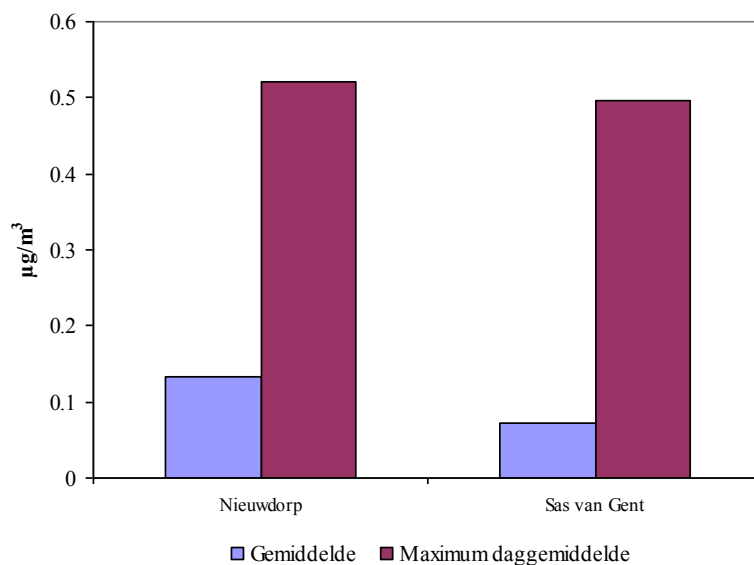
Het verloop van de jaargemiddelde concentratie fluoriden in de lucht, gemeten met de dynamische methoden, is weergegeven in Figuur 9. Ter illustratie staat in Figuur 10 voor de stations Nieuwdorp en Sas van Gent de verhouding tussen het maximum daggemiddelde en het jaargemiddelde in 2007. Deze figuur laat het verschil tussen de twee locaties duidelijk zien. Hoewel de maximum daggemiddelden op deze locaties vergelijkbaar zijn, is het jaargemiddelde op de locatie Nieuwdorp ongeveer een factor 2 hoger dan op het station Sas van Gent. Nieuwdorp ligt op ongeveer 4 km afstand ten noordoosten van het Sloegebied waar drie grote industriële bronnen liggen, terwijl Sas van Gent in de nabijheid (minder dan 1 km) van wat kleinere fluoridenbronnen ligt.

Ontwikkeling van de jaargemiddelde concentratie fluoride in de lucht



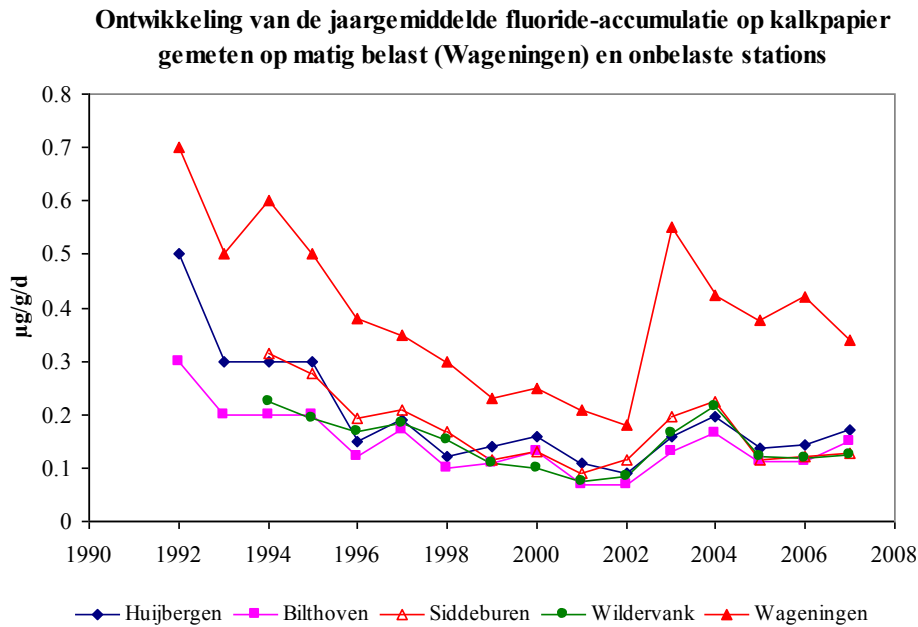
Figuur 9 Fluoridenconcentratie in lucht, bepaald met de dubbelfilter (Vlaardingen, Delfzijl) respectievelijk enkelfilter methode (Nieuwdorp, Sas van Gent, Limburg); de data in Vlaardingen vanaf 2002 zijn bepaald met de kalkpapiermethode

Maximale dag- en jaargemiddelde concentratie in lucht in 2007

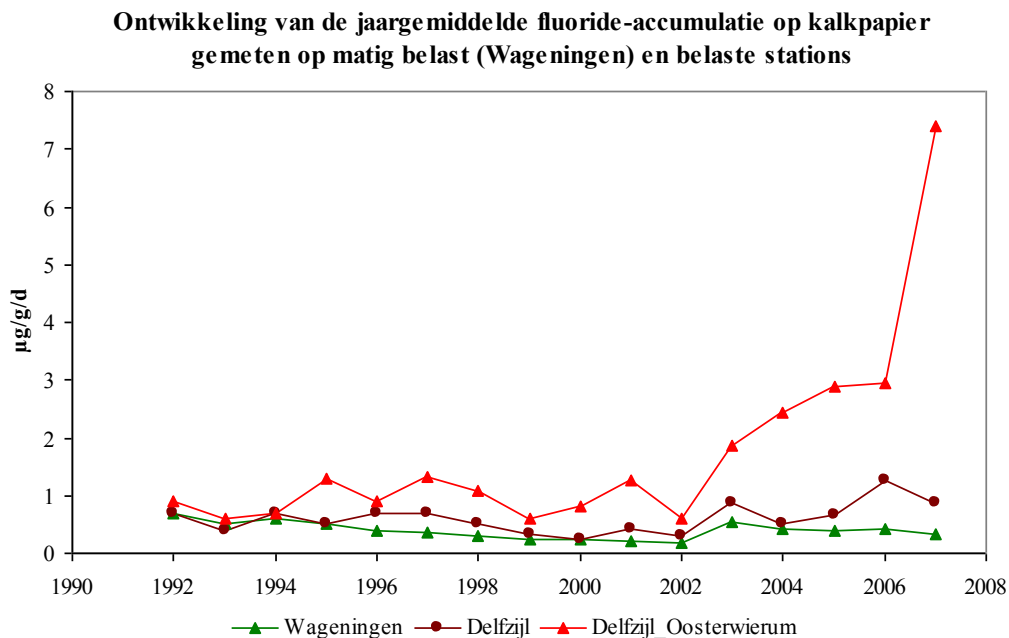


Figuur 10 Maximale dag- en jaargemiddelde concentratie in lucht in 2007 (enkelfilter methode)

In Figuur 11 en Figuur 12 is de fluoride-accumulatie die is gemeten op onbelaste respectievelijk belaste stations, weergegeven. Ter vergelijking is in beide figuren ook de accumulatie die is bepaald op het matig belaste station Wageningen, opgenomen.



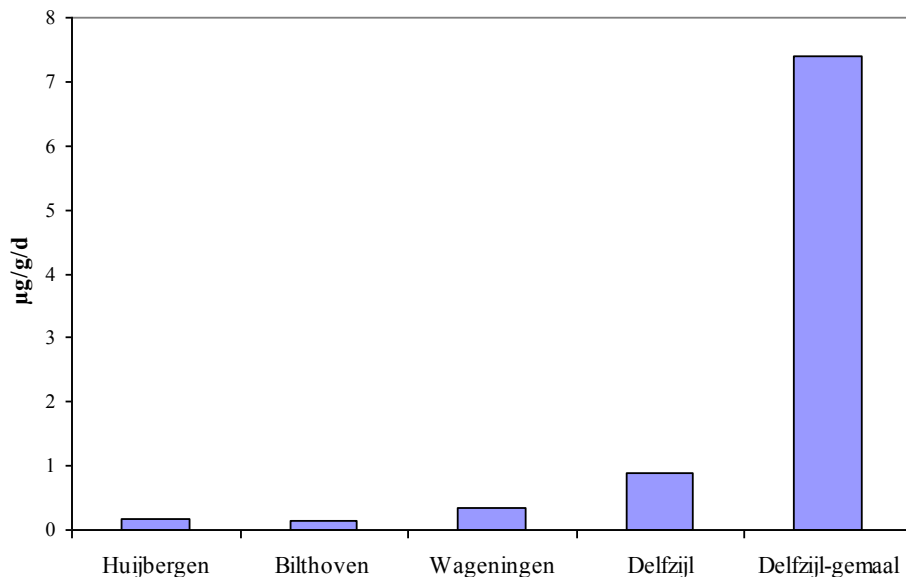
Figuur 11 Verloop van de jaargemiddelde fluoride-accumulatie op kalkpapier op matig belaste en onbelaste stations



Figuur 12 Verloop van de jaargemiddelde fluoride-accumulatie op kalkpapier in Wageningen (matig belast) en Delfzijl (belast)

Uit Figuur 12 blijkt dat de concentratie op het station Delfzijl-Oosterwierum na 2002 fors is toegenomen. Dit meetpunt wordt voornamelijk belast door de emissies van de nabijgelegen aluminiumfabriek Aldel. Deze emissies zijn volgens data uit de milieujarverslagen van dit bedrijf in de periode van 1990 tot 2005 geleidelijk afgenomen van 145 naar ongeveer 70 ton. Sinds 2006 zijn de emissies echter weer gestegen, tot 104 ton in 2008 (het bedrijf overschrijdt daarmee de toegestane emissie van 82 ton in hun Wm-vergunning). Deze toename is echter niet zo hoog als de stijging van de jaargemiddelde concentratie op het station Delfzijl Oosterwierum. Mogelijk zijn er ook andere factoren die de verspreiding beïnvloeden, zoals een gewijzigde warmtehuishouding, waardoor de effectieve emissiehoogte en daarmee de concentratie op leefniveau worden beïnvloed. De zeer hoge accumulatie gemeten in 2007 blijft echter uitzonderlijk hoog vergeleken bij die van de jaren daarvoor.

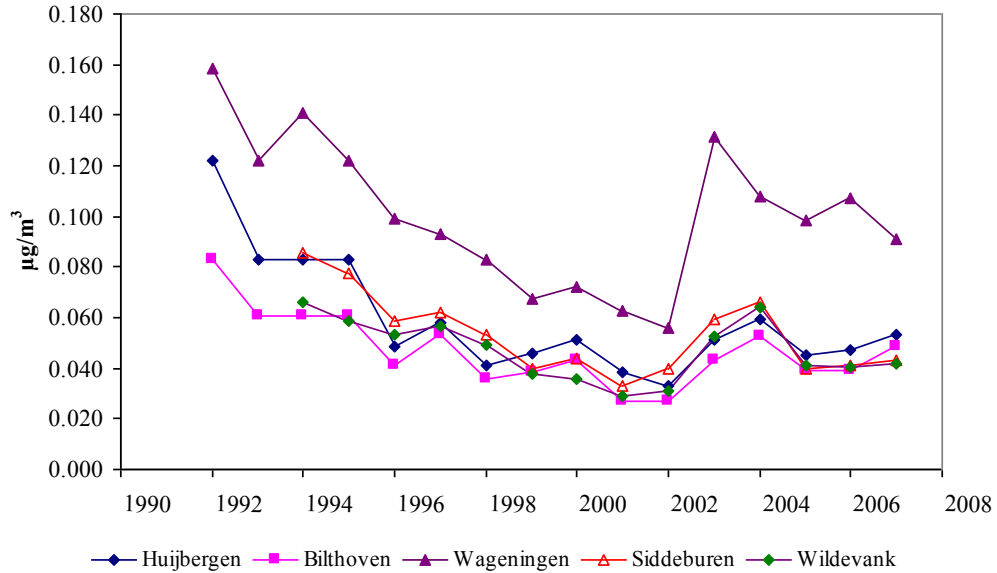
Jaargemiddelde fluoride-accumulatie in 2007



Figuur 13 Jaargemiddelde fluoride-accumulatie in 2007

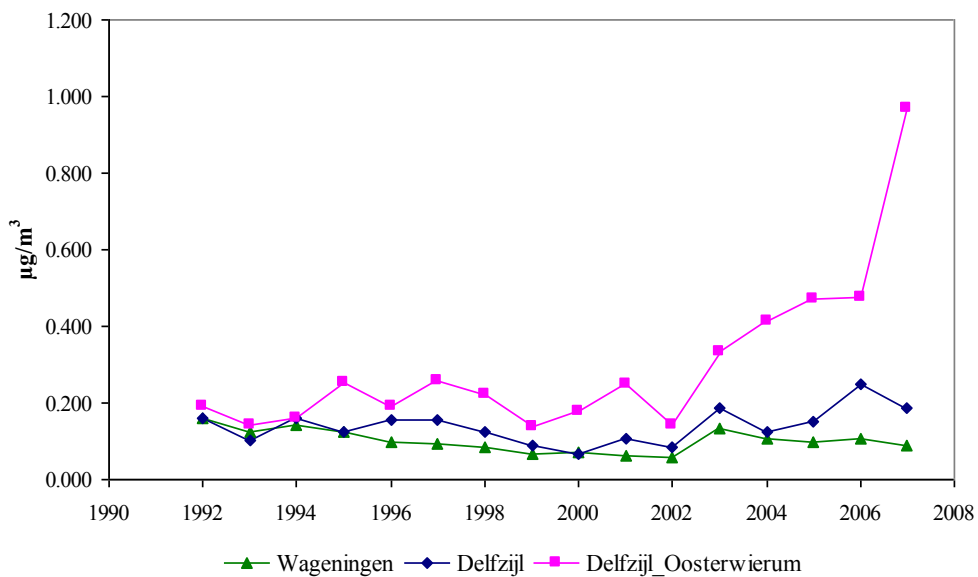
Uit de fluoride accumulatie op kalkpapier kan met behulp van vergelijking (1) de fluoridenconcentratie in lucht worden bepaald. Hoewel deze omrekening indicatief is, zoals toegelicht in paragraaf 5.1.2, zijn – om een indruk te krijgen van de concentratieniveaus in lucht op deze stations – de op deze wijze berekende concentraties weergegeven in Figuur 14 en Figuur 15.

Ontwikkeling van de jaargemiddelde fluoride concentratie in de lucht matig belast (Wageningen) en onbelaste stations



Figuur 14 Geschatte fluoridenconcentratie in lucht, op basis van de accumulatie op kalkpapier op matig belast (Wageningen) en onbelaste locaties (Huijbergen, Bilthoven, Siddeburen en Wildervank)

Ontwikkeling van de jaargemiddelde fluoride concentratie in de lucht matig belast (Wageningen) en belaste stations



Figuur 15 Geschatte fluoridenconcentratie in lucht, op basis van de accumulatie op kalkpapier op matig belast (Wageningen) en belaste locaties (Delfzijl)

Uit Figuur 14 kan worden afgeleid dat de fluoridenconcentratie in lucht op de onbelaste meetlocaties Huijbergen en Bilthoven rondom het MTR van $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ ligt. Er moet echter voorzichtig worden omgesprongen met het toetsen van deze concentraties aan het MTR, omdat ze zijn berekend uit de fluoridenaccumulatie op kalkpapier. Ook de concentratie op de locaties Siddeburen en Wildervank liggen rondom het MTR. Deze locaties liggen op meer dan 10 km van de dichtstbij gelegen industriële bronnen en kunnen daarom als niet of nauwelijks direct belast worden beschouwd.

De geschatte concentraties in Wageningen en Sas van Gent zijn ongeveer een factor 2 hoger en in Nieuwdorp liggen ze de laatste jaren ongeveer een factor 3 boven het MTR (zie Figuur 9).

In Vlaardingen is de fluoridenconcentratie ook hoger dan het MTR. Opgemerkt wordt dat data vanaf 2003 zijn vastgesteld met de kalkpapiermethode en dat deze daardoor minder nauwkeurig zijn. Uit het vergelijkingsonderzoek uitgevoerd door DCMR (zie Figuur 8) blijkt dat de berekende concentratie ongeveer een factor 2 hoger is dan de concentratie gemeten met de dubbelfiltermethode. In 2002, toen de dynamische metingen zijn gestopt, alsook enkele jaren daarvoor, lag de concentratie onder het MTR. Het zou dus zo kunnen zijn dat de toename vanaf 2003 geen 'echte' stijging is, maar dat deze een gevolg is van het gebruik van de accumulatiemethode inclusief de indicatieve omrekening.

De geschatte concentratie in Delfzijl-Oosterwierum is ongeveer 10 keer hoger dan het MTR, zelfs als de extreem hoge concentratie van 2007 buiten beschouwing wordt gelaten. Ook op het andere meetstation in Delfzijl wordt het MTR overschreden (met een factor 3 á 4). Vanaf 2002 is op beide stations in Delfzijl een toename van de fluoridenconcentratie waargenomen. Zoals gezegd, zijn de emissies van de nabijgelegen aluminiumfabriek Aldel in deze periode niet toegenomen, aldus de gegevens uit de milieujaarverslagen van dit bedrijf.

De gemeten concentraties in Maastricht (provincie Limburg) laten een forse toename zien in de jaren 1999 en 2000, met een hoogste jaargemiddelde concentratie van $0,16 \mu\text{g m}^{-3}$ (driemaal het MTR). Het is niet bekend of die toename is veroorzaakt door tijdelijk toegenomen emissies van nabijgelegen industriële bronnen, omdat van deze bronnen emissiegegevens ontbreken. In theorie zouden ook buitenlandse bronnen een rol kunnen hebben gespeeld (dit is niet verder nagetrokken). Voor 1999 lag de jaargemiddelde concentratie tussen anderhalf en tweemaal het MTR. Sinds 2002 ligt de concentratie rondom het MTR. Opmerking: tot 1995 was de gemeten concentraties aanmerkelijk lager, maar dat zou kunnen liggen aan het gebruik van de PM-10 kop (zie paragraaf 5.1.1).

De meeste overschrijdingen van het daggemiddelde MTR vonden plaats in 1999. In dat jaar was bij 4 van de 56 metingen de concentratie hoger dan de norm van $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$. In 2004 werd deze norm op geen van de meetdagen overschreden.

Naast reguliere metingen in een meetnet zijn er in het voorjaar van 2001 door het ECN enkele metingen gedaan in de omgeving van de glasvezelfabriek PPG in Hoogezand. De provincie Groningen en de VROM Inspectie Noord waren opdrachtgever voor deze metingen. De aanleiding voor deze meetcampagne waren klachten van de bevolking over misselijkheid, hoofdpijn, verkoudheid, eczeem en stank. De omwonenden schreven deze klachten toe aan luchtverontreiniging veroorzaakt door de rookpluim van PPG. Verder bleek er schade (zogenaamde 'vroeg herfst') te zijn aan bomen in de omgeving. Een onderzoek van Alterra in 2000 (Eerden en van Alfen, 1998; Kopinga, 2000) wees uit dat de schadesymptomen aan diverse beplantingen in de omgeving van Westerbroek, een dorp dicht bij PPG, hoofdzakelijk konden worden toegeschreven aan een overmatige blootstelling aan fluoriden. In de vegetatie werd ook een verhoogd fluoridgehalte aangetroffen. Deze kwestie speelde al jaren, maar werd geïntensiveerd door het optreden van acute irritatie aan de ogen van enkele buitensporters, die dat toeschreven aan emissies van PPG (Butter, 1999). Deze bewering is echter in strijd met het gegeven dat tijdens het incident de windrichting niet van de fabriek af richting het sportveld stond. Niettemin heeft de GGD Groningen (2000) vervolgens onderzoek gedaan naar de gezondheidsklachten en kwam dit instituut tot de conclusie dat er geen risico's voor de gezondheid waren te verwachten door emissies

van PPG. Ook bleek uit verspreidingsberekeningen uitgevoerd door de provincie, dat de concentraties in de lucht niet boven de gezondheidskundige normen zouden liggen (overigens wel boven het jaar- en daggemiddelde MTR). Niettemin werd het toch nodig gevonden om meer inzicht te krijgen in de daadwerkelijke concentraties fluoriden en andere stoffen in de lucht.

ECN heeft op twee dagen, waarbij de wind van het bedrijf naar het meetpunt waaide, met behulp van een Steam Jet Aerosol Collector (SJAC) en een Steam Jet Aerosol TSP Sampler (SJATS) halfuursgemiddelde concentraties gemeten van de volgende componenten: HF, HCl, HNO₃ en SO₂ (alle gasvormig) en fluoriden, chloriden, nitraat, sulfaat en zuur in fijne (tot 10 µm) en grovere (10 tot 40 µm) deeltjes. Deze deeltjes betroffen voornamelijk waterdruppels uit de schoorsteen van PPG, al dan niet aangegroeid door vocht in de atmosfeer.

Rekening houdend met alle meetonzekerheden werd geconcludeerd dat door de emissies van PPG de concentraties fluoriden (soms van HF en fluoriden in fijne en grote deeltjes) in de lucht in het benedenwindse gebied 0,5 tot 3 á 4 µg m⁻³ bedroegen. Dit was in overeenstemming met de resultaten van de verspreidingsberekeningen die de provincie Groningen had gedaan. Zij kwamen tot maximale 8-uursgemiddelde concentraties van ongeveer 10 µg m⁻³. De hiermee corresponderende jaargemiddelde concentratie in de leefomgeving werd berekend op 0,5 µg m⁻³ en dat is ruim boven het MTR van 0,05 µg m⁻³, maar lager dan de gezondheidskundige norm (humane MTR) van 1,6 µg m⁻³. In de beoordeling van risico's en effecten moet ook rekening worden gehouden met de andere uitgestoten stoffen (in het bijzonder zwaveldioxide en zuur aerosol, die mogelijk een synergetische werking hebben met HF), maar dat valt buiten het bestek van dit onderzoek.

In het rapport van de GGD Groningen (2000) wordt ook melding gemaakt van concentraties die in 1977 in Westerbroek zijn gemeten door de Landbouw Universiteit Wageningen. Er werden gemiddelde concentraties gevonden van 0,6 tot 2,4 µg m⁻³ met uitschieters van uurgemiddelde concentraties tot 17 µg m⁻³. Deze waarden zijn van dezelfde orde als de door ECN gemeten en de door de provincie berekende concentraties.

Vergelijkbare hoge concentraties fluoriden, in de orde van 1 tot 6 µg m⁻³, werden gemeten in de leefomgeving rond industriële bronnen in Noorwegen (aluminiumsmelter; in Vike, 2005) en India (kunststofabriek; in Pandey en Nagda, 2004). In Noorwegen lag de gemiddelde concentratie op circa 500 m van de fabriek op 2,2 µg m⁻³. Dat is twee- viermaal hoger dan op het meetpunt Delfzijl-Oosterwierum.

Samengevat kan dus worden gesteld dat in onbelaste gebieden de jaargemiddelde concentratie fluoriden ongeveer rond het MTR van 0,05 µg m⁻³ lijkt te liggen en dat in belaste gebieden het MTR (nog) wordt overschreden met grofweg een factor 2 tot 3.

Het daggemiddelde MTR (0,3 µg m⁻³) wordt eveneens op een aantal locaties overschreden, getuige de maximale waarden in Figuur 10. In 2005 en 2006 bedroeg het aantal dagen met overschrijding van de norm in Nieuwdorp 47 respectievelijk 51. In Limburg is er in 2004 geen overschrijding gemeten, terwijl in 2002 en 2003 de daggemiddelde concentratie op respectievelijk 3 en 1 van ongeveer 60 metingen boven de norm lag. Omgerekend naar een jaar is dat ongeveer zes tot achttien dagen per jaar. Verder kan op grond van statistische overwegingen worden beredeneerd dat, als de jaargemiddelde concentratie 0,05 µg m⁻³ is (onbelaste gebieden), er een aantal dagen moet zijn waarbij de daggemiddelde concentratie hoger is dan 0,3 µg m⁻³. Bij een lognormale verdeling van de achtergrondconcentratie bedraagt het maximale aantal overschrijdingsdagen elf, maar waarschijnlijk zal het in de buurt van vier dagen liggen (van Zweeden, *pers commun*).

In de directe omgeving van grote bronnen van fluoriden komen incidenteel concentraties voor die ruim boven het MTR liggen. De metingen en verspreidingsberekeningen rond het bedrijf PPG hebben dit laten zien. Ook de effecten van deze overschrijding, namelijk schade aan diverse planten en bomen, zijn duidelijk aangetoond. Het beschreven onderzoek rond PPG dateert van 2001. De emissies van dit

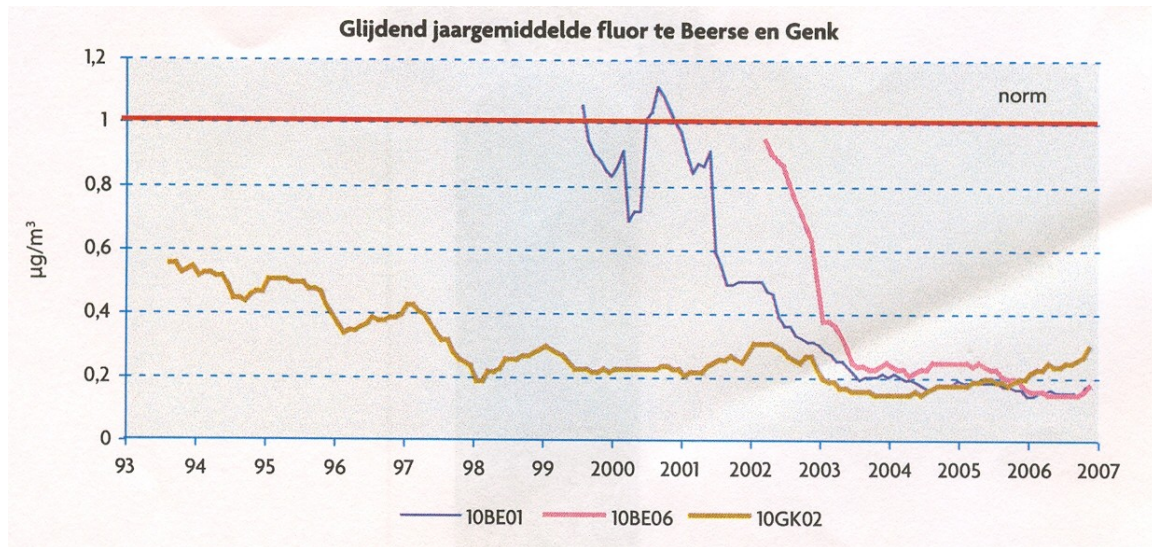
bedrijf zijn sindsdien afgenomen van ongeveer 46 ton in 2000 tot 4,7 ton in 2008. Dat betekent overigens niet dat de concentraties in de omgeving ook zijn afgenomen. Die zijn immers ook afhankelijk van andere parameters, zoals de warmte-emissie uit de schoorsteen. Er zijn aanwijzingen dat de concentraties in de omgeving niet zijn afgenomen (van Zweeden, *pers commun*). Ook de meetwaarden op de stations in Delfzijl geven aan dat nabij grote bronnen, in dit geval Aldel, verhoogde concentraties fluoriden in lucht voorkomen. De jaargemiddelde concentraties op deze stations liggen een factor 3 tot 10 boven het MTR. We komen hier nog op terug in paragraaf 5.1.4 bij de bespreking van de resultaten van verspreidingsberekeningen aan enkele grote fluoridenbronnen.

In de figuren met het verloop van de fluoridenconcentraties is ook te zien dat deze in de afgelopen jaren fors zijn gedaald, vooral op de belaste meetlocaties in de industriegebieden in Zeeland. Daar is in vijftien jaar tijd een daling van gemiddeld genomen een factor 3 bereikt. Die daling is het sterkst rond het jaar 2000, op één piek in 2001 na. In Nieuwdorp deed zich eind jaren negentig zelfs eerst nog een stijging voor. Een nadere bestudering van de emissiegegevens leert dat de emissies van de belangrijkste fluoriden emitterende bedrijven in het Sloegebied en Zeeuws-Vlaanderen rond dezelfde periode zijn gedaald als de gemeten concentraties op de Zeeuwse meetstations.

In Delfzijl zijn de concentraties niet gedaald. Vanaf 2002 zijn ze zelfs toegenomen. Die toename is vermoedelijk veroorzaakt door een combinatie van een stijging van de fluoridenemissies en een afname van de warmte-emissie uit de hallen van de aluminiumfabriek Aldel, de grootste nabijgelegen bron. Op de onbelaste en matig belaste locaties bedraagt de daling ongeveer een factor 2 (zie Figuur 9 en Figuur 14). De grootste afname op de onbelaste locaties vond plaats voor 1995, vergelijkbaar met de daling van de totale fluoridenemissies (zie Figuur 2).

De laatste jaren lijken de emissies in Nederland niet meer significant af te nemen. Het is niet bekend in hoeverre de emissies in omringende landen zich zullen ontwikkelen (zoals vermeld in paragraaf 4.1.1 dragen deze fors bij aan de concentraties in Nederland), maar aangenomen mag worden dat zich daar dezelfde trend voordoet als in Nederland. Dit wordt enigszins geïllustreerd door resultaten van metingen in Vlaanderen (zie hieronder). Daardoor zullen de concentraties in de lucht de komende jaren nauwelijks meer dalen.

Figuur 16 laat de ontwikkeling zien van de fluoridenconcentratie in Vlaanderen. In Vlaanderen wordt fluoride dagelijks op drie locaties gemeten, op twee stations in Beerse en één station in Genk. Al deze stations zijn belast. De stations in Beerse staan onder invloed van steenbakkerij Wienerberger en het station in Genk ligt op nog geen kilometer van het bedrijf Ugine & ALZ, dat staal produceert. De concentraties op deze stations laten tot 2003 een sterk dalende trend zien en vanaf 2004 is de concentratie min of meer stabiel. Het jaargemiddelde in 2007 was 0,21 tot 0,24 $\mu\text{g m}^{-3}$, ongeveer een factor 4 hoger dan het Nederlandse MTR. Er is in Vlaanderen vooral aandacht voor de gezondheid van de mens. In het jaarverslag, waar deze gegevens uit afkomstig zijn, wordt de jaargemiddelde concentratie daarom vergeleken met de zogenaamde WGO-richtwaarde van 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (deze is ongeveer vergelijkbaar met de chronische gezondheidskundige norm van 1,6 $\mu\text{g m}^{-3}$; zie Tabel 3). De gemeten jaargemiddelden liggen duidelijk lager dan deze richtwaarde. Er zijn geen metingen op onbelaste stations gerapporteerd.



Figuur 16 Ontwikkeling van fluoridenconcentratie in Vlaanderen (gemeten op belaste stations)

De streefwaarde voor fluoriden in de lucht is gedefinieerd als een honderdste van het jaargemiddelde MTR en bedraagt daarmee $0,0005 \mu\text{g m}^{-3}$. Volgens het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988) komt deze waarde overeen met de natuurlijke achtergrondconcentratie. De herkomst van dit natuurlijke achtergrondniveau is echter niet duidelijk; in het Basisdocument wordt weliswaar vermeld dat deze waarde is berekend, maar niet op basis waarvan. In het verlengde hiervan wordt aangegeven dat, rekening houdend met antropogene emissies, de achtergrondconcentratie op wereldschaal in de orde van $0,003 \mu\text{g m}^{-3}$ ligt. Dat is hoger dan de streefwaarde, maar aanzienlijk lager dan de gemiddelde concentratie in onbelaste gebieden in Nederland.

De gegevens in dit hoofdstuk laten zien dat de streefwaarde voor fluoriden in de lucht in Nederland nimmer gehaald zal worden. Deze streefwaarde heeft echter geen directe betekenis ten aanzien van de bescherming van het milieu of de volksgezondheid. De streefwaarde heeft, net als het MTR, ook geen wettelijke status.

5.1.4 Berekende concentraties rond grote industriële bronnen

De meetlocaties in de verschillende meetnetten, zoals beschreven in paragraaf 5.1.1, geven geen volledig beeld van de fluoridenconcentraties in de lucht over heel Nederland. Er is een beperkt aantal regionale meetstations, waarmee een indicatie wordt verkregen van de concentraties in onbelaste gebieden. Daarnaast zijn er meetlocaties in enkele gebieden waar een aanzienlijk deel van de belangrijkste industriële bronnen van fluoriden is geconcentreerd (Noordoost-Groningen, Zeeland en het Rijnmondgebied). De hier gemeten waarden geven een redelijk goed inzicht in de niveaus in deze industriegebieden, maar het beeld van de concentraties in de directe leefomgeving van grote bronnen is beperkt.

Om het inzicht hierin te vergroten, zijn door het RIVM voor enkele bedrijven verspreidingsberekeningen uitgevoerd. Met deze berekeningen kan ook worden getoetst of de concentraties die op meetlocaties bij bronnen zijn gemeten consistent zijn met de gerapporteerde emissies.

Voor de berekeningen zijn bedrijven geselecteerd op basis van gegevens uit paragraaf 4.1.2 en Tabel 6. Voor de selectie en berekeningen zijn de gegevens over het jaar 2007 gebruikt, omdat die over 2008 op

dat moment nog niet beschikbaar waren. Bij de selectie werd rekening gehouden met de eis dat van de belangrijkste typen bronnen (ijzer- en staalfabrieken, aluminiumindustrie, glas- en glasvezelproducenten, energiecentrales, keramische industrie, chemische industrie) minstens één representant in de lijst moest zijn opgenomen. De selectie heeft geleid tot de volgende keuze.

- Aldel in Delfzijl (aluminiumproducent; doelgroep basismetaalindustrie). In 2007 had dit bedrijf, samen met de andere grote aluminiumproducent in Nederland, ZALCO NV, van alle bronnen de hoogste fluoridenemissie (94 ton). Het grootste deel (80%) van de emissies komt uit de twee elektrolysehallen via het dak (lijnbron). Deze hallen zijn ongeveer 1 km lang, 26 m breed en 20 m hoog. Door de hoge temperatuur in de hallen is de warmte-emissie fors (43 en 66 MW), maar gezien de lengte van de hal zal deze warmte-emissie niet leiden tot een grote pluimstijging. Daarnaast worden fluoriden geëmitteerd uit de 35 m hoge schoorsteen van de gasreinigingsinstallatie.
- Corus in IJmuiden (ijzer- en staalfabriek; doelgroep basismetaalindustrie). De emissies van Corus over de jaren heen geven een grillig beeld, maar over het geheel genomen zijn ze in de periode van 1985 tot 2007 gedaald. In 2007 werd de emissie geschat op circa 24 ton. De emissies zijn afkomstig uit verschillende bronnen van de sinterfabriek, de pelletfabriek en de oxystaalfabriek.
- PPG Industries Fiber Glas in Hoogezand (glasvezelfabriek; doelgroep overige industrie). Dit bedrijf was jarenlang een van de grootste bronnen van fluoriden in Nederland, maar sinds 2000 zijn de emissies aanzienlijk afgenomen, tot een kleine 10 ton in 2007. Fluoriden worden geëmitteerd uit twee schoorstenen van ovens, beide voorzien van een gaswasser, en twee andere puntbronnen waarlangs de afgassen van het zogenaamde refinery proces (ongereinigd) worden uitgestoten. De emissies uit de ovens zorgen samen voor 80% van de fluoridenuitstoot. Hierbij is rekening gehouden met het feit dat de gaswassers gedurende 2% van de tijd niet in werking zijn en dat het afgas dus ongereinigd vrijkomt. De schoorstenen van de ovens zijn 36 m hoog. De emissiepunten van de andere bronnen liggen op 22 en 32 m hoogte.
- De Nuon centrale Hemweg in Amsterdam (energiecentrale; doelgroep energiesector). Dit bedrijf was in 2007 de grootste bron van fluoriden in de energiesector met een gerapporteerde emissie van 29 ton (later is dit bijgesteld naar 18 ton). De emissies van andere kolengestookte energiecentrales varieerden in 2007 van 10 tot 23 ton. De emissies zijn met name afkomstig uit steenkool. De centrale heeft één emissiepunt, een schoorsteen van 175 m hoogte.
- Thermphos International BV in Vlissingen (fosforproducent; doelgroep chemische industrie). Met een emissie van ongeveer 20 ton in 2007 is dit bedrijf de enige grote bron van fluoriden uit de groep chemische industrie. Andere chemische bedrijven stoten niet meer dan 2 ton per jaar uit. De fluoriden bij Thermphos zijn afkomstig uit de fosfaaterts, die als grondstof wordt gebruikt; ze komen vrij tijdens het sinterproces. Dit proces vindt plaats in drie ovens, waarvan er meestal twee in gebruik zijn. Het afgas uit de ovens wordt gereinigd met een natte gaswasser, waarmee een groot deel van de fluoriden wordt afgevangen. De schoorstenen van de ovens zijn 55 m hoog. Door het hoge vochtgehalte van het afgas zal de pluim minder hard stijgen dan berekend op basis van de afgastemperatuur. Om die reden zijn er berekeningen gedaan met een warmte-inhoud van 0 MW en een warmte-inhoud van ruim 8 MW (gebaseerd op de afgastemperatuur).
- Kleiwarenfabriek Buggenum in Buggenum, Limburg (steenfabriek; doelgroep overige industrie). De keramische industrie bestaat uit een groot aantal bedrijven, die elk op zich een beperkte hoeveelheid fluoriden uitstoten. Omdat de bronhoogte meestal laag is ten opzichte van die van grote industrieën (bij de fabriek in Buggenum 25 m), kan de emissie toch leiden tot verhoogde concentraties in de directe leefomgeving. Het bedrijf in Buggenum is gekozen omdat de uitstoot uit deze fabriek in het verleden meerdere malen tot klachten heeft geleid. Naar aanleiding daarvan hebben de provincie Limburg en de GGD enkele jaren geleden onderzoek gedaan naar de gevolgen van deze emissies; er zijn daarbij de nodige gegevens verzameld, die nu zijn gebruikt voor de verspreidingsberekeningen.

Van enkele van deze bedrijven zijn de concentraties in de leefomgeving al berekend door de vergunningverlener. Deze data zijn bij de vergunningverlener opgevraagd. Ter verificatie hebben we daarnaast ook zelf een paar berekeningen uitgevoerd aan deze bedrijven. In alle gevallen kwamen de resultaten redelijk goed overeen.

Voor de andere bedrijven zijn de relevante brongegevens, zoals coördinaten, bronhoogte, diameter, emissie, afgasdebiet, afgastemperatuur en ruwheidslengte, opgevraagd bij de vergunningverlener of via een andere informatiebron. Deze parameters zijn gebruikt voor de verspreidingsberekeningen. Bij lage bronnen is ook rekening gehouden met eventuele gebouwinvloed.

De berekeningen zijn gedaan volgens het Nieuw Nationaal Model (TNO, 1998). Dit model is ontwikkeld door de KEMA, TNO en het RIVM. Het model is algemeen geaccepteerd als hét verspreidingsmodel voor hoge puntbronnen en wordt onder meer toegepast bij het verlenen van vergunningen. Het model is uitvoerig gevalideerd met behulp van metingen. In de afgelopen jaren is het model verder ontwikkeld, zodat ook zaken als gebouwinvloed en situaties met zeer lage bronnen doorgerekend kunnen worden.

Bij Aldel is de situatie wat betreft het modelleren van de verspreiding nogal ingewikkeld. De provincie Groningen heeft in afstemming met het bedrijf en TNO een methodiek ontwikkeld om de verspreiding toch zo goed mogelijk te berekenen (Zweeden, 2008). Hiertoe zijn de twee langwerpige hallen gemodelleerd als een groot aantal (424) naast elkaar gelegen puntbronnen en zijn de fluoridenemissie en de warmte-emissie over deze bronnen verdeeld. Ook is rekening gehouden met gebouwinvloed. Er bestaan meerdere computerprogramma's van het Nieuw Nationaal Model. In dit onderzoek is gekozen voor het programma Stacks (versie 6.2) van de KEMA. Dit programma is geschikt om concentraties te berekenen rondom bronnen als het gaat om risicobeoordelingen en toetsing van grenswaarden. Voorwaarde is wel dat daarbij rekening wordt gehouden met de onzekerheden in het model. Praktisch gezien betekent dit dat bij de vergelijking van een berekende blootstelling met de van toepassing zijnde norm of grenswaarde een marge van ongeveer een factor 2 moet worden gehanteerd.

Voor elk bedrijf zijn zowel de jaargemiddelde als de percentielen van daggemiddelde concentraties berekend. Deze waarden kunnen worden vergeleken met de MTR-waarden voor lucht. Hieronder worden per bedrijf de resultaten kort besproken.

Aldel

De berekende maximum jaargemiddelde concentratie in de directe omgeving van het bedrijf bedraagt $1 \mu\text{g m}^{-3}$ (Zweeden, 2008). Bij deze berekening is uitgegaan van de vergunde emissie (82 ton per jaar) en een warmte-emissie gebaseerd op gegevens uit 2007. Tot op een afstand van ongeveer 6 km van het bedrijf is de berekende bijdrage van Aldel aan de jaargemiddelde concentratie $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ of hoger. Let wel: dit is exclusief de achtergrondwaarde in het gebied. Het aantal dagen dat de daggemiddelde concentratie boven het MTR van $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ligt, varieert van naar schatting 100 of meer in de directe omgeving van het bedrijf tot circa 10 op ongeveer 10 km afstand.

Interessant is de concentratie die is berekend op het punt waar zich het meetstation Delfzijl-Oosterwierum bevindt. Dit punt bevindt zich op 700 m ten zuidoosten van Aldel. De berekende jaargemiddelde concentratie daar ligt op ongeveer $0,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Deze waarde komt redelijk goed overeen met de gemeten concentraties, weergegeven in Figuur 15. Op het andere meetpunt bij Delfzijl, gelegen op 2,7 km in noordwestelijke richting, is de berekende concentratie circa $0,25 \mu\text{g m}^{-3}$ (exclusief achtergrondniveau). Dat is iets hoger dan de gemeten waarden. Het zij opgemerkt dat de gemeten concentraties in de lucht zijn afgeleid uit de met de kalkpapiermethode bepaalde waarden.

De meetlocatie Siddeburen ligt op circa 10 km ten zuidwesten van Aldel. De concentratie berekend met het verspreidingsmodel bedraagt daar $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ (exclusief achtergrondniveau). Dat is ongeveer even

hoog als de concentratie afgeleid uit de metingen met de kalkpapiermethode, waarbij echter het achtergrondniveau impliciet wel is inbegrepen.

Het lijkt er enigszins op dat de verspreidingsberekeningen een redelijk goede voorspelling geven van de concentraties in de nabije omgeving van Aldel, echter een overschatting van de concentraties op afstanden van enkele kilometers of meer. Verder kunnen de werkelijke concentraties zijn toegenomen door veranderingen in de warmte-emissie uit de elektrolysehallen (zie paragraaf 5.1.3). Het is duidelijk dat in een gebied van enkele tientallen vierkante kilometers de MTR-waarden voor zowel jaargemiddelde als daggemiddelde concentraties worden overschreden.

Corus

De provincie Noord-Holland heeft in het kader van de Revisievergunning van Corus (Provincie Noord-Holland, 2007) verspreidingsberekeningen gemaakt op basis van de emissies van HF. Voor zover uit de informatie in dit document valt af te leiden, is gerekend met de gegevens van de bron met de grootste emissie (de rookgasafvoer van de sinterfabriek) met de aanname dat de emissieconcentratie in het afgas 1 mg m_0^{-3} bedraagt. Dit komt overeen met een jaarlijkse emissie van 17 ton en dat is lager dan de totale emissie aan fluoriden uit het bedrijf.

Volgens deze berekeningen is de maximum jaargemiddelde concentratie ongeveer $0,01 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (exclusief achtergrondniveau). Dit maximum bevindt zich op het bedrijfsterrein. Daarbuiten is de berekende concentratie lager. Er zijn geen daggemiddelde concentraties berekend.

Omdat niet alle fluoridenemissies van het bedrijf zijn meegerekend, zijn de berekende concentraties onderschat. De door Corus opgegeven fluoridenemissie in 2007 is ongeveer anderhalf maal zo hoog als de emissie waarmee is gerekend. De concentraties in de leefomgeving zullen echter minder dan anderhalf maal zo hoog zijn dan berekend, omdat de bronnen op verschillende plaatsen op het terrein liggen en elk een andere verspreidingskarakteristiek hebben. De maximum jaargemiddelde concentratie in de omgeving van het bedrijf is dan in elk geval niet hoger dan $0,015 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, wat kan worden aangemerkt als een beperkte bijdrage aan het bestaande achtergrondniveau.

NUON centrale Hemweg

Vanwege de hoge bronhoogte (175 m) en de forse pluimstijging zijn de fluoridenconcentraties rondom deze energiecentrale laag. De maximum jaargemiddelde concentratie bedraagt minder dan $0,002 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (exclusief achtergrondniveau) en de hoogst berekende daggemiddelde concentratie is $0,03 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. De bijdrage van de emissies van de centrale aan het achtergrondniveau is dus gering. De verwachting is dat dit ook voor de andere energiecentrales het geval zal zijn.

PPG Industries Fiber Glas

De provincie Groningen heeft verspreidingsberekeningen uitgevoerd met Stacks (versie 6.2) van de KEMA (Zweeden, 2006). In de berekeningen zijn de emissies van beide ovens en de twee afzuigpunten van het refinery proces meegenomen. Er is aangenomen dat het afgas uit de ovens gedurende 2% ongereinigd vrijkomt. Bij de laagste bron (22 m hoog) is rekening gehouden met gebouwinvloed, bij de andere was dat niet nodig.

De maximum jaargemiddelde concentratie ligt op 500 m ten noordoosten van het bedrijf en bedraagt $0,16 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (exclusief achtergrondniveau). Tot op ongeveer 1 á 2 km van het bedrijf ligt de berekende jaargemiddelde concentratie boven het MTR van $0,05 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Het aantal dagen dat de daggemiddelde concentratie boven het MTR van $0,3 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ ligt, varieert van 60 op 500 m van het bedrijf tot 10 op ongeveer 2,5 km.

Thermphos International BV

Bij een warmte-inhoud van 8 MW is de berekende maximum jaargemiddelde concentratie ongeveer $0,02 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (exclusief achtergrondniveau). Dit maximum ligt op meer dan 1 km van het bedrijf. Op de meetlocatie Nieuwdorp bedraagt de berekende bijdrage van het bedrijf ongeveer $0,005 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Bij een

warmte-inhoud van 0 MW wordt de berekende maximum jaargemiddelde concentratie $0,12 \mu\text{g m}^{-3}$ en komt het maximum dicht bij het bedrijf te liggen, namelijk op ongeveer 600 m. De bijdrage op de meetlocatie Nieuwdorp wordt dan circa $0,015 \mu\text{g m}^{-3}$. De werkelijke bijdrage zal waarschijnlijk tussen de twee berekende waarden met geen dan wel een hoge in warmte-inhoud liggen.

De gemeten concentraties in Nieuwdorp zijn gemiddeld ruim tweemaal zo hoog als het landelijke achtergrondniveau (zie Figuur 9). Die verhoging is groter dan verwacht zou worden op basis van de bijdrage van Thermphos. In het Sloegebied liggen echter nog twee andere grote bronnen die fluoriden uitstoten: de aluminiumfabriek ZALCO en de kolencentrale van EPZ. Vooral van de aluminiumfabriek is ook een significante bijdrage te verwachten, getuige de resultaten van de berekeningen voor Aldel.

Kleiwarenfabriek Buggenum

In 2000 heeft de GGD met het model OPS indicatieve berekeningen gedaan van de verspreiding van enkele stoffen (waaronder fluoriden) die door de fabriek werden geëmitteerd. De resultaten komen goed overeen met die van de voor dit onderzoek gedane berekeningen.

De maximum jaargemiddelde concentratie, op ongeveer 300 m ten noordoosten van de bron, bedraagt $0,17 \mu\text{g m}^{-3}$ bij een emissie van 5 ton per jaar. Deze emissie is afgeleid uit metingen in 2000, uitgevoerd door de Stichting technisch centrum voor de keramische industrie in opdracht van de fabriek. Eerder zijn bij het bedrijf emissies van 6,5 ton per jaar gemeten (dit getal wordt genoemd in een notitie van de GGD; de herkomst is niet helemaal duidelijk). Het jaargemiddelde MTR wordt overschreden in een gebied van 400 tot 800 m rondom het bedrijf. Het aantal dagen dat de daggemiddelde concentratie boven het MTR van $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ligt, varieert van 50 op 300 m van het bedrijf tot 15 op ongeveer 1 km.

Van 7 april tot en met 27 mei 2004 heeft de provincie Limburg met de directe dubbelfilter methode daggemiddelde concentraties fluoriden gemeten op een meetpunt 300 m ten zuidoosten van de fabriek. De hoogst gemeten concentratie was $0,26 \mu\text{g m}^{-3}$ en het gemiddelde over de meetperiode bedroeg $0,06 \mu\text{g m}^{-3}$. Dit gemiddelde is iets lager dan de berekende waarde, maar de meteorologie tijdens de meetperiode was niet helemaal representatief.

De berekeningen zijn gedaan met gegevens uit de periode dat de onderzoeken van de provincie en de GGD plaatsvonden (2000 tot 2005). Voor zover bekend heeft het bedrijf sindsdien maatregelen getroffen in de vorm van verhoging van de schoorsteen met 10 tot 15 m. De concentraties op leefniveau zijn daardoor waarschijnlijk gedaald. Niettemin tonen de berekeningen aan dat dit soort steenfabrieken met een lage bronhoogte een substantiële bijdrage leveren aan de fluoridenconcentraties in de omgeving. De gemeten concentraties op de locatie Wageningen (zie Figuur 14), die boven het MTR liggen, zouden hierdoor verklaard kunnen worden. Wageningen ligt namelijk in een rivierengebied, waar zich verschillende steenfabrieken bevinden.

Samenvatting verspreidingsberekeningen

Van de zes bedrijven, waarvoor verspreidingsberekeningen zijn gedaan, hebben er twee een zeer beperkte invloed op de concentraties in de leefomgeving, namelijk Corus en de NUON centrale. De bijdrage van Thermphos kan als matig worden omschreven. Omdat de fluoridenconcentratie in onbelaste gebieden al rond het MTR ligt, kan elke bijdrage een overschrijding van het MTR veroorzaken. Echter, in het geval van deze bedrijven is die bijdrage dan gering.

De berekende concentraties rond de andere drie bronnen liggen wel duidelijk boven het MTR. Het gebied waar sprake is van een overschrijding varieert in omvang van enkele honderden vierkante meters (kleiwarenfabriek) tot enkele tientallen vierkante kilometers (Aldel). De relatief grote impact van de uitstoot van Aldel wordt niet alleen bepaald door de grootte van de emissie, maar ook door de relatief lage bronhoogte en beperkte warmte-emissie (vooral de laatste jaren).

Te verwachten is dat bij bedrijven met een vergelijkbare emissiestatistiek als de in dit onderzoek doorgerekende bedrijven het effect op de leefomgeving ook vergelijkbaar zal zijn. Dat geldt

bijvoorbeeld voor ZALCO en Aldel. Het effect van ZALCO is terug te vinden in de concentraties op het meetpunt Nieuwdorp. De concentraties zijn weliswaar lager dan in Delfzijl, maar het meetpunt Nieuwdorp ligt dan ook verder weg van ZALCO, namelijk ongeveer 4 km. Bovendien dragen Thermphos en de kolencentrale van EPZ hier ook aan bij.

5.2 Regenwater

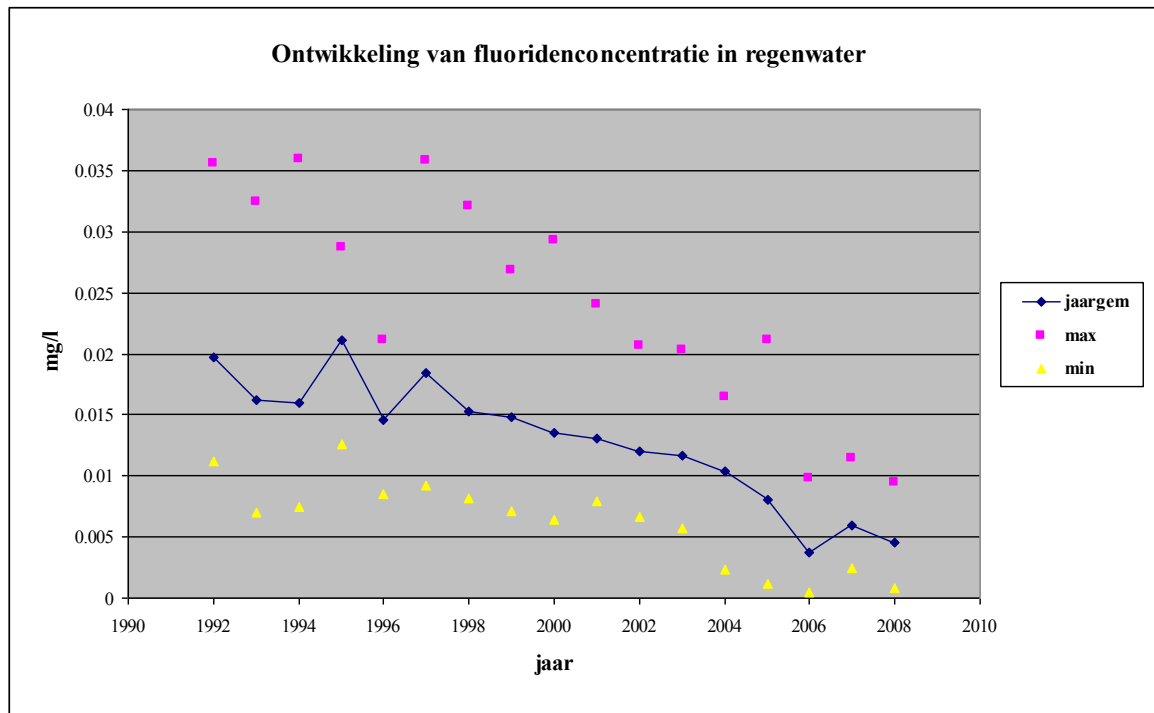
Sinds begin jaren negentig worden op meer dan vijftien plaatsen in het LML fluoridenconcentraties in regenwater gemeten. Vanaf 2005 is het aantal stations gereduceerd tot elf. De monsternamen van regenwater voor analyse op hoofdcomponenten (onder andere fluoride) en zware metalen vindt plaats met behulp van zogenaamde 'wet-only' vangers. Dit zijn instrumenten waarvan de opvangtrechter met een deksel is afgesloten wanneer er geen regen valt. Bij het begin van regenval geeft de bij de regenvanger behorende detector een signaal af om het deksel te openen. Na de regenval sluit het deksel weer automatisch. De bijdrage van droge depositie in de trechter tijdens droge perioden wordt aldus geëlimineerd. Op elk station staan twee vangers opgesteld: één voor de analyse van hoofdcomponenten en één voor de analyse van zware metalen.

De opvangtrechter en de verzamel fles van al deze vangers zijn gemaakt van glas. Voor nadere bijzonderheden wordt verwezen naar Buijsman (1989) en Elzakker (2001).

De monsters voor analyse op hoofdcomponenten en zware metalen worden op tweewekelijkse basis verzameld en aan het eind van twee periodes van twee weken samengevoegd. Op deze manier worden in een jaar tijd dertien monsters per station geanalyseerd.

In Figuur 17 is het verloop weergegeven van de jaargemiddelde concentraties over alle meetlocaties in Nederland van 1992 tot en met 2008. In Figuur 17 staan ook de maximale en minimale jaargemiddelde concentraties van de afzonderlijke locaties aangegeven. De concentraties in regenwater zijn gerelateerd aan die in de lucht, maar er is geen vergelijking waarmee de ene waarde in de andere kan worden omgerekend. De processen van uitwisseling tussen de lucht- en waterfase in regendruppels zijn te ingewikkeld om in een eenvoudig rekenmodel te vatten. Wel is te verwachten dat de concentraties in regenwater en de lucht dezelfde trend laten zien en dat blijkt inderdaad het geval. De daling van de concentraties in regenwater houdt grofweg gelijke tred met die in de lucht en ook die van de emissies. Bij deze grafiek moet het volgende worden opgemerkt: omdat de concentratie op belaste locaties vele malen groter is dan op onbelaste locatie, is het verloop van de gemiddelde concentratie vooral bepaald door het verloop van de concentratie op belaste locaties. Van de elf locaties waarop de fluoridenconcentratie in regenwater is bepaald, hebben vier locaties, namelijk 231 (Gilze), 434 (Rotterdam), 318 (Philippine) en 134 (Beek), hoge concentraties. Deze concentraties vertonen een sterke daling over de periode 2004 tot 2008, resulterend in een forse daling van de gemiddelde concentratie. Deze daling geeft echter niet de trend over heel Nederland weer. De trendlijn 'min', die de minimale jaargemiddelde concentratie op een locatie weergeeft (meestal is die locatie het station Kollumerwaard of Valthermond), vertoont hetzelfde verloop als de geschatte concentratie op een onbelaste locatie in de lucht (zie Figuur 14). In beide gevallen is er vanaf 2004 geen daling te zien.

Er is geen norm voor fluoridengehalte in regenwater.



Figuur 17 Ontwikkeling van fluoridenconcentratie in regenwater in Nederland

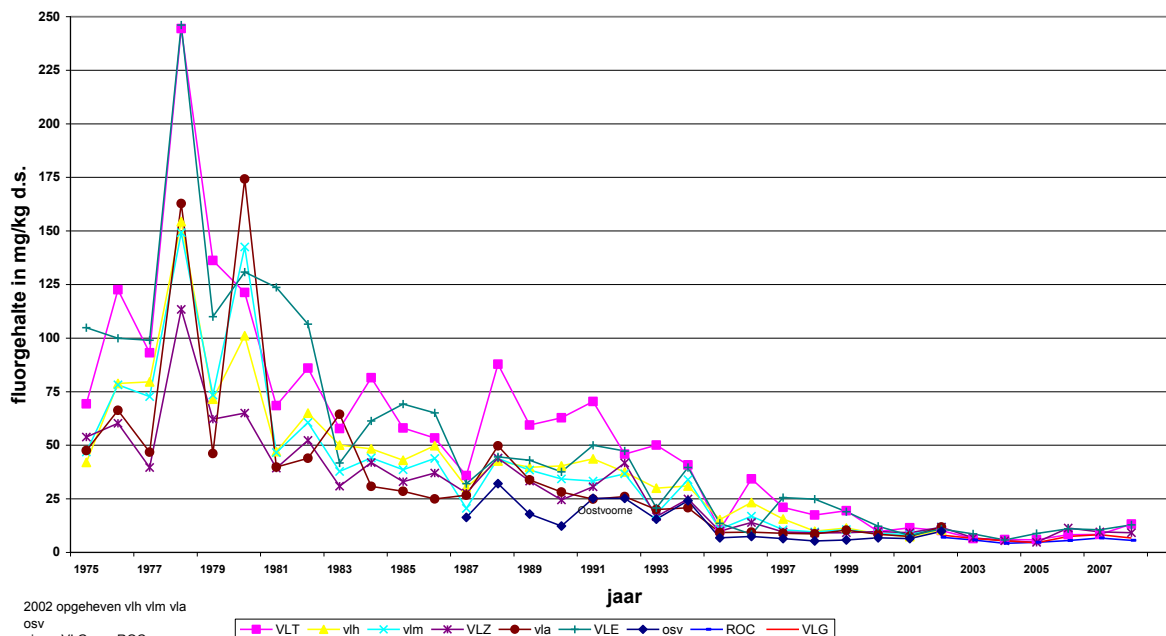
5.3 Gras

In de zeventiger jaren werden in verschillende industriële gebieden en rond puntbronnen in Nederland negatieve effecten van fluoriden op de gezondheid van vee geconstateerd. Dat vormde de aanleiding voor het opzetten van diverse meetprogramma's voor het structureel meten van fluoridengehalten in grasmonsters om daarmee de risico's voor vee beter te kunnen beoordelen en om negatieve effecten te voorkomen. Deze meetprogramma's worden uitgevoerd door verschillende lokale overheden, onder meer door DCMR en de provincie Groningen, en door enkele bedrijven.

Het verloop van fluoridengehalten in grasmonsters in het Rijnmondgebied (Figuur 18) laat een sterke daling zien over de periode 1975 tot en met 2007. Vanaf 1996 is de adviesnorm van $30 \mu\text{g g}^{-1}$ d.s. in gras niet meer overschreden. Vanaf het jaar 2000 schommelen de gehalten tussen de 5 en $10 \mu\text{g g}^{-1}$ d.s. De daling van de gehalten in gras vertoont sterke overeenkomst met het verloop van de concentraties in lucht en dat van de emissies. Uit Figuur 18 blijkt dat ook al vóór 1985 al sprake was van een dalende trend in de fluoridengehalten in gras in belaste gebieden.

Op twee plaatsen in Groningen, namelijk in Siddeburen en Wildervank, wordt sinds 1994 door de provincie de accumulatie van fluoride in gras bepaald. De gehalten variëren hierbij tussen 3 en $9 \mu\text{g g}^{-1}$ d.s. Deze gehalten zijn vergelijkbaar met waarden in het Rijnmondgebied en liggen eveneens ver onder de norm. Opvallend is dat overschrijding van de concentratie in de lucht veel eerder optreedt dan overschrijding van de norm voor het fluoridengehalte in gras.

Jaargemiddelde concentraties fluor in gras per meetpunt



Figuur 18 Verloop van fluorideconcentratie in grasmonsters genomen op diverse locaties in Rijnmond

5.4 Oppervlaktewater

De natuurlijke fluorideconcentratie in oppervlaktewater is afhankelijk van lokale geologische, fysische en chemische karakteristieken. In oppervlaktewater dat niet wordt beïnvloed door uitgesproken fluorhoudend gesteente, ligt de natuurlijke concentratie tussen 0,01 en 0,3 mg l⁻¹ (Slooff et al., 1988). In zeewater komen van nature hogere gehalten voor: gemiddeld 1,3 mg l⁻¹ (Stumm en Morgan, 1981). Fluor is een van de veertien elementen die in zeewater aanwezig zijn.

Figuur 19 geeft een overzicht van de huidige concentraties fluoriden in Nederlandse rijkswateren. Het overzicht bevat de beschikbare meetgegevens uit de database WaterStat (www.waterstat.nl/) van het ministerie van Verkeer en Waterstaat. Hierin staan de meetresultaten van stoffen die in het kader van monitoring programma's op verschillende relevante locaties in Nederland worden uitgevoerd.

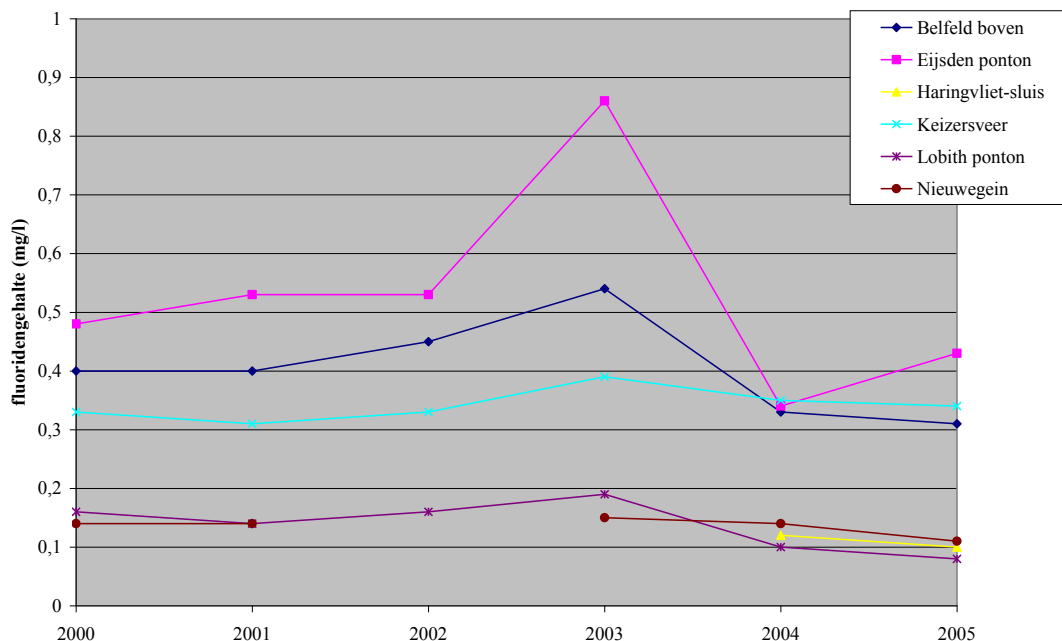
In Figuur 19 zijn de jaargemiddelde fluoridengehaltes van 2000 tot en met 2005 gegeven, gemeten op zes locaties in Nederland: Belfeld boven, Eijsden ponton, Haringvlietsluis, Keizersveer, Lobith ponton en Nieuwegein (met uitzondering van Haringvlietsluis waarvoor alleen gegevens beschikbaar zijn voor de jaren 2004 en 2005). Informatie over de ligging van deze locaties kan worden verkregen op de kaart van Nederland op de website van WaterStat (www.waterstat.nl/).

Zoals is te zien in Figuur 19, worden de hoogste fluoridenconcentraties gemeten in de Maas bij het meetpunt Eijsden ponton. Dit punt ligt nabij de plaats waar de Maas vanuit België in Nederland stroomt. Meer stroomafwaarts bevinden zich de meetlocaties Belfeld (ten zuiden van Venlo) en Keizersveer (nabij Geertruidenberg). Op deze locaties zijn de fluoridenconcentraties lager dan in Eijsden. De concentratie daalt met toenemende afstand vanaf dit meetpunt, wat erop wijst dat er in Nederland geen significante hoeveelheden fluoriden in de Maas meer worden geloosd. De huidige

concentraties in de Maas zijn lager dan in de jaren tachtig. In Eijsden varieerden de seizoensgemiddelde concentraties toen tussen 0,3 en 1,7 mg l⁻¹ (Slooff et al., 1988). Op de andere meetlocaties zijn de fluoridenconcentraties veel lager dan in de Maas. In het systeem Rijn-IJssel-IJsselmeer schommelden de gehalten in de jaren tachtig rond de 0,2 mg l⁻¹. Intussen zijn ze, getuige de waarden in Nieuwegein en Lobith, afgenomen tot 0,1 á 0,15 mg l⁻¹. Ook op het meetpunt in het Haringvliet (Zuid-Hollandse wateren) ligt de jaargemiddelde concentratie rond deze waarde.

De afname van de fluoridenconcentraties in het oppervlaktewater is gedeeltelijk toe te schrijven aan het stoppen van lozingen en door emissiebeperkende maatregelen door de industrie, in het bijzonder de chemische industrie (zie paragraaf 4.2.1). De afname van de emissies is echter veel sterker dan de afname van concentraties in het oppervlaktewater; dit komt doordat een groot deel van de lozingen uit de industrie plaatsvond in brak of zout water, zoals in de Westerschelde. De maatregelen voor de reductie van deze lozingen hebben geen effect op de concentraties in de grote rivieren en ander oppervlaktewater.

Uit het overzicht blijkt dat er ten aanzien van het aanwezig zijn van fluoriden in oppervlaktewater geen overschrijdingen zijn van het hiervoor geldende MTR van 1,5 mg l⁻¹.



Figuur 19 Overzicht van jaargemiddelde gehalten van fluoride (F) in locaties van rijksoppervlaktewateren

5.5 Bodem en grondwater

Fluoriden komen van nature voor in de bodem in mineralen, zoals vloeispaat en fluorapatiet, en in klei. Naast deze vorm van chemisch gebonden fluoriden komt er ook adsorptief gebonden fluoride voor aan kleideeltjes en metaaloxiden. De fluoridengehalten in kleigronden in Nederland variëren van 330 tot

660 mg kg⁻¹ met een gemiddelde van ruim 500 mg kg⁻¹. In andere grondsoorten (zand, kalk) zijn de gehalten lager: 6 tot 60 mg kg⁻¹.

Gegevens over fluoridengehalten in grondwater zijn schaars. Volgens het Basisdocument Fluoriden (Slooff et al., 1988) liggen de gehalten in de orde van grootte van 0,1 mg l⁻¹ en liggen deze gehalten zelden hoger dan 0,5 mg l⁻¹. Dit zijn echter gedateerde gegevens. Er bestaan geen monitoring programma's waarin fluoridengehalten in grondwater (en ook niet in bodem) worden gemeten. Ook zijn geen gegevens bekend uit recente meetcampagnes.

Het is echter niet te verwachten dat de gehalten sterk zijn gewijzigd sinds de jaren tachtig. De depositie van fluoriden uit de lucht leidt voornamelijk tot opname in vegetatie en niet tot een toename van gehalten in de bodem en het grondwater. Bovendien zijn de depositie uit de lucht en ook de gehalten in het oppervlaktewater in de afgelopen afgenomen. Dus als dit al een significant effect zou hebben op de niveaus in bodem en grondwater, zou dat een geringe afname zijn.

In de jaren tachtig zijn referentiewaarden (geen normen) afgeleid voor fluoridengehalten in bodem en grondwater (Slooff et al., 1988). Voor de bodem bedroeg deze waarde 500 mg kg⁻¹ (standaardbodem met een lutumgehalte van 25%) en voor grondwater 0,5 mg l⁻¹. Deze waarden worden nu als streefwaarden gehanteerd (www.stoffen-risico.nl). De onderbouwing van deze waarden is niet goed te achterhalen. Zoals uit de bovengenoemde data van gehalten in Nederland blijkt, worden deze referentiewaarden nauwelijks overschreden, hoewel niet is uitgesloten dat er hier en daar locaties met verhoogde waarden zijn.

In andere landen zijn in gecontamineerde gebieden gehalten gevonden tot 2000 mg kg⁻¹ in de bodem en 2,5 mg l⁻¹ in het grondwater (Sidhu, 1979; Polomski et al., 1982; Braen en Weinstein, 1985). Een overschrijding van de streefwaarde houdt niet direct in dat er een probleem zou zijn. Vanwege de geringe biologische beschikbaarheid en de beperkte mobiliteit van fluoriden lijkt er geen sprake te zijn van een kritisch effect op de bodemflora en -fauna noch op vegetatie die op de bodem groeit. Ook liggen de fluoridengehalten in grondwater in Nederland over het algemeen onder de drinkwaternorm van 1,1 mg l⁻¹ (zie paragraaf 3.4.2).

6 Conclusies

1. Circa 84% van de fluoridenemissies naar de lucht is afkomstig van de doelgroep Industrie, in het bijzonder de keramische en de basismetaalindustrie. Daarnaast levert de energiesector een substantiële bijdrage van circa 16%. Andere doelgroepen dragen nauwelijks bij.
2. De emissies van fluoriden naar het oppervlaktewater worden voor meer dan 90% veroorzaakt door de industrie, vooral de chemische en de basismetaalindustrie. Circa 3-5% komt van de doelgroep Riolerings- en waterzuiveringsinstallaties.
3. De fluoridenemissies naar de lucht zijn sinds 1985 afgenomen van 1720 ton naar ruim 800 ton in 2008, een reductie van ruim 50%. De algemene doelstelling van 95% emissiereductie in het jaar 2000 is dus niet gehaald. Daarbij zij opgemerkt dat de basismetaalindustrie en de chemische industrie al bij het opstellen van de intentieverklaringen in de jaren negentig duidelijk hebben gemaakt niet aan deze algemene doelstelling te kunnen voldoen. Gezien de ontwikkelingen in de afgelopen jaren en de verwachtingen voor de nabije toekomst zal de beoogde reductie van 99% in 2010 niet worden gehaald.
4. In het doelgroepenbeleid is geen reductiedoelstelling vastgesteld voor de fluoridenemissies naar het oppervlaktewater. Desondanks zijn deze emissies zeer fors gedaald, van meer dan 43.000 ton in 1985 naar ongeveer 1600 ton in 2008. De grootste afname is bereikt in de jaren negentig. Sinds 2005 is er geen duidelijke afname meer, maar schommelen de emissies tussen 1200 en 1700 ton per jaar.
5. Sinds 2005 zijn de emissies naar zowel de lucht als het water min of meer constant, met kleine variaties van jaar tot jaar. De verwachting is dat dit beeld komende jaren zo blijft. De meeste grote bedrijven voldoen aan de NeR en de IPPC-richtlijn en kunnen de emissies alleen verder reduceren door aanvullende maatregelen die gepaard gaan met ingrijpende investeringen. Er zijn geen beleidsmaatregelen, verdragen, afspraken of verordeningen die de emissies van fluoriden en daarmee ook de concentraties in de buitenlucht en het oppervlaktewater sterk beïnvloeden, noch vanuit het Nederlandse noch vanuit het Europese milieubeleid.
6. De verschillende bronnen waarin emissies worden geregistreerd (de Emissieregistratie, de jaarverslagen van de FO-industrie, de e-MJV's van bedrijven en de European Pollution Emission Register) vertonen onderlinge discrepanties en omissies. Dit bemoeilijkt het maken van betrouwbare overzichten. Hoewel in de laatste jaren de monitoring en registratie van emissies door bedrijven en ook de controle door het bevoegde gezag zijn verbeterd, dient dit een aandachtspunt te blijven.
7. De concentraties aan fluoriden in de lucht, regenwater en gras zijn in de afgelopen vijftien jaar afgenomen. In de industriegebieden in Zeeland bedraagt de daling ongeveer een factor 3, op de onbelaste en matig belaste meetlocaties een factor 2. De enige uitzonderingen op deze trend zijn de meetwaarden op de twee locaties in Delfzijl. Daar is sinds 2002 een toename van de fluoridenconcentratie in de lucht te zien, die vermoedelijk is toe te schrijven aan de emissies van een nabijgelegen aluminiumfabriek.
8. Deze empirische vergelijking waarmee de immissielastwaarde, gemeten met de kalkpapiermethode, wordt omgerekend naar een fluoridenconcentratie in de lucht is gebaseerd op een oude dataset en op relatief hoge belastingniveaus. Bij een vergelijking van recentere meetwaarden met beide methoden op één meetlocatie bleek het onderlinge verschil gemiddeld een factor 2 te bedragen. Het is daarom aan te bevelen om op basis van een vergelijkingsonderzoek, bij

voorkeur op zowel een belaste als een onbelaste locatie, een nieuwe empirische vergelijking vast te stellen.

9. Op onbelaste locaties ligt de fluoridenconcentratie in de lucht rond het jaargemiddelde MTR⁵ van 0,05 µg m⁻³. Mogelijk is de werkelijke concentratie in gebieden lager, omdat de statische meetmethode systematisch te hoge waarden zou geven (zie het vorige punt). In belaste gebieden wordt het MTR overschreden met grofweg een factor 2 tot 3. In de directe omgeving van enkele grote bronnen komen nog hogere concentraties voor, tot een factor 10 á 20 maal het MTR. Het daggemiddelde MTR⁵ (0,3 µg m⁻³) wordt eveneens op een aantal locaties overschreden.
10. De huidige concentraties in de lucht hebben geen directe gevolgen voor de mens, maar mogelijk wel voor bepaalde gevoelige gewassen en vee. De omvang van de huidige ‘schade’ aan gewassen en vee door de huidige fluoriden niveaus in de lucht is niet bekend.
11. De fluoridenconcentraties in het oppervlaktewater liggen in heel Nederland onder het MTR van 1,5 mg l⁻¹.
12. De streefwaarden voor fluoridengehalten in bodem en grondwater worden in Nederland niet of nauwelijks overschreden. Er lijkt geen sprake te zijn van enig kritisch effect op de bodemflora en -fauna noch op vegetatie die op de bodem groeit.

⁵ Zie voor een toelichting op de status van de MTR-waarde paragraaf 3.4.1

Literatuur

- Alkemade G.E.M., Peek, C.J., Ruysenaars P.G., 2005. Prioritaire stoffen in de EmissieRegistratie: Emissies naar lucht, kwaliteit en aanbevelingen voor de verbetering van de EmissieRegistratie. RIVM-rapport 500055003. RIVM, Bilthoven.
- Beck J., Breugel P. van, Buijsman E., Diederens H., Noordijk H., Ruiter J. de, Tromp J., Velders G., Velze K. van, 2002. Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 2001. RIVM-rapport 725301009. RIVM, Bilthoven.
- Beijk R., Mooibroek D., Hoogerbrugge R., 2007. Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 2003-2006. RIVM-rapport 680704002. RIVM, Bilthoven.
- Beijk R., Mooibroek D., Hoogerbrugge R., 2009. Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 2007. RIVM-rapport 680704005. RIVM, Bilthoven.
- Bleeker A., Bloemen H.J.Th., Hartog P.R. den, Janssen L.H.J.M., Pul W.A.J. van, Rentinck E.C.M., Swaan P., Velders G.J.M., Velze K. van, 1998. Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 1996. RIVM-rapport 722101029. RIVM, Bilthoven.
- Braen S.N. en Weinstein L.H., 1985. Uptake of fluoride and aluminium by plants grown in contaminated soils. *Water, Air and Soil Poll.*, 24, 215-223.
- Breugel P. van, Buijsman E., Diederens H., Hammingh P., Kamst A., Noordijk H., Rentink L., Swaan P., Velders G., Velze K. van, 2001. Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 1998 en 1999. RIVM-rapport 725301006. RIVM, Bilthoven.
- Breugel P. van, Diederens H., Hammingh P., Jimmink B., Kamst A., Noordijk H., Swaan P., Velders G., Velze K. van, 2002. Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 2000. RIVM-rapport 725301008. RIVM, Bilthoven.
- Broekman M.H., Mennen M.G. en Bloemen H.J.Th., 2004. Emissieonderzoek bij Van Voorden gieterij BV te Zaltbommel. RIVM-rapport 609021026. RIVM, Bilthoven.
- Buijsman E., 1989. Kwaliteitsaspecten van het Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling. I. Hoofdcomponenten. RIVM-Rapport 228703009. RIVM, Bilthoven.
- Buijsman E., 2004. Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 2002. RIVM-rapport 500037004. RIVM, Bilthoven.
- Butter M.E., 1999. Een vroege herfst op Langwijk. Schade aan vegetatie en gezondheidsklachten rondom een glasvezelfabriek in Westerbroek, Groningen. Rapport 54, Biologiewinkel Rijksuniversiteit Groningen.
- CEPA. Canadian Environmental Protection Act, 1993. Inorganic Fluorides. Minister of Supply and Services Canada. Canada Communication Group Publishing, Ottawa, Canada.
- Chan-Yeung, M., Wong, R., Tan, F., Enarson, D. en Schulzer, M., 1983. Epidemiological health study of workers in an aluminium smelter, B.C. II. Effects on musculoskeletal and other systems. *Arch. Env. Health*, 38 (1), 34-40.

Corus, 2008. Notitie SO₂-koepel. Aanvulling Motivering koepel SO₂ revisievergunning Corus Staal. Corus, IJmuiden.

Corus, 2010. Één miljardste ton ijzererts LKAB. <http://www.corus.nl/news-and-media/nieuws-2010/een-miljardste-ton-ijzererts-lkab.html> Geraadpleegd 17 maart 2010.

CSTEE, 2000. Opinion on the results of the Risk Assessment of Hydrogen Fluoride [HF], CAS No: 7664-39-3, EINECS No: 231-634-8 carried out in the framework of Council Regulation (EEC) 793/93 on the evaluation and control of the risks of existing substances – Opinion expressed at the 15th CSTEE plenary meeting, Brussels, 5th of May 2000.

Dönszelmann C.E.P, Bergsma G., Buck A. de en Vroonhof J.T.W., 2007. Emissiebeleid Lucht voor de industrie. Fricities en verbetermogelijkheden. Rapport 07.6858.24, CE Delft, Delft.

Eerden L.J.M. van der en van Alfen A.J., 1998. Evaluatie van schade aan beuken op het landgoed Langwijck te Westerbroek. AB-DLO, Wageningen.

Eerden L.J.M. van der en C.J. van Dijk, 1993. Effecten van atmosferische fluoriden op planten. Verslag 185, CABO-DLO, Wageningen.

Elzakker B.G. van, 2001. Meetactiviteiten in 2000 en 2001 in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit. RIVM-Rapport 723101055, RIVM, Bilthoven.

EC, 2001a. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel.

EC, 2001b. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry.

EC, 2001c. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries.

EC, 2003. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques for Common Waste Water and Waste Gas Treatment and Management Systems in the Chemical Sector.

EC, 2006a. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants

EC, 2006b. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration

EC, 2007a. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques for Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals- Ammonia, Acids and Fertilisers.

EC, 2007b. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques for Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals- Solids and Others Industry.

EC, 2007c. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry.

EC, 2009a. Integrated Pollution Prevention and Control; Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Non-Ferrous Metals Industry. Draft July 2009.

EC, 2009b. Integrated Pollution Prevention and Control; Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel. Draft July 2009.

EU, 1999. Hydrogen Fluoride. CAS-No.: 7664-39-3, EINECS-No.: 231-634-8. Summary Risk Assessment Report. Final Report November 16th, 1999. Europese Unie, Brussel.

EU, 2000. Richtlijn 2000/76/EG van het Europese Parlement en de Raad: betreffende de verbranding van afval.

EU-RAR Waterstoffluoride, 2001, http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/hfreport002.pdf

FO-Industrie, 1992. Intentieverklaring Uitvoering Milieubeleid Basismetaalindustrie. Den Haag.

FO-Industrie, 1993. Intentieverklaring Uitvoering Milieubeleid Chemische Industrie. Den Haag.

FO-Industrie, 1995. Intentieverklaring Uitvoering Milieubeleid Metaal- en Elektrotechnische Industrie. Den Haag.

FO-Industrie, 2008. Uitvoering intentieverklaring Chemische industrie Jaarrapportage 2007. Den Haag.

FO-Industrie, 2009. Uitvoering intentieverklaring Basismetaalindustrie Jaarrapportage 2007. Den Haag.

Gezondheidsraad, 1990. Assessment of integrated criteria document Fluoride. Gezondheidsraad, Den Haag.

GGD Groningen, 2000. PPG: Een gezondheidsrisico? Voorlopig rapport 23 november 2000, GGD Groningen.

Hartog P. den, 1999. Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 1997. RIVM-rapport 725301001. RIVM, Bilthoven.

Hoekstra B.W., Dijk C.J. van en Doorn W.J. van, 2009. Fluoridenconcentraties Eemshavengebied in perspectief. Rapport nr. R001-4632275BWH-ihu-V01-NL. Tauw, Deventer. WUR, Wageningen. Royal Haskoning, Nijmegen.

Kopinga J., 2000. Voorlopige rapportage van een onderzoek naar de oorzaken van schade aan boombeplantingen in de omgeving van Westerbroek. Rapportage november 2000, Alterra, Wageningen.

MNP, 2007. Emissies van prioritaire stoffen naar lucht in Nederland 1990-2005, consequenties herziening stoffenlijst. Rapport nr. 500080010. MNP, Bilthoven.

Mooij M. en Mennen M.G., 2007. Invloed van zeeschepen op luchtkwaliteit. RIVM-rapport 609021056. RIVM, Bilthoven.

NeR, 2003. Nederlandse emissie Richtlijn Lucht. Website www.infomil.nl, geraadpleegd mei 2009

Pieters M.N., Janssen P. en Slooff W., 2001. Advies met betrekking tot de overschrijding van het MTR voor fluoride. RIVM/CSR ad hoc-advies aan het Ministerie van VROM d.d. 13 april 2001. RIVM, Bilthoven.

Placke, M. en Griffin, S., 1991. Subchronic inhalation exposure of hydrogen fluoride in rats. Batelle, MA-295C-85-10.

Polomski J., Fluhler H. en Blaser P., 1982. Accumulation of airborne fluoride in soils. J. Environ. Qual., 11, 457-461.

Provincie Noord-Holland, 2007. Revisievergunning Wet Milieubeheer. Kenmerk 2007-00001 d.d. 16 januari 2007, Provincie Noord-Holland, Haarlem.

SER, Databank voor Grenswaarden Stoffen op de Werkplek (GSW), <http://www.ser.nl/nl/taken/adviserende/grenswaarden.aspx> Geraadpleegd september 2009.

Sidhu S.S., 1979. Fluoride levels in air, vegetation and soil in the vicinity of a phosphorus plant. Air Poll. Contr. Assoc., 29, 1069-1072.

Slooff W., Eerens H.C., Janus J.A. en Ros J.P.M., (eds.) (1988). Basisdocument Fluoriden. RIVM-rapport 758474005. RIVM, Bilthoven.

Snuverink, M. 2003. Onderzoek milieumaatregelen basismetalaalindustrie. Tebodin, Den Haag / CE, Delft.

Staatsblad, 2001. Waterleidingbesluit. Staatsblad nr 31, Den Haag.

Stumm en Morgan, 1981. Aquatic Chemistry, 2nd edition. John Wiley and Sons, New York, Brisbane, Toronto.

SZW, 2008. Wijziging Arbeidsomstandighedenregeling. Staatscourant 2 januari 2008, nr. 1/pag. 24, http://www.ser.nl/~media/Files/Internet/Grenswaarden/staatscourant/staatscourant20080102_001.ashx

TNO, 1998. Nieuw Nationaal Model. Verslag van het onderzoek van de projectgroep Revisie Nationaal Model. TNO Rapport R98/306, uitgegeven door Infomil, Den Haag.

Vermeire T.G., Apeldoorn M.E. van, Fouw J.C. de en Janssen P.J.C.M., 1991. Voorstel voor de humaan-toxicologische onderbouwing van C-(toetsings)waarden. RIVM-rapport 725201 005. RIVM, Bilthoven.

VROM, 1999. Stoffen en Normen, Overzicht van belangrijke stoffen en normen in het milieubeleid, Directoraat-Generaal Milieubeheer, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Samsom, Alphen aan den Rijn.

VROM, 2001. Emissiereductiedoelstellingen prioritaire stoffen, notitie voor de Tweede Kamer, VROM00694, juli 2001.

VROM, 2006. Voortgangsrapportage Milieubeleid voor Nederlandse Prioritaire Stoffen. VROM, Den Haag.

VROM, 2007. Nederlandse Prioritaire-stoffenlijst april 2007, VROM, Den Haag.

VROM, 2008. Ontwerp Besluit Kwaliteitseisen en monitoring Water (BKMW). Staatscourant 476, 6 november 2008, Den Haag.

VROM-Inspectie, 2007. Omissies in emissies. Onderzoek naar het validatieproces van emissiejaarvrachten in milieujaarverslagen. Artikelcode 7153. VROM, Den Haag.

Website: <http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/ippc/index.htm>
Betreft : De IPPC Directive.

Website: www.emep.int
Betreft: Informatie over EMEP, het European Monitoring en Evaluation Programme.

Website: www.emissieregistratie.nl
Betreft: Gegevens van jaarlijkse emissies van stoffen naar de lucht, oppervlaktewater en bodem.

Website: www.epa.gov/ttn/chiep/ap42/ch01/index.html
Betreft: emissiefactoren voor verbranding van stookolie

Website: <http://eper.ec.europa.eu/eper/>
Betreft : Europees bestand met gegevens van jaargemiddelde emissies van stoffen naar de lucht en het oppervlaktewater.

Website: www.fo-industrie.nl
Betreft: Facilitaire Organisatie Industrie.

Website: www.infomil.nl
Betreft: Nederlandse emissierichtlijnen lucht (NeR) 2007, regelingen voor specifieke situaties, zoals de BAT Referentie documenten (BREF's) en Besluit verbranden afvalstoffen.

Website: www.milieuennatuurcompendium.nl
Betreft: Diverse informatie en feitelijke gegevens over het milieu.

Website: www.ospar.org
Betreft: Informatie over de OSPAR Conventie.

Website: www.rivm.nl/rvs/stoffen/prio/totale_prior_stoffenlijst.jsp
Betreft: Overzicht van de stand van zaken in het Nederlandse Prioritaire Stoffenbeleid.

Website: www.stoffen-risico.nl
Betreft: Informatie over stoffen, risico's en normen.

Website: www.unece.org/env/lrtap

Betreft: De 'Convention on Long-range Transboundary Air Pollution', een in 1979 in Geneve opgestelde en door een groot aantal landen geratificeerde conventie ter beperking van grootschalige luchtverontreiniging.

Website: www.vrom.nl/pagina.html?id=2706&sp=2&dn=w015

Betreft: VROM website Brochure [Inter]nationale Normen Stoffen.

Website: www.waterstat.nl

Betreft: Databank met gegevens van het ministerie van Verkeer en Waterstaat.

Website: <http://wetten.overheid.nl>

Betreft: Nederlandse wetten en regelgeving luchtkwaliteit.

Zweeden J. van, 2006. Notitie Luchtkwaliteit ten gevolge van emissie PPG Westerbroek. Notitie d.d. 4 augustus 2006. Provincie Groningen.

Zweeden J. van, 2008. Notitie verspreidingsberekening ten behoeve van revisievergunning Aldel. Notitie d.d. 20 november 2008. Provincie Groningen.

RIVM

Rijksinstituut
voor Volksgezondheid
en Milieu

Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl