

RIVM Rapport 609321001/2007

Trendanalyse schadelijke gassen in containers

G.M. de Groot

Contact:

G.M. de Groot

Centrum Inspectieonderzoek, Milieucalamiteiten en Drinkwater (IMD)

matthijs.de.groot@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van de VROM-Inspectie Regio Zuid-West, in het kader van project M/609321/01/GA - Naleveringsonderzoek.

© RIVM 2007

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

Trendanalyse schadelijke gassen in containers

Geïmporteerde zeecontainers die door de VROM-Inspectie worden gecontroleerd, bevatten steeds vaker gasvormige bestrijdingsmiddelen en hoge gehalten oplosmiddelen. Hoge gehalten bestrijdingsmiddelen en oplosmiddelen vormen een risico voor mensen (bijvoorbeeld tijdens het uitladen van containers) en voor het milieu.

Gasvormige bestrijdingsmiddelen worden toegevoegd ter bestrijding van ongedierte tijdens transport en opslag. De oplosmiddelen zijn afkomstig uit de vervoerde producten, zoals bijvoorbeeld schoenen. Sinds 2003 voert de VROM-Inspectie regelmatig controles uit naar de gehalten bestrijdingsmiddelen en andere schadelijke gassen in containers. In dit onderzoek zijn op verzoek van de VROM-Inspectie de meetresultaten over de afgelopen vier jaar (2003-2006) nader beschouwd. Onderzocht is of er zich een trend voordoet in de frequentie, het soort bestrijdingsmiddel en de gehalten die in de gecontroleerde containers worden aangetroffen. Ook is er gekeken naar de ontwikkeling van overige schadelijke stoffen die in de gecontroleerde containers worden aangetroffen.

Uit het onderzoek blijkt dat met name het percentage containers dat het bestrijdingsmiddel 1,2-dichloorethaan bevat, is gestegen. Wat betreft de oplosmiddelen worden benzeen en toluen steeds vaker in hoge concentraties gemeten.

Trefwoorden:

fumiganten, bestrijdingsmiddelen, biociden, gassing, containers, zeecontainers, containervervoer

Abstract

Trend analysis harmful gases in shipping containers

Imported shipping containers inspected by the Dutch Inspectorate of Housing, Spatial Planning and the Environment of the Ministry (VROM Inspectorate) are increasingly found to contain fumigants and high levels of solvents. High levels of pesticides and solvents pose a risk both to humans, for example, during unloading of the container, and to the environment.

Fumigants are used to control vermin during transport and storage. Solvents are found in products, such as shoes, transported in the containers. The VROM Inspectorate has, since 2003, examined imported containers on a regular basis to determine the levels of pesticides and other gases. In this study, we reviewed the data from analyses of the last four years (2003-2006), looking for a certain trend in the frequency, the type of fumigant and the concentrations that have been measured. We also searched for trends applying to other harmful gases found in containers.

The percentage of containers treated with the pesticide 1,2-dichloroethane, in particular, was shown to increase. With regard to solvents, benzene and toluene were found more and more often in high concentrations.

Key words:

fumigation, fumigants, pesticides, biocides, shipping containers, containerization

Inhoud

Samenvatting	6
1 Inleiding	9
1.1 Achtergrond	9
1.2 Vraagstelling	9
1.3 Onderzoeksmethode	9
1.4 Representativiteit en vergelijking met onderzoek uit 2002	10
2 Trendanalyse fumiganten	11
2.1 Geanalyseerde fumiganten	11
2.2 Aangetroffen fumiganten	11
2.3 Concentraties fumiganten	12
3 Trendanalyse overige componenten	15
3.1 Geanalyseerde componenten	15
3.2 Aangetroffen componenten	16
3.3 Concentraties componenten	17
4 Conclusies	21
Literatuur	23

Samenvatting

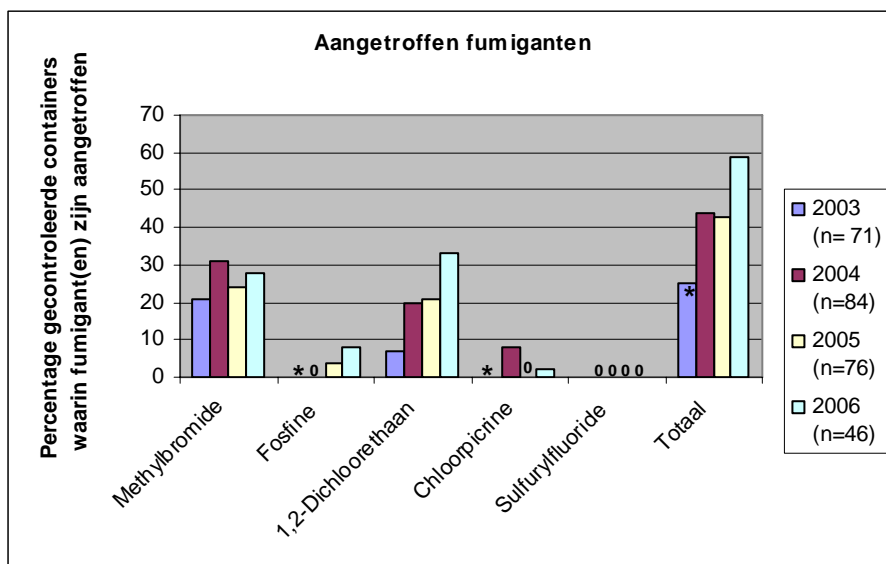
Dit rapport gaat over een onderzoek naar het voorkomen van fumiganten (gasvormige bestrijdingsmiddelen) en andere schadelijke gassen in zeecontainers in de periode 2003-2006. Elk jaar worden er in de Nederlandse havens honderdduizenden containers ingevoerd die bij aankomst nog hoge concentraties fumiganten en andere schadelijke gassen, zoals het oplosmiddel benzeen, bevatten. Dit levert risico's op voor mensen (bijvoorbeeld bij het openen van de containers) en het milieu. De VROM-Inspectie voert sinds enkele jaren inspecties uit onder ingevoerde containers. Bij dit onderzoek wordt er een luchtmonster van de container genomen, dat door het RIVM wordt geanalyseerd. In de periode 2003-2006 zijn er op die manier van bijna 300 containers luchtmonsters geanalyseerd.

De VROM-Inspectie heeft het RIVM gevraagd om op basis van de analysegegevens van de afgelopen vier jaar (2003-2006) een trendanalyse uit te voeren van de aangetroffen gassen in de gecontroleerde containers. De centrale vraag is of er een bepaalde trend is vast te stellen in het gebruik van fumiganten en de gemeten concentraties schadelijke gassen in ingevoerde containers.

Deze trendanalyse heeft alleen betrekking op de containers waarvan een luchtmonster door het RIVM is geanalyseerd. De VROM-Inspectie heeft aangegeven dat de selectiemethode om containers te onderzoeken in de periode 2003-2006 niet is gewijzigd.

Fumiganten

Het percentage onderzochte containers dat met fumiganten is behandeld, vertoont een stijgende trend (zie Figuur 1). Merk op dat er in 2003 nog niet geanalyseerd werd op fosfine en chloopicrine, waardoor de totaalscore voor 2003 waarschijnlijk een zekere onderschatting geeft.



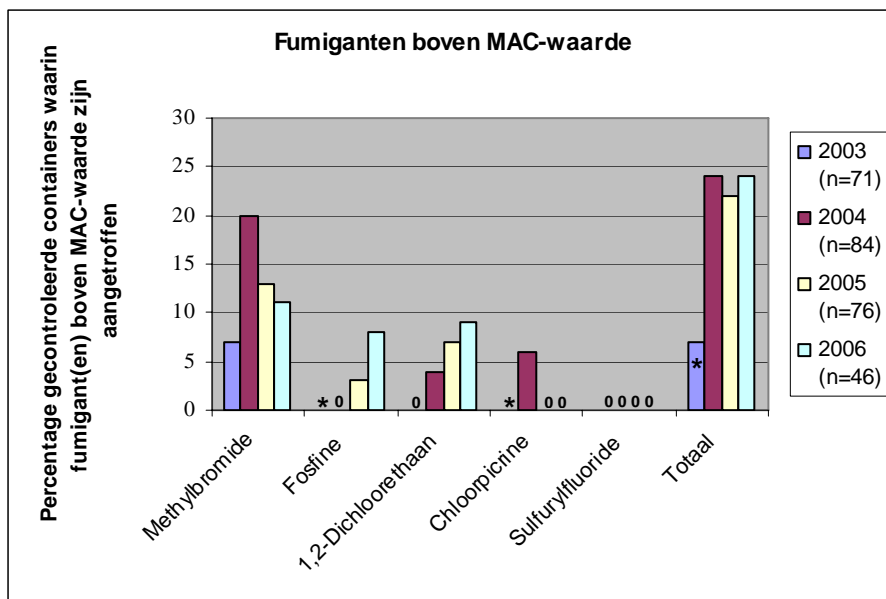
Figuur 1: Percentage gecontroleerde containers waarin fumiganten zijn aangetroffen.

* In 2003 werd nog niet op fosfine en chloopicrine onderzocht.

Met name 1,2-dichloorethaan wordt steeds vaker aangetroffen in containers: het percentage containers waarin 1,2-dichloorethaan werd aangetroffen, steeg in de periode 2003-2006 van 7 naar 33%. Methylbromide werd in de afgelopen jaren het meest aangetroffen in containers, maar er is geen

duidelijke trend waarneembaar in de frequentie waarin het wordt aangetroffen. Sulfurylfluoride is in geen enkele container aangetroffen.

Het percentage containers waarin fumiganten in concentraties *boven de MAC-waarde*¹ worden gemeten, vertoont een wisselend beeld (zie Figuur 2). (Merk op dat er in 2003 nog niet geanalyseerd werd op fosfine en chloorpicrine, waardoor de totaalscore voor 2003 waarschijnlijk een zekere onderschatting geeft.)



Figuur 2: : Percentage gecontroleerde containers met fumiganten boven de MAC-waarde.

* In 2003 werd nog niet op fosfine en chloorpicrine onderzocht.

Het percentage onderzochte containers met concentraties methylbromide boven de MAC-waarde, lijkt na een aanvankelijke stijging, weer te zijn afgenomen. Met name 1,2-dichloorethaan wordt vaker in concentraties boven de MAC-waarde aangetroffen.

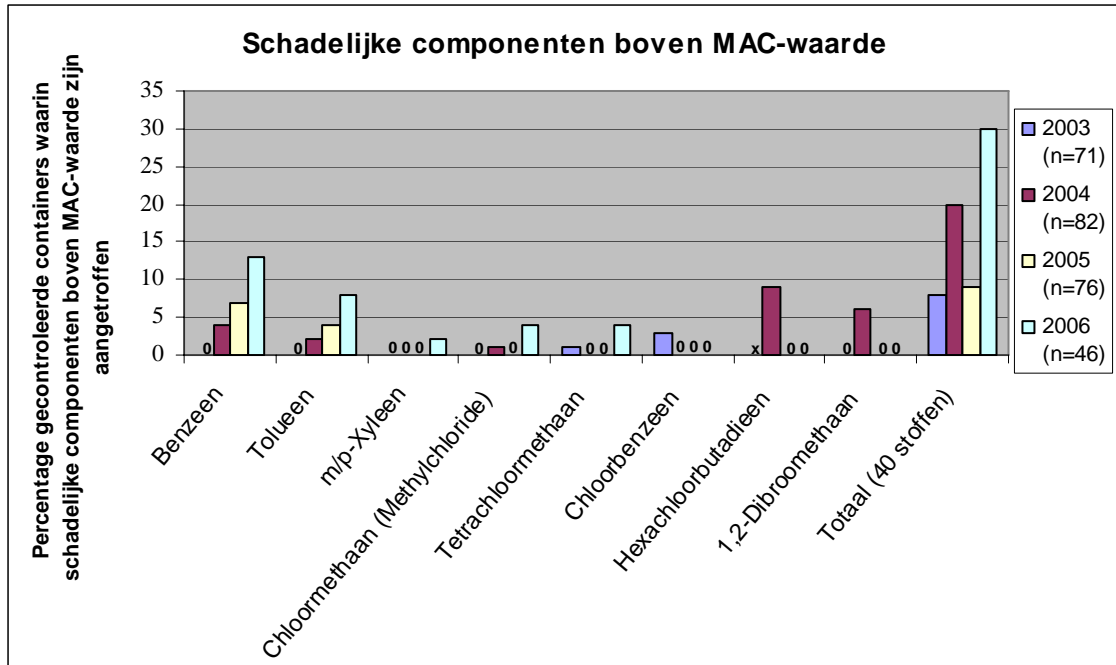
In 2006 bevatte bijna een kwart van de gecontroleerde containers fumiganten in concentraties boven de MAC-waarde.

Overige componenten

Naast fumiganten worden er in geïmporteerde containers ook regelmatig hoge concentraties andere schadelijke gassen gemeten. Aromaten zoals benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen worden in de meeste containers aangetroffen. Ook chloormethanen komen veel voor in containers. Deze stoffen worden met name gebruikt als oplosmiddel in lijmen, lakken, verven, kunststoffen, schoonmaakmiddelen en cosmeticaproducten.

¹ MAC-waarde: maximale aanvaardbare concentratie; de maximale concentratie van een gas, damp of nevel of van een stof in de lucht op de werkplek, die bij inademing gedurende arbeidsperiode in het algemeen geen nadelige gevolgen heeft op de gezondheid van de werknemers en hun nageslacht.

Het percentage containers dat concentraties schadelijke gassen boven de MAC-waarde bevat, vertoont een stijgende trend (zie Figuur 3).



Figuur 3: Percentage gecontroleerde containers met schadelijke componenten boven de MAC-waarde

In 2006 was in 30% van de onderzochte containers sprake van een overschrijding van de MAC-waarde voor één of meer van de 40 onderzochte stoffen. Dit percentage is hoger dan in voorgaande jaren. Met name benzeen en toluene zijn vaker in concentraties boven de MAC-waarde aangetroffen.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Elk jaar worden er in de Nederlandse havens honderdduizenden containers ingevoerd die zijn 'gegast'. Dit betekent dat de inhoud van de container is behandeld met een gasvormige biocide (fumigant) ter bestrijding van ongedierte of schimmels. Vaak bevat een container bij aankomst nog hoge concentraties fumiganten, die risico's opleveren voor mensen die de containers openen. Bovendien zijn fumiganten schadelijk voor het milieu.

Behalve fumiganten worden er vaak hoge concentraties andere schadelijke componenten aangetroffen in containers, zoals oplosmiddelen als benzeen, toluen en xyleen. Ook deze stoffen vormen een risico voor werknemers en zijn schadelijk voor het milieu.

De VROM-Inspectie voert sinds enkele jaren inspecties uit onder ingevoerde containers. Hierbij wordt een luchtmonster van de container genomen, dat door het RIVM wordt geanalyseerd. In de periode 2003-2006 heeft het RIVM op die manier luchtmonsters van bijna 300 containers geanalyseerd. De VROM-Inspectie heeft het RIVM gevraagd om op basis van de analysegegevens van de afgelopen vier jaar (2003-2006) een trendanalyse uit te voeren van de aangetroffen gassen in containers.

1.2 Vraagstelling

De centrale vraag van dit onderzoek is of er een bepaalde trend is vast te stellen in de het gebruik van fumiganten en de gemeten concentraties schadelijke gassen in ingevoerde containers. Uitgangspunt hierbij is dat de selectiemethode van de VROM-Inspectie om containers nader te onderzoeken in de jaren niet gewijzigd is. Meer concreet gaat het om de vragen:

- Is er een trend zichtbaar in het gebruik van het soort fumiganten? Worden (bepaalde) fumiganten vaker of juist minder vaak gebruikt?
- Is er een trend zichtbaar in de concentraties gemeten fumiganten? Neemt de concentratie toe of juist af?
- Is er een trend zichtbaar in de overige gemeten schadelijke stoffen in containers? Worden bepaalde stoffen vaker of juist minder vaak aangetroffen en neemt de concentratie af of toe?

1.3 Onderzoeksmethode

Sinds 2003 voert de VROM-Inspectie op regelmatige basis inspecties uit bij geïmporteerde containers. Hierbij wordt met indicatieve veldmeetapparatuur gekeken of de container hoge concentraties schadelijke gassen bevat. Er wordt gescreend op methylbromide, fosfine, sulfurylfluoride, formaldehyde, ammoniak, kooldioxide, koolmonoxide, zwavelwaterstof, blauwzuur, zuurstofgehalte en explosieve dampen. Tevens wordt er een luchtmonster (Tedlar-bag) genomen, die middels GC-MS² wordt geanalyseerd door het RIVM. Hierbij wordt de concentratie bepaald van de vijf fumiganten methylbromide (broommethaan), fosfine (fosforwaterstof), chloorpicrine (trichloornitromethaan), 1,2-dichloorethaan en sulfurylfluoride. Daarnaast wordt de concentratie van de circa 40 (overige) TO-14A-

² Gaschromatografie-massaspectrometrie

stoffen³ gerapporteerd. Tevens wordt, indien van toepassing, een indicatieve concentratie van overige stoffen gerapporteerd. Over de periode 2003-2006 zijn van bijna 300 analyses de gegevens digitaal beschikbaar. Alleen de meetgegevens van de vijf fumiganten en de 40 TO-14A-stoffen hebben we voor dit onderzoek gebruikt. Voor 2006 is het aantal monsters lager, omdat er gedurende een aantal maanden geen monsters in dit kader zijn geanalyseerd.

Als voorstap zijn de bijna 300 analyseresultaten in één spreadsheet gezet. Daarna is gekeken welke fumiganten in de aangeleverde monsters zijn aangetroffen en welke niet. Op deze manier is gekeken welke fumiganten überhaupt een potentieel risico vormen. Ook is er gekeken of er trends zijn te ontdekken: worden bepaalde fumiganten vaker of juist minder vaak aangetroffen? Vervolgens is gekeken naar de concentratie van de aangetroffen fumiganten: van welke fumiganten worden er vaker hoge concentraties (boven de MAC-waarde) gemeten en is hierin een trend zichtbaar?

Daarnaast is gekeken naar de overige circa 40 TO-14A-componenten. Ook hierbij is eerst gekeken welke componenten überhaupt worden aangetroffen, en welke componenten een arbeidskundig risico vormen in die zin dat ze vaak boven de MAC-waarde worden aangetroffen. Verder is onderzocht of zich ook bij deze stoffen bepaalde trends voordoen. Worden bepaalde stoffen steeds vaker in hoge concentraties gemeten?

1.4 Representativiteit en vergelijking met onderzoek uit 2002

Dit onderzoek is gebaseerd op gegevens van containers die door de VROM-Inspectie zijn bemonsterd. Het betreft doorgaans containers die al door de douane voor andere controledoelinden zijn aangehouden. Hoewel er door de VROM-Inspectie verder geen gerichte selectie van containers plaatsvindt, gaat het dus niet om een aselechte steekproef van containers. De cijfers uit dit onderzoek gelden dus niet zonder meer voor de gehele 'containersituatie'. De VROM-Inspectie heeft echter aangegeven dat de selectiemethode om containers te bemonsteren in de jaren 2003-2006 niet is gewijzigd, waardoor de gegevens wel gebruikt kunnen worden om trends te identificeren. Omwille van de vergelijkbaarheid en betrouwbaarheid zijn alleen de monsters die door het RIVM zijn geanalyseerd, in deze trendanalyse meegenomen. Het aantal door de VROM-Inspectie gecontroleerde containers is hoger, omdat er ook monsters door andere laboratoria zijn geanalyseerd.

Ook in 2002 heeft het RIVM onderzoek gedaan naar fumiganten in importcontainers (Knol-de Vos, 2003). Het betrof hier een onderzoek op basis van een aselechte steekproef van ruim driehonderd containers in de grootste drie containerterminals in de haven van Rotterdam. Een verschil tussen het toenmalige onderzoek en het huidige onderzoek is dat het destijds om een grote, aselechte steekproef ging, en resultaten zijn vertaald naar de totale containersituatie. In dit onderzoek gaat het niet om voldoende grote, aselechte steekproeven, waardoor de cijfers niet zondermeer kunnen worden vertaald naar de totale containersituatie. Hiermee dient men rekening te houden bij het vergelijken van de cijfers in het onderzoek uit 2002 met die in dit onderzoek.

³ TO-14A is een door het Amerikaanse milieu-instituut EPA ontwikkelde standaardmethode voor de bepaling van de concentratie van zo'n 40 vluchtige organische componenten in lucht.

2 Trendanalyse fumiganten

2.1 Geanalyseerde fumiganten

De luchtzakmonsters van de containers worden door het RIVM op de volgende vijf fumiganten geanalyseerd:

	Fumigant	Synoniem	Formule	CAS-nr.
1.	Methylbromide	Broommethaan	CH ₃ Br	74-83-9
2.	Fosfine	Fosforwaterstof, Waterstoffosfide	PH ₃	7803-51-2
3.	Chloorpicrine	Trichloornitromethaan	CCl ₃ NO ₂	76-06-2
4.	1,2-Dichloorethaan	Ethyleendichloride, Ethyleenchloride	C ₂ H ₄ Cl ₂	107-06-2
5.	Sulfurylfluoride	Vikane (merknaam)	SO ₂ F ₂	2699-79-8

Tabel 1: Geanalyseerde fumiganten.

In 2003 werd nog niet geanalyseerd op fosfine en chloorpicrine. Vanaf 2004 zijn deze stoffen wel in de analyses meegenomen.

2.2 Aangetroffen fumiganten

Als eerste stap van dit onderzoek hebben we gekeken naar het percentage onderzochte containers waar in de periode 2003-2006 fumiganten zijn aangetroffen.

Fumigant	2003	2004	2005	2006	2002 ¹
Aantal door RIVM onderzochte monsters / containers	71	84	76	46	303
Bevat één of meer fumiganten	(25%)	44%	43%	59%	-
Methylbromide	21%	31%	24%	28%	6%
Fosfine	-	0%	4%	8%	-
1,2-Dichloorethaan	7%	20%	21%	33%	-
Chloorpicrine	-	8%	0%	2%	-
Sulfurylfluoride	0%	0%	0%	0%	0%

Tabel 2: Percentage gecontroleerde containers waarin betreffende fumigant is aangetroffen.

¹ Een vergelijking met het onderzoek uit 2002 is niet goed te maken, omdat het toen om een aselechte steekproef van containers ging.

We zien dat het percentage onderzochte containers dat met fumiganten is behandeld, een licht stijgende trend vertoont. Hierbij moet worden opgemerkt dat in 2003 niet op de fumiganten fosfine en chloorpicrine is onderzocht. We zien dat in de periode 2003-2006 methylbromide het meest werd aangetroffen in de containers, in ongeveer 25% van de onderzochte containers. Er is geen duidelijke

trend waarneembaar in de frequentie waarin methylbromide wordt aangetroffen. 1,2-Dichloorethaan en in mindere mate fosfine worden de laatste jaren steeds vaker aangetroffen in containers: het percentage containers waarin 1,2-dichloorethaan werd aangetroffen, steeg in de periode 2003-2006 van 7 naar 29%. Fosfine wordt bijna altijd in combinatie met methylbromide aangetroffen, maar in een enkel geval ook zonder dat er methylbromide is gemeten. Net als in het onderzoek in 2002 is in de periode 2003-2006 in geen enkele container sulfurylfluoride aangetroffen.

2.3 Concentraties fumiganten

De vraag is of de concentraties fumiganten in containers (bij aankomst in Nederland) in de periode 2003-2006 een bepaalde ontwikkeling vertonen. Ten eerste is gekeken naar het percentage containers waarbij de gemeten fumiganten de MAC-waarde hebben overschreden.

Fumigant	MAC-waarde ¹ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2003	2004	2005	2006	2002 ²
Alle 5 fumiganten		(7%)	24%	22%	24%	-
Methylbromide	1.000	7%	20%	13%	11%	2%
Fosfine	140	-	0%	3%	8%	-
1,2-Dichloorethaan	7.000	0%	4%	7%	9%	-
Chloorpicrine	700	-	6%	0%	0%	-
Sulfurylfluoride	10.000	0%	0%	0%	0%	0%

Tabel 3: Percentage gecontroleerde containers met fumiganten boven MAC-waarde

¹ Bron: SER (2007)

² Een vergelijking met het onderzoek uit 2002 is niet goed te maken, omdat het toen om een aselechte steekproef van containers ging.

We zien dat het percentage onderzochte containers met een concentratie fumiganten boven de MAC-waarde in de afgelopen jaren een wisselend beeld vertoont. Het percentage containers met een methylbromide-concentratie boven de MAC-waarde, lijkt na een aanvankelijke stijging, weer te zijn afgenomen. Het percentage containers met een concentratie 1,2-dichloorethaan of fosfine boven de MAC-waarde is in de periode 2003-2006 toegenomen. Zoals in de voorgaande paragraaf al werd geconstateerd, is in geen enkele container sulfurylfluoride aangetroffen, dus vanzelfsprekend ook niet boven de MAC-waarde. In 2006 bevatte 24% van de gecontroleerde containers een concentratie fumiganten boven de MAC-waarde.

Behalve naar gemeten concentraties boven de MAC-waarde, is er ook gekeken naar de gemiddelde concentratie over de loop der jaren. Hierbij is de gemiddelde concentratie alleen berekend over de waarden indien de betreffende stof is aangetroffen. Omdat het gemiddelde vaak sterk wordt bepaald door de hoge uitschieters (zeer hoge concentraties), is ook de mediaanwaarde gegeven. De mediaan geeft het midden weer van de concentratieverdeling, oftewel de 50-percentielwaarde.

Fumigant	MAC-waarde ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2003		2004		2005		2006	
		Gemidd.	Mediaan	Gemidd.	Mediaan	Gemidd.	Mediaan	Gemidd.	Mediaan
Methylbromide	1.000	1.342	359	61.364	2.259	5.237	1.516	10.882	442
Fosfine	140	-	-	n.a.	n.a.)*)*)*)*
1,2-Dichloorethaan	7.000	1.199	733	7.011	1.212	11.649	631	22.256	1.836
Chloorpicrine	700	-	-	1.920	1.398	n.a.	n.a.)*)*
Sulfurylfluoride	10.000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabel 4: Gemiddelde en mediaan-concentratie fumiganten (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in positieve monsters
 - : niet gemeten; n.a.: niet aangetroffen; *: te weinig positieve monsters (≤ 3).

We zien dat er voor methylbromide geen eenduidig beeld naar voren komt: er is geen eenduidige toename of afname van de jaargemiddelde of mediaanconcentratie. Voor 1,2-dichloorethaan zien we een toename van de gemiddelde concentratie. Behalve dat deze stof dus steeds vaker wordt aangetroffen, neemt ook de gemiddelde concentratie toe wanneer deze stof wordt aangetroffen. Voor fosfine en chloorpicrine zijn er te weinig meetgegevens om iets te kunnen zeggen over de ontwikkeling van de gemiddelde of mediaanconcentratie.

3 Trendanalyse overige componenten

Naast hoge concentraties fumiganten worden er in geïmporteerde containers ook regelmatig hoge concentraties andere gassen gemeten. Het RIVM meet de concentratie van circa veertig⁴ TO-14A-componenten in de aangeleverde luchtzakmonsters. Daarnaast wordt van de vluchtige organische stoffen die niet tot de TO-14A-standaardstoffen behoren, een indicatieve concentratie gemeten. In dit hoofdstuk wordt de trend onderzocht van de TO-14A-componenten. De niet-TO-14A-componenten zijn niet in de trendanalyse meegenomen

3.1 Geanalyseerde componenten

Van de volgende componenten zijn de concentraties in de luchtmonsters bepaald.

	Component	Synoniem(en)	CAS-nr.
	Niet-gechloreerde koolwaterstoffen		
1.	1,3-Butadieen		106-99-0
2.	Benzeen		71-43-2
3.	Tolueen	Methylbenzeen	108-88-3
4.	Ethylbenzeen		100-41-4
5.	o-Xyleen		95-47-6
6.	m/p-Xyleen ⁵		108-38-3 / 106-42-3
7.	Styreen		100-42-5
8.	1,2,4-Trimethylbenzeen		95-63-6
9.	1,3,5-Trimethylbenzeen		108-67-8
10.	4-Ethyltolueen		622-96-8
11.	Acrylnitril	Acrylonitril; Vinylcyanide; 2-Propeennitril	107-13-1
	Gechloreerde koolwaterstoffen		
12.	Chloormethaan	Methylchloride; Monochloormethaan	74-87-3
13.	Dichloormethaan	Methyleenchloride	75-09-2
14.	Trichloormethaan	Chloroform	67-66-3
15.	Tetrachloormethaan	Tetrachloorkoolstof; Tetra	56-23-5
16.	Chloorethaan	Ethylchloride; Monochloorethaan	75-00-3
17.	1,1-Dichloorethaan		75-34-3
18.	1,1,1-Trichloorethaan		71-55-6
19.	1,1,2-Trichloorethaan		79-00-5
20.	1,1,2,2-Tetrachloorethaan		79-34-5
21.	1,2-Dichloorpropaan		78-87-5
22.	Chlooretheen	Vinylchloride	75-01-4
23.	1,1-Dichlooretheen	1,1-Dichloorethyleen; Vinylideenchloride	75-35-4
24.	cis-1,2-Dichlooretheen	cis-1,2-Dichloorethyleen	156-59-2
25.	Trichlooretheen	Trichloorethyleen; Tri	79-01-6
26.	Tetrachlooretheen	Tetrachloorethyleen; Perchloorethyleen; Per	127-18-4
27.	3-Chloorpropeen	Allylchloride	107-05-1
28.	cis-1,3-Dichloorpropeen		10061-01-5
29.	trans-1,3-Dichloorpropeen		10061-02-6
30.	Chloorbenzeen		108-90-7

⁴ Het exacte aantal stoffen varieert enigszins vanwege het gebruik van verschillende TO-14A-ijkstandaarden in de loop der jaren.

⁵ m-Xyleen en p-xyleen zijn moeilijk via GC-MS-analyse te scheiden.

31.	1,2-Dichloorbenzeen		95-50-1
32.	1,3-Dichloorbenzeen		541-73-1
33.	1,4-Dichloorbenzeen		106-46-7
34.	1,2,4-Trichloorbenzeen		120-82-1
35.	Hexachloorbutadieen		87-68-3
	Gehalogeneerde koolwaterstoffen		
36.	1,2-Dibroomethaan	Ethyleendibromide	106-93-4
37.	Trichloorfluormethaan	CFK-11	75-69-4
38.	Dichloordifluormethaan	CFK-12	75-71-8
39.	Trichloortrifluorethaan	1,1,2-Trichloor-1,2,2-trifluorethaan; CFK-113	76-13-1
40.	Dichloortetrafluorethaan	CFK-114	76-14-2

Tabel 5: Geanalyseerde componenten.

3.2 Aangetroffen componenten

In de volgende tabel staat een overzicht van het percentage onderzochte containers waarin de betreffende componenten zijn aangetroffen. Hierbij moet worden opgemerkt dat de analytische bepalingsgrens voor elke stof hoger ligt dan de achtergrondconcentratie in de buitenlucht. Dit betekent dat indien de stof in het monsters is aangetroffen, de stof uit de producten in de container afkomstig is en niet uit de buitenlucht.

	Component	2003	2004	2005	2006
	Aantal door het RIVM op TO-14A-componenten onderzochte containers	74	82	76	46
	Niet-gechloreerde koolwaterstoffen				
1.	1,3-Butadieen	0%	0%	3%	4%
2.	Benzeen	31%	45%	41%	54%
3.	Tolueen	69%	88%	95%	85%
4.	Ethylbenzeen	55%	71%	83%	63%
5.	o-Xyleen	53%	67%	78%	65%
6.	m/p-Xyleen	65%	73%	89%	76%
7.	Styreen	31%	54%	43%	33%
8.	1,2,4-Trimethylbenzeen	27%	51%	55%	52%
9.	1,3,5-Trimethylbenzeen	35%	37%	59%	35%
10.	4-Ethyltolueen	79%	32%	50%	39%
11.	Acrylnitril	0%	5%	8%	0%
	Gechloreerde koolwaterstoffen				
12.	Chloormethaan (Methylchloride)	32%	34%	33%	35%
13.	Dichloormethaan (Methyleenchloride)	10%	27%	26%	33%
14.	Trichloormethaan (Chloroform)	13%	29%	25%	28%
15.	Tetrachloormethaan (Tetra)	1%	9%	4%	9%
16.	Chloorethaan (Ethylchloride)	10%	1%	9%	13%
17.	1,1-Dichloorethaan	0%	5%	7%	4%
18.	1,1,1-Trichloorethaan	0%	0%	1%	11%
19.	1,1,2-Trichloorethaan	4%	4%	1%	9%
20.	1,1,2,2-Tetrachloorethaan	3%	9%	4%	4%
21.	1,2-Dichloorpropan	3%	7%	7%	11%

22.	Chloorethaan (Vinylchloride)	0%	4%	1%	2%
23.	1,1-Dichlooretheen (Vinylideenchloride)	15%	7%	3%	2%
24.	cis-1,2-Dichlooretheen	1%	0%	0%	2%
25.	Trichlooretheen (Tri)	1%	11%	7%	7%
26.	Tetrachlooretheen (Per)	1%	11%	5%	4%
27.	3-Chloorpropeen (Allylchloride)	0%	4%	5%	2%
28.	cis-1,3-Dichloorpropeen	0%	4%	0%	0%
29.	trans-1,3-Dichloorpropeen	0%	2%	3%	0%
30.	Chloorbenzeen	18%	20%	3%	9%
31.	1,2-Dichloorbenzeen	1%	13%	3%	2%
32.	1,3-Dichloorbenzeen	3%	13%	4%	2%
33.	1,4-Dichloorbenzeen	1%	10%	4%	2%
34.	1,2,4-Trichloorbenzeen	*	7%	9%	20%
35.	Hexachloorbutadieen	*	14%	7%	2%
	Gehalogeneerde koolwaterstoffen				
36.	1,2-Dibroomethaan (Ethyleendibromide)	0%	6%	0%	0%
37.	Trichloorfluormethaan (CFK-11)	0%	1%	5%	2%
38.	Dichloordifluormethaan (CFK-12)	0%	1%	4%	5%
39.	Trichloortrifluorethaan (CFK-113)	0%	2%	0%	0%
40.	Dichloortetrafluorethaan (CFK-114)	0%	0%	1%	0%

Tabel 6: Percentage gecontroleerde containers waarin betreffende componenten zijn aangetroffen.

*: te weinig meetgegevens

Aromaten zoals benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen worden in de meeste containers aangetroffen. Ook chloormethanen komen veel voor in containers. Deze stoffen zijn waarschijnlijk afkomstig uit oplosmiddelen in bijvoorbeeld lijmen, lakken, verven, kunststoffen, schoonmaakmiddelen en cosmeticaproducten. Overige gechloreerde koolwaterstoffen komen minder vaak voor. Gehalogeneerde koolwaterstoffen, zoals cfk's, worden niet vaak aangetroffen. Het gebruik van cfk's is verboden.

3.3 Concentraties componenten

De vraag is welke componenten in dusdanige concentraties worden aangetroffen dat ze risico's vormen voor de mensen die de goederen uit de containers halen. In onderstaande tabel is per TO-14A-component een overzicht gegeven van het percentage onderzochte containers waarin de concentratie boven de corresponderende MAC-waarde is gemeten.

	Component	MAC-waarde ¹ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2003	2004	2005	2006
	% monsters waarvan de concentratie van één of meer van onderstaande componenten boven MAC-waarde ligt		8%	20%	9%	30%
	Niet-gechloreerde koolwaterstoffen					
1.	1,3-Butadieen	46.200	0%	0%	0%	0%
2.	Benzeen	3.250	0%	4%	7%	15%
3.	Toluene	150.000	0%	2%	4%	9%
4.	Ethylbenzeen	215.000	0%	0%	0%	0%
5.	o-Xyleen	210.000	0%	0%	0%	0%

6.	m/p-Xyleen	210.000	0%	0%	0%	2%
7.	Styreen	107.000	0%	0%	0%	0%
8.	1,2,4-Trimethylbenzeen	100.000	1%	0%	0%	0%
9.	1,3,5-Trimethylbenzeen	100.000	1%	0%	0%	0%
10.	4-Ethyltolueen	-				
11.	Acrylnitril	-				
	Gechloeerde koolwaterstoffen					
12.	Chloormethaan (Methylchloride)	52.000	0%	1%	0%	4%
13.	Dichloormethaan (Methyleenchloride)	350.000	0%	0%	1%	0%
14.	Trichloormethaan (Chloroform)	5.000	0%	1%	0%	0%
15.	Tetrachloormethaan (Tetra)	3.200	1%	0%	0%	4%
16.	Chloorethaan (Ethylchloride)	268.000	0%	0%	0%	0%
17.	1,1-Dichloorethaan	400.000	0%	0%	0%	0%
18.	1,1,1-Trichloorethaan	555.000	0%	0%	0%	0%
19.	1,1,2-Trichloorethaan	45.000	0%	0%	0%	0%
20.	1,1,2,2-Tetrachloorethaan	7.000	1%	0%	0%	0%
21.	1,2-Dichloorpropaan	350.000	0%	0%	0%	0%
22.	Chloorethaan (Vinylchloride)	7.770	0%	0%	0%	0%
23.	1,1-Dichlooretheen (Vinylideenchloride)	20.000	0%	0%	0%	0%
24.	cis-1,2-Dichlooretheen	790.000	0%	0%	0%	0%
25.	Trichlooretheen (Tri)	190.000	0%	0%	0%	0%
26.	Tetrachlooretheen (Per)	138.000	0%	0%	0%	0%
27.	3-Chloorpropeen (Allylchloride)	3.000	0%	0%	0%	0%
28.	cis-1,3-Dichloorpropeen	500	0%	0%	0%	0%
29.	trans-1,3-Dichloorpropeen	500	0%	0%	1%	0%
30.	Chloorbenzeen	23.000	3%	0%	0%	0%
31.	1,2-Dichloorbenzeen	122.000	0%	0%	0%	0%
32.	1,3-Dichloorbenzeen	-				
33.	1,4-Dichloorbenzeen	150.000	0%	0%	0%	0%
34.	1,2,4-Trichloorbenzeen	7.550	0%	0%	0%	0%
35.	Hexachloorbutadien	240	0%	9%	0%	0%
	Gehalogeneerde koolwaterstoffen					
36.	1,2-Dibroommethaan (Ethyleendibromide)	2	0%	6%	0%	0%
37.	Trichloorfluormethaan (CFK-11)	5.600.000	0%	0%	0%	0%
38.	Dichloordifluormethaan (CFK-12)	5.040.000	0%	0%	0%	0%
39.	Trichloortrifluorethaan (CFK-113)	1.170.000	0%	0%	0%	0%
40.	Dichloortetrafluorethaan (CFK-114)	7.130.000	0%	0%	0%	0%

Tabel 7: Percentage gecontroleerde containers met componenten boven MAC-waarde.

¹ Bron: SER (2007)

In 2006 was in 30% van de onderzochte containers sprake van een overschrijding van de MAC-waarde voor één of meer van bovenstaande stoffen. Dit percentage is hoger dan in voorgaande jaren. We zien dat met name benzeen en toluen steeds vaker in concentraties boven de MAC-waarde worden aangetroffen. Verder laten in 2004 relatief veel containers een overschrijding van de MAC-waarde zien voor hexachloorbutadien en 1,2-dibroommethaan (ethyleendibromide).

Voor de stoffen die vaker dan in 1% van de gevallen boven de MAC-waarde zijn aangetroffen in minstens één jaar, hebben we de ontwikkeling van de gemiddelde concentratie op een rijtje gezet. Omdat er soms sprake is van behoorlijke uitschieters (enkele zeer hoge concentraties die het gemiddelde sterk beïnvloeden), hebben we ook gekeken naar de mediaanconcentratie.

	Component	MAC-waarde	2003		2004		2005		2006	
			Gemidd.	Mediaan	Gemidd.	Mediaan	Gemidd.	Mediaan	Gemidd.	Mediaan
2.	Benzeen	3.250	295	141	801	93	5.787	135	3.172	349
3.	Tolueen	150.000	5.237	575	20.826	483	19.133	467	126.957	1.433
6.	m/p-Xyleen	210.000	11.875	2.205	2.627	442	3.422	254	9.680	310
12.	Chloormethaan (Methylchloride)	52.000	5.868	360	8.422	140	1.336	257	73.078	261
15.	Tetrachloormethaan	3.200)*)*	66	62)*)*)*)*
30.	Chloorbenzeen	23.000	14.529	3.600	358	107	43	43	70	39
35.	Hexachloorbutadieen	240	n.a.	n.a.	1.193	970	32	42)*)*
36.	1,2-Dibroomethaan (Ethyleendibromide)	2	n.a.	n.a.	157	106	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabel 8: Gemiddelde en mediaanconcentratie (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in positieve monsters.

N.a.: niet aangetroffen; *: te weinig positieve monsters (≤ 3).

We zien dat de concentraties benzeen en tolueen in grote lijnen een stijgende trend lijken te vertonen. De concentratie chloorbenzeen is juist afgenomen. Voor de overige stoffen is er geen duidelijke trend zichtbaar.

4 Conclusies

- Het percentage onderzochte containers dat fumiganten bevat, vertoont een stijgende trend. Deze wordt met name veroorzaakt doordat het percentage onderzochte containers dat de fumiganten 1,2-dichloorethaan en fosfine bevat, in de afgelopen jaren is gestegen. Het percentage containers met methylobromide en chloorpicrine vertoont geen duidelijke trend. Net als in het onderzoek van 2002 is in geen enkele container sulfurylfluoride aangetroffen.
- Het percentage containers dat fumiganten *boven de MAC-waarde* bevat, vertoont een wisselend beeld. Het percentage onderzochte containers met concentraties methylobromide boven de MAC-waarde is, na aanvankelijk te zijn toegenomen, de laatste twee jaren weer afgenomen. Het percentage onderzochte containers met concentraties 1,2-dichloorethaan vertoont een stijgende trend. In 2006 bevatte bijna een kwart van de onderzochte containers fumiganten in concentraties boven de MAC-waarde.
- Het percentage onderzochte containers dat concentraties overige schadelijke componenten (zoals oplosmiddelen) boven de MAC-waarde bevat, vertoont in de periode 2003-2006 een stijgende trend. In 2006 bevatte 30% van de onderzochte containers concentraties schadelijke stoffen boven de MAC-waarde. Met name het percentage containers met concentraties benzeen en toluen boven de MAC-waarde, is gestegen.
- De resultaten hebben betrekking op de door de VROM-Inspectie gecontroleerde containers. De VROM-Inspectie heeft aangegeven dat de selectiemethode in de afgelopen jaren niet is gewijzigd.

Literatuur

Knol – de Vos, T. (2003). Gasmetingen in importcontainers. RIVM rapport 609021024/2003. RIVM, Bilthoven.

SER (2007). Website: MAC-waarden.

www.ser.nl/overdeser/default.asp?desc=mac_waarden_stofnaam_1

