

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE  
BILTHOVEN

Rapportnr. 730501014

Bronnen van dioxines in Nederland  
Werkdocument

H.J. Bremmer

februari 1991

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Directoraat  
Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen en Risicobeheersing, in het kader  
van het projekt Persistente Stoffen

VERZENDLIJST

- 1-5 Directie Stoffen en Risicobeheersing
- 6-10 Hoofdinspectie Milieuhygiëne
- 11 Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 12 Directeur-Generaal Milieubeheer
- 13 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
- 14 Ing. M. Krijgsman (HIMH)
- 15 Dr. J.A. van Zorge (DGM/SR)
- 16 Ing. M. Adams (DGM/A)
- 17 Ir. A. Verbeek (TNO)
- 18 Ing. W.F.M. Hesseling (TNO)
- 19 Drs. Ing. E.G.M. Kleijn (CML)
- 20 Depot Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
- 21 Directie RIVM
- 22 Dr. R.M. van Aalst
- 23 Dr. ir. C. v.d. Akker
- 24 Ir. F. Langeweg
- 25 Dr. H. A. van 't Klooster
- 26 Dr. F.J.J. Brinkmann
- 27 Ir. A.H.M. Bresser
- 28 Drs. A.A. Sein
- 29 Drs. J.P.M. Ros
- 30-39 Projektgroep Dioxine-onderzoek RIVM
- 40 Bureau Projecten en Rapportenregistratie
- 41-42 Bibliotheek RIVM
- 43 Auteur
- 44-75 Reserve-exemplaren

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST . . . . .	ii
INHOUDSOPGAVE . . . . .	iii
SUMMARY . . . . .	vii
SAMENVATTING . . . . .	1
1 INLEIDING . . . . .	3
1.1 Algemeen . . . . .	3
1.2 TCDD equivalenten . . . . .	4
1.3 Bronnen algemeen . . . . .	6
2 AFVALVERBRANDING . . . . .	8
2.1 De Nederlandse situatie . . . . .	8
3 VERBRANDING CHEMISCH AFVAL . . . . .	12
3.1 Literatuur . . . . .	12
3.2 De Nederlandse situatie . . . . .	12
4 STORTGAS, SLIB . . . . .	16
4.1 Stedelijk afval, algemeen . . . . .	16
4.2 Verbranding van stortgas en biogas . . . . .	16
4.3 Dioxines in slib . . . . .	18
4.4 Verbranden van slib . . . . .	18
4.5 Conclusies . . . . .	19
5 VERONTREINIGDE BESTRIJDINGSMIDDELEN . . . . .	20
5.1 Inleiding . . . . .	20
5.2 De Nederlandse situatie . . . . .	21
5.2.1 Landbouwbestrijdingsmiddelen, veterinaire gebruik . . . . .	21
5.2.2 Houtverduurzamingsmiddelen . . . . .	23

5.2.3	Andere toepassingen . . . . .	26
6	METAALINDUSTRIE . . . . .	28
6.1	Literatuur . . . . .	28
6.2	De Nederlandse situatie . . . . .	29
6.2.1	Metaalbewerkingsvloei­stoffen . . . . .	30
6.2.2	Produktie van nikkel en magnesium . . . . .	30
6.2.3	Basismet­aal­indus­trie . . . . .	31
6.2.4	Secundaire non-ferroindus­trie . . . . .	31
6.2.5	IJzer/staal-gieterijen/smelterijen . . . . .	32
7	KABELAFBRANDEN . . . . .	33
7.1	Literatuur . . . . .	34
7.2	De Nederlandse situatie . . . . .	35
8	VERKEER . . . . .	37
8.1	Literatuur . . . . .	37
8.2	Broom­dioxines/risicoschatting . . . . .	39
8.3	Emissie in Nederland . . . . .	40
9	ZIEKENHUISAFVALVERBRANDINGSINSTALLATIES . . . . .	40
9.1	Literatuur . . . . .	40
9.2	De Nederlandse situatie . . . . .	41
10	CHEMISCHE PRODUKTIEPROCESSEN . . . . .	42
10.1	Chloorfenolen, chloorbenzenen en derivaten . . . . .	43
10.2	Alifatische chloor­ver­bin­dingen . . . . .	44
10.3	Diverse chemische processen . . . . .	46
10.4	Produktie en gebruik van chloor . . . . .	47
10.5	Sinterprocessen . . . . .	47

10.6 Conclusies . . . . .	47
11 PAPIER EN PULP . . . . .	48
11.1 Literatuur . . . . .	48
11.2 De Nederlandse situatie . . . . .	48
12 ASFALTMENGINSTALLATIES . . . . .	49
13 VERBRANDEN VAN AFVALOLIE . . . . .	50
13.1 Literatuur . . . . .	50
13.2 De Nederlandse situatie . . . . .	52
14 KOLEN . . . . .	54
14.1 Literatuur . . . . .	54
14.2 Situatie in Nederland . . . . .	54
15 VERBRANDING VAN HOUT . . . . .	55
15.1 Literatuur . . . . .	55
15.2 Situatie in Nederland . . . . .	56
16 BRANDEN . . . . .	57
16.1 PCB's . . . . .	57
16.2 PVC . . . . .	58
16.3 Overige branden . . . . .	61
16.4 Fakkels . . . . .	61
16.5 De Nederlandse situatie . . . . .	62
17 CREMATORIA . . . . .	62
18 DIVERSE PROCESSEN . . . . .	63
19 ROKEN . . . . .	64
20 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN . . . . .	65
21 TOEKOMSTIGE EMISSIES . . . . .	68

22 LITERATUUR . . . . .	69
BIJLAGE: Aanbevolen dioxinemetingen bij industriële processen . .	75

## SUMMARY

This study describes the sources of dioxins in the Netherlands and gives of each source an estimate of the emissions of dioxins.

A number of measurements on emissions of dioxins has been carried out with respect to incineration of municipal waste and processes in the metal industry.

The estimates of the emissions of dioxins at most sources have been based on literature, information about industrial processes in the Netherlands and sometimes on one or two measurements in the Netherlands.

The results of the study are presented in the table below.

The total emission of dioxins in the Netherlands is about 950 g TEQ per year. About 800 g of this quantity is due to the incineration of municipal waste.

Tabel: Emission of dioxins in the Netherlands (g TEQ/year, 1989)

	emission			bound <sup>1)</sup>
	air	water	soil	
- Incineration of municipal waste	791			1400
- Incineration of hazardous waste	12	1		30
- Landfill gas, sewage sludge	0,4			
- Use of pesticides	50			407
- Metal industry	45	0,5	2,8	15
- Wire reclamation incineration	6			
- Traffic	7			
- Hospital waste incineration	4			
- Chemical processes	5	2		
- Paper and pulp industry	-			
- Mixing plants for asphalt	-			
- Combustion of waste oil	2			10
- Combustion of coal	-			
- Combustion of wood	16			80
- Fires, flares	9			50
- Crematories	-			
- Various processes	15			
- Smoking	<<0,01			
<b>Total</b>	<b>962</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>1992</b>

1) bound to: flyash, filterdust, soot, sludge, wood or textile

2) at the moment about 406 g TEQ a year (situation end 1990)



## SAMENVATTING

In deze studie is getracht om voor de Nederlandse situatie de bronnen aan te geven waar dioxines vrijkomen en een schatting te maken van de hoeveelheden dioxines die per jaar geëmitteerd worden.

Uitgegaan werd van gegevens over vorming en emissie van dioxines uit de algemene literatuur, de in Nederland uitgevoerde dioxinebepalingen, gesprekken met overheidsinstanties over het voorkomen en de procesomstandigheden van processen in Nederland waarbij dioxines kunnen ontstaan.

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

Bij de schattingen is getracht uit te gaan van de werkelijk voorkomende omstandigheden, uitgaande van deze omstandigheden geven de schattingen de meest ongunstige situatie weer.

De resultaten van de studie zijn in onderstaande tabel weergegeven.

In de tabel zijn de berekende waarden weergegeven, hoewel hiermee een te grote zekerheid wordt gesuggereerd. Bij afronding gaat echter relevante informatie verloren.

De totale hoeveelheid dioxines die in 1989 werd geëmitteerd wordt geschat op ca. 950 g TEQ, waarvan ca. 800 g TEQ afkomstig van AVI's. De hoeveelheid dioxines die gebonden aan filterstof, roet, slib, hout en textiel is gevormd of in produkten naar Nederland is geïmporteerd wordt voor 1989 geschat op ca. 2.000 g TEQ.

Tabel: Emissie van dioxines in Nederland in g TEQ/jaar, 1989

	emissie			gebonden <sup>1)</sup>
	lucht	water	bodem	
- Verbranding van stedelijk afval	791 <sup>2)</sup>			1400
- Verbranding van chemisch afval	12	1		30
- Verbranding stortgas, biogas, slib	0,4			
- Gebruik bestrijdingsmiddelen	50		2,8	407
- Metaalindustrie	45	0,5		15
- Kabelafbranden	6			
- Verkeer	7			
- Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties	4			
- Chemische processen	5	2		
- Papier en pulp	-			
- Asfaltmenginstallaties	-			
- Verbranden van afvalolie	2			10
- Verbranden van kolen	-			
- Verbranden van hout	16			80
- Branden, fakkels	9			50
- Crematoria	-			
- Diverse processen	15			
- Roken	<<0,01			
<b>Totaal</b>	<b>962</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>1992</b>

1) gebonden aan: vlieggas, filterstof, roet, slib, hout of textiel

2) op jaarbasis momenteel ca. 406 g TEQ (situatie eind 1990)

## 1 INLEIDING

### 1.1 Algemeen

Doel van deze studie is om voor de Nederlandse situatie de bronnen aan te geven waar dioxines vrijkomen en een schatting te maken van de hoeveelheden dioxines die per jaar geëmitteerd worden.

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

Bij de schattingen is getracht uit te gaan van de werkelijk voorkomende omstandigheden, uitgaande van deze omstandigheden geven de schattingen de meest ongunstige situatie weer.

Er is gebruik gemaakt van de RIVM/TNO studie "Inventarisatie van processen waarbij dioxines kunnen ontstaan" (Bremmer et al., 1991). De gegevens over processen werden in deze studie verkregen door overleg met alle provinciale overheden en regionale inspecties. Aanbevolen wordt om aan 64 dioxinemetingen uit te voeren bij 53 installaties. Waarschijnlijk zullen deze metingen in 1991 worden uitgevoerd.

De onderhavige studie is een momentopname. Als meer dioxine-metingen zijn uitgevoerd kan een nauwkeuriger beeld van de dioxine-emissies worden gegeven.

Om deze reden heeft dit rapport de status van werkdocument.

In dit onderzoek wordt studie gedaan naar het ontstaan en vrijkomen van polychloordibenzo-p-dioxines en -dibenzofuranen.

Polychloordibenzo-p-dioxines en -dibenzofuranen (PCDD/PCDF) worden in deze studie gewoonlijk aangeduid met "dioxines".

Broomdioxines en gemengde chloor-broomdioxines zijn niet bestudeerd. Aan deze verbindingen wordt slechts summier aandacht besteed.

In de inleiding wordt ingegaan op de manier waarop de toxiciteit van mengsels van dioxines in deze studie worden beoordeeld.

Daarna wordt een opsomming gegeven van mogelijke bronnen van dioxines. Uit literatuurgegevens is een selectie gemaakt van de bronnen waarbij in Nederland mogelijk dioxines kunnen voorkomen.

De hier gebruikte indeling is ook gehanteerd bij de inventarisatie van processen waarbij dioxines kunnen ontstaan (Bremmer et al., 1991).

In de hoofdstukken 2-19 zijn per bron gegevens betreffende het voorkomen van dioxines vermeld. De opbouw van de hoofdstukken is steeds gelijk. Eerst wordt een overzicht van relevante literatuur gegeven. Daarna wordt ingegaan op de Nederlandse situatie, waarna een schatting wordt gegeven van de dioxine-emissie van de betreffende bron. In hoofdstuk 20 zijn de belangrijkste conclusies en aanbevelingen weergegeven, in hoofdstuk 21 wordt een schatting van de toekomstige emissie gegeven.

## 1.2 TCDD equivalenten

Van de 210 polychloordibenzo-p-dioxines en -dibenzofuranen worden momenteel gewoonlijk 17 verbindingen relevant geacht voor de beoordeling van de toxiciteit (de "dirty 17"). In relatie tot deze verbindingen is de toxiciteit van de andere dioxines te verwaarlozen.

De "dirty 17" is in Nederland de standaard om hoeveelheden dioxines uit te drukken in toxische equivalenten (TEQ) (RIVM/VROM, 1988).

Voor het midden van de tachtiger jaren werden gewoonlijk de totaalhoeveelheden tetra-, penta-, hexa-, hepta- en octachloordibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen bepaald (sombepalingen).

Om de hoeveelheid toxische equivalenten te kunnen berekenen werd, bij het RIVM, gebruik gemaakt van in tabel 1 vermelde equivalentiefactoren (van der Werken et al., 1987).

Als alleen de totaalhoeveelheden tetra-, penta-, hexa-, hepta- en octachloordibenzo-p-dioxinen en dibenzofuranen bekend zijn kan de hoeveelheid toxische equivalenten momenteel op een andere manier worden geschat.

Tabel 1: equivalentiefactoren "oude" sombepaling

---

som T <sub>4</sub> CDD	0,2	som T <sub>4</sub> CDF	0,01
som P <sub>5</sub> CDD	0,1	som P <sub>5</sub> CDF	0,001
som H <sub>6</sub> CDD	0,1	som H <sub>6</sub> CDF	0,001
som H <sub>7</sub> CDD	0,1	som H <sub>7</sub> CDF	0,001
som O <sub>8</sub> CDD	0	som O <sub>8</sub> CDF	0

---

Aangenomen wordt dat alle congenere binnen een groep in dezelfde hoeveelheden aanwezig zijn (bijvoorbeeld: binnen de groep van tetrachloordibenzo-p-dioxines zijn komen alle 22 TCDD's in dezelfde hoeveelheden voor).

Uitgaande van de equivalentiefactoren voor de "dirty 17" en deze aanname zijn onderstaande equivalentiefactoren berekend (tabel 2).

Tabel 2: Equivalentiefactoren voor de sombepaling

---

som T <sub>4</sub> CDD	0,05	som T <sub>4</sub> CDF	0,003
som P <sub>5</sub> CDD	0,04	som P <sub>5</sub> CDF	0,02
som H <sub>6</sub> CDD	0,03	som H <sub>6</sub> CDF	0,03
som H <sub>7</sub> CDD	0,005	som H <sub>7</sub> CDF	0,005
som O <sub>8</sub> CDD	0,001	som O <sub>8</sub> CDF	0,001

---

De berekeningsmethode (de "sombepaling") werd getoetst met gegevens over E-filteras van AVI's, rookgassen van AVI's en pentachloorfenol waarvan de "dirty 17" en de totaalhoeveelheden tetra-, penta-, hexa-, hepta-, en octachloordibenzo-p-dioxinen en -dibenzofuranen bekend waren.

De hoeveelheid toxische equivalenten berekend met de sombepaling bleek in alle gevallen dicht bij de TEQ berekend met de "dirty 17" te liggen dan de hoeveelheid toxische equivalenten berekend met de oude berekeningsmethode.

Het blijkt dat voor de onderzochte gevallen de sombepaling minder dan een factor 2 afwijkt van de TEQ berekend uit de "dirty 17".

Als hoeveelheden dioxines in deze studie zijn uitgedrukt in TEQ zonder verdere vermelding van de berekeningsmethode is gebruik gemaakt van de gangbare methode zoals beschreven in RIVM/VROM (1988). Als een andere berekeningsmethode is gebruikt wordt dit vermeld.

### 1.3 Bronnen algemeen

In de literatuur worden een groot aantal bronnen van dioxines beschreven. (onder andere: Commoner et al., 1987; Bergvall, 1987; EPA, 1987; Rappe et al., 1987; NATO-CCMS, 1988; Hutzinger et al., 1989)

Uit literatuurgegevens en gegevens betreffende het voorkomen van processen in Nederland is een opsomming gegeven van mogelijke bronnen van dioxines in Nederland (tabel 3). Deze mogelijke bronnen komen in de volgende hoofdstukken aan de orde.

Tabel 3: Mogelijke bronnen van dioxines in Nederland

- Afvalverbrandingsinstallaties
- Verbranding van chemisch afval
- Verbranding van zuiveringsslib, stortgas en biogas
- Gebruik bestrijdingsmiddelen
  - landbouwbestrijdingsmiddelen
  - houtverduurzamingsmiddelen
  - desinfectie- en conserveringsmiddelen
- Metaalindustrie
  - metaalbewerkingsvloeistoffen
  - produktie magnesium / produktie geraffineerd nikkel
  - basismetaleindustrie
  - secundaire non-ferroindustrie
  - ijzer/staal-smelterijen/gieterijen
- Kabelafbranden
  - "legaal"
  - in de open lucht
- Verkeer
- Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties
- Chemische productieprocessen

- chloorfenolen, chloorbenzenen en hun derivaten
- alifatische chloorverbindingen
- andere chemische processen (anorganische chloorchemie, metaalchloriden, ftalocyanine-kleurstoffen, koolstofreactivatie)
- sinterprocessen
- Papier en pulp
- Asfaltmenginstallaties
- Verbranden van afvalolie
  - kachels
  - grotere installaties
  - scheepvaart (bunkerolie)
- Verbranden van kolen
  - E-centrales
  - kleinere installaties
- Verbranden van hout
  - kachels, open haarden
  - industriële installaties
- Branden, fakkels
  - Branden
  - industriële fakkels
- Diverse processen
  - emissies bij industriële productie
  - verbranding van bedrijfsafval
  - grondreinigingsinstallaties
- Roken

## 2 AFVALVERBRANDING

### 2.1 De Nederlandse situatie

In Nederland waren op 1 januari 1990 12 afvalverbrandingsinstallaties (AVI's) in bedrijf. Tien installaties hadden een elektrofilter als rookgasreiniging. Twee installaties (te Nijmegen en te Dordrecht) hadden daarnaast aanvullende rookgasreiniging.

Met betrekking tot emissies naar lucht bij AVI's wordt door het RIVM in samenwerking met TNO uitgebreid onderzoek verricht.

Momenteel zijn van 10 AVI's recente emissiegegevens naar lucht bekend (Matthijsen et al., 1990; 1990<sup>a</sup>).

In tabel 4 zijn de resultaten van de onderzoeken weergegeven.

De gemiddelde emissie naar lucht van de 10 gemeten installaties bedroeg in 1989 62 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (gemiddelde per installatie). De gewogen gemiddelde dioxine-concentratie bedroeg in 1989 52 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (gemiddelde per gewichtshoeveelheid afval). Per ton afval bedroeg de gemiddelde emissie naar lucht 0,26 mg TEQ.

In verband met te hoge emissies of te hoge dioxinegehaltenes in koemelk in de directe nabijheid van de AVI's zijn in de loop van 1990 4 installaties gesloten (Alkmaar, Zaandam, Leeuwarden en Leiden).

In 1990 is bij de AVI's te Arnhem en Dordrecht additionele rookgasreiniging in gebruik genomen. Geschat wordt dat de dioxine-emissie bij deze installaties zeker een factor 10 lager is geworden.

Uitgaande van de huidige situatie wordt naar schatting op jaarbasis 404 g TEQ geëmitteerd door 8 AVI's. In tabel 5 zijn gegevens over 1989 en voor de huidige situatie weergegeven.

In de inventarisatie van bronnen waarbij dioxines kunnen ontstaan (Bremmer et al., 1991) werden naast de AVI's nog twee bedrijven geïnventariseerd waar afval wordt verbrand, dat grote gelijkenis vertoont met stedelijk afval en waar de verbrandingsomstandigheden vergelijkbaar zijn met een AVI.



Tabel 4: Dioxine-emissie naar lucht door AVI's in 1989

AVI	k.ton afval per jaar	emissie naar lucht	
		(ng TEQ/m <sup>3</sup> ) <sup>1)</sup>	(g TEQ/jaar)
Amsterdam	508	4,8	14
Den Haag	336	8,3	15
Arnhem	225	62 <sup>2)</sup>	70 <sup>2)</sup>
Leeuwarden	75	100	38
Roosendaal	33	14	1,4
Zaanstad	134	239	178
Dordrecht	133	62 <sup>2)</sup>	41 <sup>2)</sup>
Nijmegen	75	4	2
Rotterdam	386	92	107
Alkmaar	117	31	21
Rijnmond	967	53	253
Leiden	90	69	49
Nederland	3079		789

1) 101,3 kPa, 273 K, droog, 11 % zuurstof

2) geschatte waarde

Tabel 5: Dioxine-emissie naar lucht door AVI's

	1989	huidige situatie
gemiddelde emissie per installatie (ng TEQ/Nm <sup>3</sup> rookgas)	62	24
gewogen gemiddelde emissie (ng TEQ/Nm <sup>3</sup> rookgas)	52	35
gewogen gemiddelde emissie per ton afval (mg TEQ/ton afval)	0.26	0,15
emissie (g TEQ/jaar)	789	404

Het betreft een kleine installatie (ca. 1.000 ton/jaar) waar uitsluitend bedrijfsafval wordt verbrand en de installatie van Philips te Eindhoven.

Als wordt aangenomen dat de emissie bij de kleine installatie per  $\text{m}^3$  rookgas even groot is als gemiddelde emissie per installatie bij Nederlandse AVI's, dan bedraagt de emissie 0,3 g TEQ per jaar.

De installatie van Philips heeft een doorzet van 24.000 ton/jaar, 12.000 ton bedrijfsafval en 12.000 ton huisvuil. De installatie lijkt erg op de installatie van de AVI te Nijmegen. Onderzoeken uit 1987 (Fläkt) en 1989 (DHV, VAM, TAUW) geven aan dat de dioxine-emissie bij de installatie van Philips  $< 0,1 \text{ ng TEQ per m}^3$  rookgas bedroeg.

In het kader van het onderzoek naar de dioxine-emissie van AVI's zijn aan de verbrandingsinstallatie van Philips emissiemetingen uitgevoerd (Kuipers et al., 1990). De dioxine-emissie bedroeg  $7,7 \text{ ng TEQ/Nm}^3$ , ofwel ca. 1,3 g TEQ per jaar.

In de recente onderzoeken zijn alleen rookgasemissies bepaald en geen E-filteras en slak.

Het "Emissieonderzoek roosterovens" (Sein et al., 1989) geeft 2 relevante bepalingen E-filteras: ROTEB (proef 5A)  $11,1 \text{ ng TEQ/g}$ , AVR  $3,3 \text{ ng TEQ/g}$ , gemiddeld  $7,2 \text{ ng TEQ/g}$  (sombepaling).

Hagenmaier (1987<sup>a</sup>) heeft 52 monsters E-filteras van 10 verschillende Duitse AVI's onderzocht. Gemiddeld bevatte E-filteras  $15,7 \text{ ng TEQ/g}$ , een berekening met behulp van de sombepaling leverde  $8,7 \text{ ng TEQ/g}$ .

Hagenmaier et al. (1990) geven nu als gemiddelde voor de Duitse installaties  $13 \text{ ng TEQ/g}$ .

Uitgaande van bovenstaande gegevens lijkt de beste schatting voor de hoeveelheid dioxines in E-filteras van Nederlandse AVI's  $15 \text{ ng TEQ/g}$ .

In 1989 werd in Nederland ca.  $3,1 \cdot 10^6$  ton afval verbrand. De hoeveelheid E-filteras die hieruit wordt gevormd bedraagt ca. 93.000 ton/jaar, de hoeveelheid slak ca. 930.000 ton/jaar.

Met E-filteras wordt in totaal ca. 1.400 g TEQ/jaar afgevoerd.

Gezien de hoeveelheden dioxines in E-filteras is analyse van een aantal monsters hoogst noodzakelijk.

In monsters slak werden in het emissieonderzoek roosterovens geen dioxines aangetoond.

Schmidt-Tegge (1990) geeft voor Duitse installaties 80 pg TEQ/g in slakken. Uitgaande van deze hoeveelheid zou met slakken van AVI's in Nederland 74 g TEQ worden afgevoerd.

In stedelijk afval werd in Duitsland 20-40 pg TEQ/g gevonden (Obermeier et al. 1990), Hagenmaier et al. (1990) geven een gemiddelde van 50 pg TEQ/g in stedelijk afval.

Uitgaande van 50 pg/g TEQ bevat de hoeveelheid stedelijk afval die in Nederland in 1989 is verbrand ca. 150 g TEQ.

Conclusies:

- De emissie naar lucht van dioxines bij AVI's bedroeg in 1989 naar schatting 789 g TEQ.
- De gemiddelde emissie van dioxines naar lucht per installatie wordt geschat op 62 ng TEQ per m<sup>3</sup> rookgas.
- De emissie naar lucht van dioxines bij bedrijven die afval verbranden dat grote gelijkenis vertoont met stedelijk afval, bedraagt ca. 1,6 g TEQ/jaar.
- Over de hoeveelheid dioxines die met E-filteras wordt afgevoerd bestaat onzekerheid. In eerste instantie wordt ervan uit gegaan dat ca. 1.400 g TEQ met E-filteras wordt afgevoerd.
- E-filteras van AVI's wordt grotendeels opgeslagen. Er wordt in eerste instantie vanuitgegaan dat er geen emissies van dioxines (verdamping) uit E-filteras plaatsvindt.
- Gezien de hoeveelheid dioxines in E-filteras is analyse van een aantal monsters hoogst noodzakelijk.
- De hoeveelheid dioxines in slakken is gering.
- Uitgaande van de huidige situatie wordt door AVI's ca. 404 g TEQ per jaar geëmitteerd. De huidige gemiddelde emissie naar lucht per installatie wordt geschat op 24 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> rookgas.

### 3 VERBRANDING CHEMISCH AFVAL

#### 3.1 Literatuur

In NATO-CCMS (1988<sup>a</sup>) wordt een overzicht gegeven van de emissies bij de verbranding van chemisch afval. Het betreft merendeels metingen van voor 1985. Over het algemeen worden in vergelijking met AVI's lagere dioxine-emissies gevonden.

Brenner et. al. (1986) beschrijven een installatie waarin bij 1130-1230 °C PCB's en polychloorbenzenen werden verbrand (chlorgehalte ca. 56-65 %). De emissie van PCDD congenen in de rookgassen ligt tussen niet aantoonbaar en 0,08 ng TEQ/m<sup>3</sup> (sombepaling). In slakken en in waswater werden geen PCDD's aangetroffen. PCDF's werden bij deze proef niet geanalyseerd.

Ruhl (1987) beschrijft de verbranding van vloeibare residuen afkomstig van de vinylchlorideproductie. Het chlorgehalte van de residuen is gewoonlijk 60-70 %, de verbrandingstemperatuur is 1000 °C. Na een warmtewisselaar worden de rookgassen snel teruggekoeld tot ca. 60 °C. Het zoutzuur wordt hergebruikt. In de rookgassen en het teruggewonnen zuur werden dioxines bepaald. De totale dioxine-emissies betrokken op de rookgassen bedroeg 0,8 ng TEQ/m<sup>3</sup> (sombepaling).

Bij de verbranding van ingedampt afvalwater (50 % droge stof, 17 % organische stoffen en 33 % anorganische stoffen) bij een temperatuur van 1150 °C werden in de rookgassen geen dioxines aangetoond (Ruhl, 1987).

Bij naverbranding van rookgassen uit een actief kool-activeringsinstallatie werden in de rookgassen dioxines bepaald. Bij een vuurhaardtemperatuur van 1345 °C werd in de rookgassen 0,003 ng TEQ/m<sup>3</sup> (sombepaling) aangetoond en bij 750 °C werd 0,07 ng TEQ/m<sup>3</sup> (sombepaling) gevonden (Ruhl, 1987).

Hagenmaier et al. (1990) stellen dat er slechts weinig gegevens gepubliceerd zijn betreffende de verbranding van chemisch afval. Zij schatten de emissie in Duitsland op 1 ng TEQ per Nm<sup>3</sup> rookgas.

#### 3.2 De Nederlandse situatie

Bij de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) zijn in totaal 25 installaties geïnterviewd waar mogelijk dioxines worden gevormd. Bij 3 installaties

was niet bekend of er chloor in het afval aanwezig was. Bij deze installaties kan niet worden aangegeven of dioxines worden gevormd. Bij 22 installaties is aangenomen dat chloor in het afval aanwezig is en dat in meerdere of in mindere mate dioxines worden gevormd.

Bij de industrie bestaan veel plannen om in de nabije toekomst zelf chemisch (bedrijfs) afval te verbranden. Dit bleek uit de vele aanvragen voor vergunningen.

Qua proces zijn 3 verbrandingsprocessen te onderscheiden: incinerators, recovery-ovens en naverbranders. In tabel 6 zijn gegevens over verbranding van chemisch afval weergegeven.

In incinerators wordt chemisch afval verbrand met het doel dit te vernietigen. In incinerators worden voornamelijk afvalstoffen van chemische bedrijven verbrand.

Bij één installatie is het chloorgehalte gemiddeld 65 %, bij één installatie ca. 6 %, bij de AVR ca. 5 % en bij de andere installaties waarschijnlijk lager dan 1 %.

Bij de installatie die afvalstoffen verbrandt met 65 % chloor is de verbrandingstemperatuur ca. 1100 °C en vindt een snelle afkoeling van de rookgassen tot 80 °C plaats. De vuurhaardtemperaturen van de andere installaties liggen veelal tussen 700 en 900 °C, soms hoger, tot 1200 °C. De installaties zijn alle voorzien van een vorm van rookgasreiniging (E-filter, doekfilter, scrubber of naverbrander).

Bij de installatie waar afvalstoffen met gemiddeld 65 % chloor werden verbrand werd in 1983 in het afvalwater 0,01 ng TEQ/l gevonden, op jaarbasis is de emissie naar water 20 mg TEQ (berekend met verouderde sombepaling; Turkstra et al., 1986).

Bij de installatie waar afvalstoffen met gemiddeld 6 % chloor werden verbrand werd in 1983 in het afvalwater 0,45 en 0,03 ng TEQ/l gevonden, op jaarbasis is de emissie naar water 750 en 50 mg TEQ (berekend met verouderde sombepaling; Turkstra et al., 1986).

Bij AVR wordt ca. 90.000 ton/jaar chemisch afval verbrand met een chloorgehalte van ca. 5 % (er wordt ca. 10.000 ton/jaar halogeenhoudende afvalstoffen verbrand, deze hoeveelheid wordt opgemengd met ander chemisch afval).

Tabel 6: verbranding van chemisch afval

Oven	instal- laties	afval (ton/jaar)	bedrijf	afval (ton/jaar)	opmerkingen
incinerators	12	ca. 105.000	AVR	ca. 90.000	
			Shell	13.500	2 installaties
recovery-ovens	6	ca. 48.000	AKZO	30.000	HCl terugwinning
			Shell	11.000	HCl terugwinning
naverbranders	7				

Uit gegevens verkregen gedurende de garantiemetingen aan de nieuwe oven (DTO-8) van AVR-Chemie (TAUW, 1987) bleek dat bij verbranding van het "standaard" afvalpakket 1,2 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> met de rookgassen werd geëmitteerd. Bij ongunstige omstandigheden, door bijmenging van chloorfenolen en PCB's aan het afval, werd 1 à 2,3 ng TEQ/m<sup>3</sup> met de rookgassen geëmitteerd. De E-filteras bleek onder normale omstandigheden 1,3 ng TEQ/g te bevatten. In de proeven waarbij chloorfenolen en PCB's aan het afval waren toegevoegd bevatte de E-filteras 6-17 ng TEQ/g. De spui bevatte van niet aantoonbaar tot 0,02 ng TEQ/l. De slak bevatte 0,5-1,7 pg TEQ/g.

Zeer recent is gemeten aan de andere chemische oven van AVR-chemie (de oude oven, DTO-7; Poot, 1990). De dioxine-emissie bleek 26,8 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> rookgas te bedragen, ofwel 1,2 mg per uur (gemiddelde waarde van 2 bepalingen).

Bij verbranding van sludge van het chemisch reinigen van poetsdoeken bij 850 °C werd een emissie aangetoond van 3 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (sombepaling; de Jong, 1986).

In recovery-ovens wordt chemisch afval verbrand waarbij een deel van de stoffen wordt teruggewonnen. Bij de geïnventariseerde bedrijven vond terugwinning van metalen, met name zilver en tin, plaats en de vorming van zoutzuur uit chemische afvalstoffen met een hoog (30-85 %) chloorgehalte. Bij de winning van zoutzuur uit afvalstoffen met een hoog chloorgehalte vindt de verbranding plaats bij temperaturen ver boven 1.000 °C, de

rookgassen worden snel gekoeld tot ca. 100 °C, de installaties zijn uitgerust met wassers en scrubbers.

In het afvalwater van één van deze installaties zijn dioxines aangetroffen. Er werd 0,09 en 0,23 ng TEQ/l aangetoond (TEQ berekend met een verouderde sombepaling; Turkstra et al., 1986). Op jaarbasis betekent dit een emissie van respectievelijk 1 en 4 mg TEQ. Verwacht mag worden dat ook emissies naar de lucht plaatsvinden.

Zilver uit fotografische materialen wordt per partij teruggewonnen. Met name gedurende de opwarmperiode kunnen omstandigheden voorkomen waarbij dioxines worden gevormd.

De terugwinning van tin uit organotinverbindingen vindt plaats door wervelbedverbranding. Uit metingen aan het filterstof is geconcludeerd dat de emissie naar lucht waarschijnlijk kleiner is dan 0,1 ng TEQ per m<sup>3</sup> rookgas.

#### Naverbranders

Hiermee worden veelal organisch-chemische ventilatiegassen of vloeistoffen afkomstig van productieprocessen verbrand. Er zijn 7 naverbranders geïnventariseerd waar mogelijk dioxines worden gevormd.

Bij de geïnventariseerde naverbranders waarvan de verbrandingstemperatuur bekend is, ligt deze veelal tussen 700 en 900 °C; bij 1 installatie wordt een temperatuur van 1200 °C aangegeven.

Gezien de literatuurgegevens, de temperaturen van de naverbranders, de waarschijnlijk geringe hoeveelheden chloor en de afwezigheid van aanzienlijke hoeveelheden (vlieg)stof wordt aangenomen dat bij deze processen over het algemeen geringe hoeveelheden dioxines ontstaan.

Uit bovenstaande wordt geconcludeerd dat:

- De emissie bij de verbranding van chemisch afval lager is dan de emissie bij de verbranding van stedelijk afval.
- Er een emissie naar water plaatsvindt omdat de 3 grote installaties (AVR, Shell en AKZO) voorzien zijn van natte wassers.
- In eerste instantie wordt uitgegaan van onderstaande aannames.

\* Voor incinerators en recovery-ovens:

voor DTO-7 van de AVR, een emissie naar lucht van 27 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>  
ofwel 1,2 mg TEQ/uur;

voor de andere grote installaties (DTO-8, AKZO en Shell) een emissie van 2 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>;

voor de kleine installaties de helft van de emissie als gemiddeld voor AVI's, ofwel 0,13 mg per ton afval.

\* Voor naverbranders:

een emissie naar lucht van minder dan 1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>.

- Dit betekent dat bij verbranding van chemisch afval in Nederland een emissie naaar lucht plaatsvindt van ca. 12 g TEQ/jaar.
- Met E-filteras wordt ca. 30 g TEQ afgevoerd.
- De emissie naar water bedraagt ca. 1 g TEQ/jaar.

#### 4 STORTGAS, SLIB

##### 4.1 Stedelijk afval, algemeen

Stortgas is gas dat vrijkomt uit stortplaatsen van stedelijk afval.

In stedelijk afval werd in Duitsland 20-40 pg TEQ/g gevonden (Obermeier et al. 1990), Hagenmaier et al. (1990) geven een gemiddelde van 50 pg TEQ/g in stedelijk afval. In Nederland zijn dioxines in stedelijk afval tot nu toe niet geanalyseerd.

In Nederland werd in 1989 ca.  $4 \cdot 10^6$  ton stedelijk afval gestort (berekend uit: CBS, 1987<sup>a</sup>). Uitgaande van 50 pg TEQ/g bevat de hoeveelheid stedelijk afval die in Nederland in 1989 is gestort ca. 200 g TEQ.

In compost werd in Duitsland in 22 monsters tussen 0,8 en 35,7 pg TEQ/g aangetroffen (berekening volgens Bundesgesundheitsamt(BGA)) (Wilken et al., 1990). Hagenmaier et al. (1990) geven een gemiddelde van 26 metingen van 18 pg TEQ/g compost.

##### 4.2 Verbranding van stortgas en biogas

Stortgas bevat gewoonlijk chloor (grootteorde: 50 mg chloor/m<sup>3</sup>).

Het gas wordt verbrand of in gezuiverde vorm (<5 mg chloor per m<sup>3</sup>) aan het aardgasnet toegevoerd. Er werden in de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) 9 stortplaatsen gevonden waar stortgas werd gewonnen dat ongezuiverd werd verbrand. In de meeste gevallen werd het gas verbrand in een gasmotor



met de bedoeling elektriciteit op te wekken. Gasmotoren zijn vaak gecombineerd met een fakkel. Er wordt dan afgefakkeld in noodgevallen en als er gas over is. In enkele gevallen is alleen sprake van een fakkel. Verder werd stortgas gebruikt in een ketel (1 x), in een blikreinigingsinstallatie (1 x) en werd het door een bedrijf in de buurt van een stortplaats toegepast.

Naar schatting wordt op bovenbeschreven wijze in totaal ca. 10.000 m<sup>3</sup> per uur verbrand.

Er zijn plannen om stortgas op te vangen bij 5 tot 10 stortplaatsen.

In stortgas werden geen dioxines aangetoond (<0,01 ng TEQ/m<sup>3</sup>) (Müller et al., 1990).

Hasemann et al. (1989) vonden dioxine-emissies van 0,4 en 1,1 ng TEQ/m<sup>3</sup> (sombepaling) in de afgassen van resp. een gasmotor en een ketel waarin stortgas werd verbrand. Dezelfde auteurs vonden geen dioxines in de afgassen van fakkels. De monsters waren echter genomen bij ca. 350-550 °C. Müller et al. (1989, 1990) vonden voor gasmotoren emissies van 0,07 en 0,09 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (sombepaling), in de rookgassen van een fakkel werd 0,2 ng TEQ/m<sup>3</sup> (sombepaling) gevonden.

Gas vrijkomend bij anaerobe gisting van RWZI-slib wordt eveneens veelal verbrand in gasmotoren. Aangenomen mag worden dat dit gas redelijk vergelijkbaar is met stortgas. In de inventarisatie werden een 7-tal gasmotoren gevonden die als brandstof gas van een anaerobe zuivering van een RWZI gebruikten.

Bij bedrijven met een eigen anaerobe zuivering wordt eveneens gas verbrand. Voor de vorming van dioxines zal het Cl-gehalte van het gas waarschijnlijk de belangrijkste parameter zijn.

Als wordt uitgegaan van een gemiddelde emissie van 0,5 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> rookgas bij de verbranding van chloorhoudend gas en van een totale hoeveelheid gas die wordt verbrand van 50.000 m<sup>3</sup> per uur, bedraagt de emissie naar lucht 0,2 g TEQ per jaar.

#### 4.3 Dioxines in slib

DWB/RIZA (Pols, 1988) hebben het voorkomen van dioxines bij rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) bestudeerd. Het bleek dat dioxines in het influent van de RWZI's niet of nauwelijks aantoonbaar waren. In zuiveringsslib werden echter wel dioxines aangetroffen, dit wordt met name veroorzaakt door accumulatie van dioxines aan het slib. Gemiddeld werd 59 pg TEQ/g d.s. in zuiveringsslib gevonden (18 monsters), TEQ berekend met "dirty 15", zonder OCDD/OCDF.

Gezien het profiel zal de hoeveelheid dioxine in zuiveringsslib, berekend met de "dirty 17", ca. 70 pg TEQ/g d.s. bedragen.

Hagenmaier et al. (1990) geven in zuiveringsslib gemiddeld ca. 100 pg TEQ/g d.s.

Klöpffer et al. (1990) vonden in 72 monsters zuiveringsslib in Duitsland gemiddeld ca. 20 ng/g d.s. (som PCDD/PCDF). Dit komt overeen met ca. 60 pg TEQ/g d.s.

Näf et al. (1990) vonden in Zweden 40 pg TEQ/g d.s. (Nordic equivalents) in zuiveringsslib.

Aangenomen wordt dat in Nederlands zuiveringsslib 70 pg TEQ/g d.s. aanwezig is.

De totale hoeveelheid zuiveringsslib in Nederland bedraagt ca. 400.000 ton/jaar d.s. (Nagelhout et al., 1989). Deze hoeveelheid bevat ca. 28 g TEQ.

Van de totale hoeveelheid zuiveringsslib wordt ca. 8.000 ton/jaar verbrand.

In het effluent van de zuiveringsinstallatie van Shell Nederland Chemie, waarin water van verschillende bedrijfsonderdelen wordt gezuiverd, werd 0,02 ng TEQ/l gevonden (Verhoog et al., 1990).

#### 4.4 Verbranden van slib

Clement et al. vonden in de rookgassen van 2 verbrandingsinstallaties voor zuiveringsslib dioxine-emissies die laag waren in vergelijking met AVI's die in dezelfde tijd (publicatie: 1987) werden geanalyseerd, waarbij dezelfde monsternamemethode werd gebruikt. In bodemas werd, in onderzoek

gepubliceerd in 1985 door Tosine et al., gemiddeld 20 pg TEQ/g d.s. (sombepaling) gevonden (NATO-CCMS, 1988).

In de Verenigde Staten zijn bij een drietal metingen aan verbranding van zuiveringsslib 0,1; 0,2 en 23,6 ng/Nm<sup>3</sup> (11 % O<sub>2</sub>; sombepaling) gevonden (EPA, 1987; Southerland et al., 1987).

In Oostenrijk werd bij verbranding van zuiveringsslib ca. 0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> rookgas gevonden (Orthofer et al., 1990).

Hagenmaier et al. (1990) stellen dat bij verbranding van zuiveringsslib de dioxine-emissies erg laag of niet aantoonbaar zijn.

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

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

Verbranden van RWZI-slib vindt in Nederland plaats in drie installaties, waarvan twee op zichzelf staan en de derde gekoppeld is aan een AVI.

Bij de slibverbrandingsinstallatie te Amsterdam is zeer recent onderzoek naar dioxine-emissies uitgevoerd (Tauw, 1990<sup>a</sup>). De emissie bedroeg gemiddeld 0,15 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (11 % zuurstof, 2 bepalingen).

Chloorhoudend bedrijfsslib wordt in Nederland in een drietal installaties verbrand, een kleine installatie die discontinu werkt, een experimentele en een grote installatie. Bij de grote installatie wordt 8.000 ton slib per jaar verbrand.

#### 4.5 Conclusies

- Met RWZI-slib wordt jaarlijks ca. 28 g TEQ afgevoerd.
- In Nederland wordt ca. 20.000 ton/jaar slib verbrand.
- Als de emissie naar lucht gemiddeld, voor RWZI-slib en bedrijfsslib, 2 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> bedraagt, is de totale emissie naar lucht ca. 0,2 g TEQ per jaar.
- Bij verbranding van stortgas in gasmotoren, ketels en fakkels vindt emissie van dioxines plaats, veelal in concentraties van 0,1-1 ng/m<sup>3</sup> TEQ.
- Emissie van dioxines lijkt eveneens mogelijk bij verbranding van biogas, het chloorgehalte is waarschijnlijk de belangrijkste parameter.
- Emissie van dioxines door verbranding van gas is waarschijnlijk gering, ca. 0,2 g TEQ/jaar.

## 5 VERONTREINIGDE BESTRIJDINGSMIDDELEN

### 5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk komen bestrijdingsmiddelen die verontreinigd zijn met dioxines aan de orde. Dioxinevorming bij de **produktie** van bestrijdingsmiddelen wordt in hoofdstuk 10 ("chemische productieprocessen") besproken. Bestrijdingsmiddelen die chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan bevatten kunnen verontreinigd zijn met dioxines (NATO-CCMS, 1988).

In de literatuur werden geen bestrijdingsmiddelen genoemd die met dioxines verontreinigd waren, behalve chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan.

Aangenomen wordt dat de dioxine-verontreiniging in bestrijdingsmiddelen die geen chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan bevatten verwaarloosbaar is.

Bestrijdingsmiddelen worden toegepast:

- in de land- en tuinbouw (inclusief veterinaire toepassingen);
- bij het verduurzamen van hout;
- als desinfectie- en conserveringsmiddel, voor huishoudelijk gebruik en bedrijfsmatig t.b.v. opslag in bedrijfs- en verblijfsruimten.

In een aantal van deze bestrijdingsmiddelen zijn dioxines aangetoond. Van andere bestrijdingsmiddelen wordt, met name op grond van het productieproces, verondersteld dat ze verontreinigd kunnen zijn met dioxines.

Uit literatuurgegevens is het zeer moeilijk een schatting te maken van het voorkomen van dioxines in bestrijdingsmiddelen. De meeste chloorfenol- en chloorbenzeenderivaten zijn niet geanalyseerd op dioxines.

De dioxine-verontreiniging in bestrijdingsmiddelen vertoont vaak een zeer grote variatie. Deze variatie wordt veroorzaakt door het soort productieproces en de reactieomstandigheden.

Veel processen zijn het laatste decennium "geoptimaliseerd", en wel zo dat zo weinig mogelijk dioxines worden gevormd, of er is op processen overgeschakeld waarbij geen dioxines worden gevormd.

Daarom zijn analyseresultaten van voor het midden van de tachtiger jaren niet representatief voor de nu mogelijk aanwezige dioxine-verontreiniging.

## 5.2 De Nederlandse situatie

### 5.2.1 Landbouwbestrijdingsmiddelen, veterinair gebruik

Slechts voor enkele bestrijdingsmiddelen kan een redelijke schatting worden gegeven van de huidige dioxine-verontreiniging. De schattingen zijn veelal gebaseerd op slechts enkele recente analyses uit West-Europa. Het is goed mogelijk dat in andere partijen van de geanalyseerde bestrijdingsmiddelen de dioxine-verontreiniging veel hoger of lager is. Oorzaak hiervan kunnen bijvoorbeeld andere reactieomstandigheden, een ander productieproces of andere zuiveringsmethoden zijn (tabel 7).

Naast bovengenoemde middelen waarin recent dioxines zijn aangetoond zijn in de literatuur gegevens bekend van bestrijdingsmiddelen waarin voor 1985 dioxines zijn aangetoond of waarvan in de literatuur is aangegeven dat ze mogelijk dioxines bevatten (tabel 8).

Het verbruik van halogeenfenolen en halogeenfenolderivaten bevattende bestrijdingsmiddelen voor land- en tuinbouw en voor veterinair gebruik bedroeg in 1984 ca. 900 ton. Het verbruik van deze categorie bestrijdingsmiddelen die halogeenbenzenen of derivaten daarvan bevatten bedroeg in 1984 ca. 600 ton. Het betreft hier voor meer dan 95 % chloorverbindingen (Bremmer et al., 1988).

Aangenomen wordt dat:

- 20 % van alle bestrijdingsmiddelen, die chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan bevatten en worden toegepast in de land- en tuinbouw en voor veterinair gebruik, gemiddeld verontreinigd zijn met 2 ng TEQ/g;
- alle andere bestrijdingsmiddelen die worden toegepast in de land- en tuinbouw en voor veterinair gebruik geen dioxines bevatten;
- de totale hoeveelheid dioxines in bestrijdingsmiddelen, die worden toegepast in de land- en tuinbouw en voor veterinair gebruik, ca. 0,6 g TEQ per jaar bedraagt.

Tabel 7: Dioxine-verontreiniging in bestrijdingsmiddelen die in Nederland zijn toegelaten in de land- en tuinbouw

bestrijdings- middel	verontreiniging in ng TEQ/g	bron
Na-PCP <sup>1)</sup>	200	Hagenmaier, 1987 Hagenmaier et al., 1987
dichlobenil	13 <sup>3)</sup>	Wegman et al., 1987
diflubenzuron	2 <sup>3)</sup>	Wegman et al., 1987
2,4-D	0,4 <sup>3)</sup>	Wegman et al., 1987
diuron	0,007	NATO-CCMS, 1988
daconil	0,067	NATO-CCMS, 1988
bromophos <sup>2)</sup>	4 <sup>3)</sup>	NATO-CCMS, 1988

1) Het natriumfenolaat van PCP (Na-PCP) werd in de champignonteelt gebruikt voor het ontsmetten van houten teeltbakken. Na-PCP is met ingang van 1-1-1990 voor deze toepassing verboden.

2) In Nederland is bromophos niet toegelaten maar bromophos-methyl en bromophos-ethyl zijn wel toegelaten als bestrijdingsmiddel.

3) Sombepaling

Tabel 8: Bestrijdingsmiddelen die in Nederland zijn toegelaten en mogelijk dioxines bevatten (NATO-CCMS, 1988; Ree, 1985; Duphar, 1985)

bestrijdingsmiddel	
bifenox	dicamba
dichlofenthion	dichloorprop
tetrachloorvinfos	MCPA
mecoprop	parathion
bromoxynil	chloorfenvinvos
quintozeen	chloorthiamide
carbophenthion	

### 5.2.2 Houtverduurzamingsmiddelen

Bij het verduurzamen van hout zijn in Nederland geen middelen meer toegelaten waarvan verwacht wordt dat ze verontreinigd zijn met dioxines. Pentachloorfenol (PCP) is vanaf 1-1-1989 in Nederland niet meer toegelaten als houtverduurzamingsmiddel.

Uit literatuurgegevens wordt afgeleid dat pentachloorfenol verontreinigd is met gemiddeld ca. 2 g PCDD/PCDF per kg (totaal dioxines), ofwel 3 mg TEQ/kg (tabel 9).

In verduurzaamd hout zijn nog grote hoeveelheden PCP en dioxines aanwezig. Het verbruik van PCP en de totale hoeveelheid PCP die in hout aanwezig is wordt in figuur 1 weergegeven.

Er is vanuit gegaan dat gemiddeld 50 % van de PCP in 15 jaar uit het hout verdampt. Er is rekening mee gehouden dat een deel het behandelde hout wordt vernietigd voordat alle PCP verdampt is. Uit deze gegevens wordt afgeleid dat in 1987 ten gevolge van PCP-verbruik in het verleden ca. 35 ton PCP uit hout is verdampt. De hoeveelheid PCP die nu in hout aanwezig is wordt geschat op ca. 1000 ton (Haskoning, 1989; Slooff et al., 1990).

De import van met PCP verduurzaamde houtprodukten, met name groente- en fruitkisten, pallets en parket is nog steeds een bron van PCP en van dioxines. Door import van hout en houtprodukten komt naar schatting 130 ton PCP/jaar Nederland binnen. Dit hout bevat naar schatting 400 g TEQ.

De PCP-emissie naar lucht door de import van met PCP behandeld hout en houtprodukten wordt geschat op ca. 20 ton/jaar.

De totale emissie van PCP naar lucht wordt geschat op 55 ton/jaar.

Dioxines, die in met pentachloorfenol behandeld hout aanwezig zijn, verdampen, evenals PCP, uit het hout.

Eckrich (1987) heeft de lucht in 70 kleuterscholen geanalyseerd.

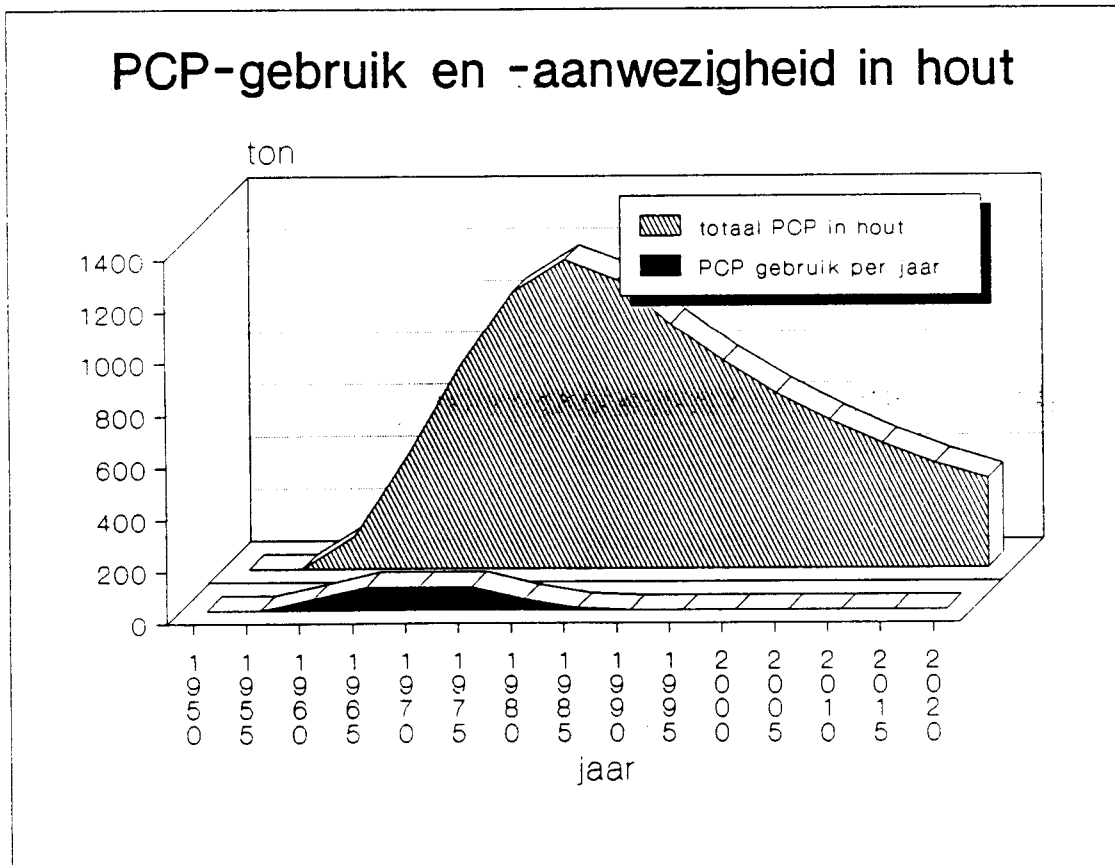
Aangenomen wordt dat een deel van de vloeren uit met PCP behandeld hout bestaat. Het bleek dat de dioxine-concentraties lagen tussen 0,004 en 2,1 pg TEQ/m<sup>3</sup>. Hagenmaier et al. (1990) geven voor buitenlucht in Duitsland hoeveelheden van 0,1-0,3 pg TEQ/Nm<sup>3</sup>.

Tabel 9: Dioxines in pentachloorfenol

Bron	tijdstip monstername	totaal PCDD/PCDF (g/kg)	TEQ (mg/kg)
Ree, 1984	tot 1981	5,3 <sup>1)</sup>	15 <sup>1)2)</sup>
DHV, 1986	1979-1984	0,95	2 <sup>2)</sup>
Hagenmaier, 1987			
Hagenmaier et al., 1987		1,2	1,9
Wegman et al., 1987		2,7	4,0 <sup>2)</sup>
Schatting		2	3

- 1) uit diverse literatuurgegevens geïnventariseerde maximale gehalten
- 2) sombepaling

Figuur 1: Gebruik van pentachloorfenol als houtverduurzamingsmiddel in Nederland en de geaccumuleerde hoeveelheid die in hout aanwezig is (uit Slooff et al., 1990)





Sagunski et al. (1989) vonden in kleuterscholen in Hamburg tot 1,7 pg TEQ/m<sup>3</sup> (TEQ volgens Bundesgesundheitsamt, BGA). In niet met PCP behandelde scholen werden binnen concentraties in de grootteorde van 0,1 pg TEQ/m<sup>3</sup> gevonden, in buitenlucht 0,1-0,2 pg TEQ/m<sup>3</sup>.

Päpke et al. (1989) hebben eveneens dioxines (en PCP) in kleuterscholen geanalyseerd. Zij vonden in kleuterscholen 0,02-2,5 pg TEQ/m<sup>3</sup> (BGA) en in buitenlucht 0,05-1,1 pg TEQ/m<sup>3</sup>.

Eckrich (1987) vond bij een temperatuurverhoging van 10 °C een toename van de dioxine-concentratie met een factor 4-10. Ingram et al. geven aan dat het pentachloorfenolgehalte in de lucht bij een temperatuurstijging van 20 °C naar 30 °C met een factor 3 à 4 toenam (Haskoning, 1989).

Er wordt aangenomen dat de verdamping van dioxine uit verduurzaamd hout gemiddeld 10 keer langzamer verloopt dan de verdamping van PCP. De totale hoeveelheid dioxine die nu in met pentachloorfenol behandeld hout aanwezig is bedraagt naar schatting ca. 4.500 g TEQ.

Uitgaande van deze aannames wordt berekend dat de emissie van dioxines uit met PCP verduurzaamd hout in de grootteorde van 25 g TEQ per jaar ligt.

Päpke et al. (1989) hebben de relatie onderzocht tussen dioxines en PCP in lucht. Er bleek geen direkt verband tussen deze 2 parameters.

Bij verhoogde dioxineconcentraties in de binnenlucht (>0,3 pg TEQ/m<sup>3</sup>; BGA) was de gemiddelde verhouding PCP:dioxines (in TEQ) ongeveer  $1:5 \cdot 10^{-6}$ .

Bij een jaarlijkse verdamping uit hout in Nederland van 55 ton PCP zou dit een emissie van 275 g TEQ per jaar inhouden.

Met nadruk wordt erop gewezen dat beide berekeningswijzen een **grootteorde** aangeven.

In eerste instantie wordt aangenomen dat de emissie van dioxines uit met PCP verontreinigd hout in de grootteorde van 50 g TEQ per jaar ligt.

Met PCP geïmpregneerd hout (o.a. pallets, groentekisten en sloophout) is een belangrijke bron van de dioxines die in stedelijk afval aanwezig zijn.

### 5.2.3 Andere toepassingen

#### Conservering

In conserveringsmiddelen, schoonmaakmiddelen en desinfectantia worden pentachloorfenyllaureaat, pentachloorfenol en trichloorfenol toegepast.

Van deze stoffen wordt aangenomen dat ze dioxines kunnen bevatten.

Van andere bestrijdingsmiddelen in conserveringsmiddelen, schoonmaakmiddelen en desinfectantia, zoals parachloormetacresol, 2-chloor-4-fenylfenol en 1,4-dichloorbenzeen wordt aangenomen dat deze geen of verwaarloosbare hoeveelheden dioxines bevatten.

Lijmen en kleefmiddelen op basis van polyvinylacetaat bevatten momenteel nog trichloorfenol als conserveringsmiddel. Het gaat om een hoeveelheid van minder dan 1 ton per jaar (Slooff et al., 1990). Trichloorfenolen kunnen dioxines bevatten (NATO-CCMS, 1988). Aangenomen wordt dat de hoeveelheden in vergelijking met PCP en PCP-laureaat, zoals hieronder beschreven, verwaarloosbaar zijn.

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

In de textielindustrie wordt pentachloorfenyllaureaat toegepast als rot- en schimmelwerend middel. PCP-laureaat wordt toegepast in producten als tenten en zonweringen. Het ministerie van defensie schrijft PCP-laureaat voor als rot- en schimmelwerend middel voor alle textielweefsels, dus ook voor alle kleding.

Het verbruik van PCP-laureaat in Nederland in de textielindustrie wordt geschat op ca. 30 ton per jaar (Slooff et al., 1990).

Pentachloorfenyllaureaat wordt ook toegepast als rot- en schimmelwerend middel in sponzen en zemen. Voor deze toepassing wordt jaarlijks ca. 7,5 ton PCP-laureaat gebruikt (Slooff et al., 1990).

De totaalhoeveelheid PCP-laureaat die in Nederland verbruikt wordt bedraagt ca. 37,5 ton. Emissies treden voor ca. 95 % op bij het gebruik van de produkten en voor ca. 5 % bij de produktie.

Van de produkten wordt een deel geëxporteerd. Textiel en sponzen die in Nederland geproduceerd en gebruikt worden bevatten ca. 29 ton/jaar PCP-laureaat ofwel 18 ton/jaar PCP.

Gegevens over de dioxine-verontreiniging van PCP-laureaat zijn niet gevonden. Aangenomen wordt dat de dioxine-concentratie ca. 10 keer lager is dan in PCP, net als bij Na-PCP.

Aangenomen wordt dat bij de bereiding van PCP-laureaat uit PCP de dioxine voor een zeer groot deel in de afvalstoffen terecht komt en niet in het produkt.

De 37,5 ton PCP-laureaat bevat naar schatting 7 gram TEQ.

Een schatting van de emissies, waarbij rekening gehouden is met import en export, wordt gegeven in tabel 10. Bij deze schatting is er weer vanuit gegaan dat dioxine gemiddeld 10 keer minder uitlooft/verdampt dan PCP.

De import van textiel en leer en in veel mindere mate lijn en papier is ook een bron van PCP en PCP-laureaat.

Hagenmaier (1987) heeft een leren riem geanalyseerd op dioxine. De riem bleek 0,3 ng TEQ/g te bevatten.

In de lederindustrie werden vroeger PCP en trichloorfenol als biociden toegepast. Waarschijnlijk bevat uit het buitenland geïmporteerde wet-blue in een aantal gevallen wel chloorfenolen en dioxines.

Tabel 10: Emissies van dioxines uit textiel en sponzen

emissies	hoeveelheid PCP (ton/jaar)	hoeveelheid dioxine (g TEQ/jaar)
lucht	2	0,06
bodem	5	0,15
water	3	0,09
in afvalstoffen	9	6,7

Uit dit hoofdstuk worden onderstaande conclusies getrokken.

- De bestrijdingsmiddelen die worden toegepast in de land- en tuinbouw bevatten naar schatting 0,6 g TEQ/jaar.
- Door import van met PCP behandeld hout en houtprodukten wordt per jaar ca. 130 ton PCP geïmporteerd, hetgeen ca. 400 g TEQ bevat.
- De hoeveelheid dioxines die nog in met PCP behandeld hout aanwezig is bedraagt ca. 4500 g TEQ.
- De emissie van dioxines uit met PCP verontreinigd hout ligt in de grootteorde van 50 g TEQ/jaar.
- Met PCP behandeld hout is een belangrijke bron van dioxine in stedelijk afval.
- Gebruik van PCP als schimmelwerend middel in bestrijdingsmiddelen leidt tot een diffuse emissie naar de bodem van ca. 2 g TEQ per jaar.
- PCP-laureaat, toegepast in textiel en sponzen, levert een dioxine-emissie naar bodem van ca. 0,2 g TEQ/jaar en emissies naar water en lucht van < 0,1 g TEQ/jaar. Ongeveer 95 % van de als verontreiniging aanwezige dioxine (ca. 7 g TEQ) wordt met afvalstoffen afgevoerd.
- Met betrekking tot het voorkomen van dioxines in textiel en sponzen en bij de import van hout- en houtprodukten, textiel, sponzen, leer, wetblue en papier is weinig bekend.

## 6 METAALINDUSTRIE

### 6.1 Literatuur

In de metaalindustrie zijn dioxines aangetoond bij metaalterugwinning, als een chloorbron aanwezig is in de vorm van chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen of in de vorm van chloorhoudende kunststoffen. Het afbranden van kabels wordt in hoofdstuk 7 behandeld.

Dioxines zijn aangetoond bij:

- een secundaire kopersmelterij waarbij koper in aanwezigheid van PVC wordt verhit (Souderland et al., 1987; EPA, 1987; Marklund et al., 1986; Rappe et al., 1987; Hagenmaier, 1988);
- het omsmelten van ijzerschroot dat met PVC en/of chloorparaffines verontreinigd is (TNO, 1986; Antonsson et al., 1989; Tysklind et al., 1989);

- secundaire aluminiumsmelterijen (Hagenmaier et al., 1987<sup>a</sup>; Bergvall, 1987);
- de produktie van magnesium, met name bij de omzetting van MgO naar MgCl<sub>2</sub> bij 800 °C in een chloorgas-atmosfeer (Oehme et al., 1989);
- de produktie van geraffineerd nikkel (Oehme et al., 1989);
- de staalbereiding, het sinteren van erts, cokes en toeslagstoffen, waaronder afvalstoffen (Kuipers, 1990).

Bij het smelten van aluminium, lood en koper kunnen dioxines gevormd worden als chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen en/of PVC in de gebruikte materialen aanwezig zijn.

Het gaat hierbij om smelterijen en gieterijen met smeltbaden en/of afbrandovens waarin deze onder meer met chloor verontreinigde materialen op een temperatuur van enkele honderden graden celcius worden gebracht. Deze temperaturen zijn "ideaal" met betrekking tot dioxinevorming.

Vaak zijn deze installaties voorzien van een afzuiginstallatie met doekfilter, waardoor bij lage temperatuur (ca. 120 °C) een groot deel van de dioxines zullen worden afgevangen.

Als geen chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen en/of PVC in de gebruikte grondstoffen aanwezig zijn, wordt aangenomen dat er geen dioxines worden gevormd. Dit is het geval bij gieterijen en smelterijen die uitgaan van schoon uitgangsmateriaal zoals "broodjes".

## 6.2 De Nederlandse situatie

Met betrekking tot de metaalindustrie is voor de situatie in Nederland een aanzienlijke hoeveelheid onderzoek verricht:

- dioxinemeting bij een secundaire aluminiumsmelterij (Bremmer, 1988);
- literatuurstudie naar het voorkomen van met name halogeenhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen in Nederland (Bremmer, 1988<sup>a</sup>);
- literatuuronderzoek naar de verwerking van verspaningsafval in Nederland (Scheepens, 1988);
- dioxinemeting bij een secundaire loodsmelterij;
- dioxinebepalingen van metaalbewerkingsvloeistoffen en dioxinemetingen bij secundaire lood-, aluminium-, koper- en ijzersmelterijen (Roodenburg et al., 1990);

- emissiemetingen bij de sinterfabriek van Hoogovens (Kuipers, 1990)
- de inventarisatie van processen waarbij dioxines kunnen ontstaan (Bremmer et al., 1991).

Uit deze gegevens kan een goede schatting met betrekking tot het vóórkomen van dioxines in de metaalindustrie worden gegeven.

#### 6.2.1 Metaalbewerkingsvloeistoffen

Metaalbewerkingsvloeistoffen kunnen chloor bevatten omdat chloorverbindingen, hoofdzakelijk chloorparaffines, worden toegepast als hogedruk-additief. Chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen worden ingezet bij: koudtrekken van chroom-nikkel staal, verspanen van staal onder extreme omstandigheden, stansen, verspanen en fijndraadtrekken van non-ferro metalen en zagen van titaan.

Er is een heel duidelijke trend naar chloorvrije metaalbewerkingsvloeistoffen. In 1988 werd verwacht dat binnen enkele jaren nagenoeg volledig op het gebruik van chloorvrije middelen zou zijn overgeschakeld (Bremmer, 1988<sup>a</sup>).

In afgewerkte metaalbewerkingsvloeistoffen werden geen dioxines aangetoond (Roodenburg et al., 1990). Het kostte veel moeite om metaalbedrijven te vinden waar chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen werden toegepast, hetgeen in overeenstemming is met de trend naar chloorvrije middelen.

In de literatuur werd een aantal dioxine-analyses van chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen gevonden (Landau, 1986; Kliet et al., 1988; NATO-CCMS, 1988). In geen enkel geval werden dioxines aangetoond.

Aangenomen wordt dat bij het gebruik van chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen geen of nagenoeg geen dioxines worden gevormd.

#### 6.2.2 Produktie van nikkel en magnesium

Uit de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) bleek dat in Nederland geen produktie van geraffineerd nikkel voorkomt en dat bij de magnesiumproduktie geen procesomstandigheden voorkomen waarbij vorming van dioxines wordt verwacht.

### 6.2.3 Basismetalaalindustrie

In deze industrietak worden dioxines gevormd bij de staalbereiding. Recente informatie (Kuipers, 1990) geeft aan dat de emissie van dioxines bij de sinterfabriek van hoogovens ca. 3 ng TEQ per m<sup>3</sup> rookgas bedraagt. De totale jaaremisse van de sinterfabriek bedraagt 24 g TEQ. De Universiteit van Amsterdam heeft in 1989 overeenkomstige hoeveelheden aangetroffen. Mogelijk vindt ook dioxine-emissie plaats bij de cokesfabriek, de palletfabriek en bij de hoogovens zelf. De verwachting is dat deze emissies lager zullen zijn dan bij de sinterfabriek.

In de basismetalaalindustrie vindt mogelijk bij één van de twee bedrijven waar primaire aluminiumproductie plaatsvindt in zeer geringe mate vorming van dioxine plaats. Bij dit bedrijf worden, in een terugwinningsfabriek, allerlei restprodukten (o.a. uit filters en wassers, veegvuil, resten uit elektrolyseproces) omgesmolten in een trommeloven bij 800 °C (Bremmer et al., 1990).

De dioxine-emissie uit de basismetalaalindustrie wordt geschat op ca. 35 g TEQ/jaar

### 6.2.4 Secundaire non-ferroindustrie

Er zijn 4 aluminiumsmelterijen (doorzet van 3 van de 4 smelterijen: 47.000 ton/jaar) geïnventariseerd, waar gezien het grondstoffenpakket vorming van dioxines kan voorkomen. Van één aluminiumsmelterij is te weinig informatie over het grondstoffenpakket bekend om een uitspraak te doen over dioxinevorming. Bootsma (1988) geeft aan dat er in Nederland 3-5 bedrijven zijn die verontreinigd aluminiumschroot verwerken.

De filterstof van een secundaire aluminiumsmelterij bevatte 3,3 ng TEQ/g (Roodenburg et al., 1990). In een vorig onderzoek (Bremmer, 1988) werd in de filterstof 3,1- 3,7 ng TEQ/g aangetroffen. Recent uitgevoerde emissiemetingen geven 2,9 ng TEQ/m<sup>3</sup> in de rookgassen hetgeen op jaarbasis een emissie van 1,9 g TEQ betekent. Bij een andere aluminiumsmelterij bevatte de filteras 3,1 ng TEQ/g.

In de inventarisatie werden 2 loodsmelters gevonden waar mogelijk dioxine-emissie optreedt.

Bij een loodsmelter werd 1,3 ng TEQ/m<sup>3</sup> in de rookgassen en 7,7 ng TEQ/g in de filteras gevonden (Roodenburg et al., 1990). Op jaarbasis betekent dit een emissie naar lucht van < 0,25 g TEQ. Een meting op een ander tijdstip bij hetzelfde bedrijf gaf 17,8 ng TEQ/g in de filteras.

In de inventarisatie is één koper(brons)smelterij gevonden. Slib van een secundaire bronssmelterij bevatte 62 ng TEQ/g (Roodenburg et al., 1990).

Uit bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd:

- bij ca. 10 secundaire non-ferro bedrijven vindt emissie van dioxines plaats;
- de emissie naar lucht van secundaire non-ferro bedrijven wordt geschat op 7 g TEQ per jaar;
- de emissie naar water van secundaire non-ferro bedrijven wordt geschat op 0,5 g TEQ per jaar;
- de hoeveelheid dioxines die met filterstof en slib worden afgevoerd wordt geschat op 15 g per jaar.

#### 6.2.5 IJzer/staal-gieterijen/smelterijen

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

In Nederland worden per jaar 60.000-200.000 ton verspaningsafvallen met aanhangende snijvloeistoffen gegenereerd. Verspaningsafval wordt bijna allemaal geëxporteerd, waarschijnlijk wordt slechts enkele procenten van de totale hoeveelheid in Nederland verwerkt (Scheepens, 1988). In Nederland konden slechts enkele bedrijven gevonden worden die ijzer- of staal-verspaningsafvallen verwerken. In de rookgassen van een ijzergieterij die spanen met aanhangende metaalbewerkingsvloeistoffen als grondstof gebruikte werden geen dioxines aangetroffen. Dit is in overeenstemming met de op de procescondities gebaseerde verwachtingen (Roodenburg et al., 1990).

Er is bij de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) zorgvuldig navraag gedaan naar de grondstoffen bij ferro-gieterijen/ smelterijen. Er werden



geen bedrijven geïnventariseerd waar chloorhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen en/of PVC in de grondstoffen aanwezig waren.

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

Gezien de grote onzekerheid wordt er in eerste instantie vanuit gegaan dat bij ferro-gieterijen/smelterijen ca. 3 g TEQ/jaar naar lucht wordt geëmitteerd.

Bij koepelovens kan chloor in het proces voorkomen, afkomstig van de kolen of cokes die daarbij worden toegepast.

Aangenomen wordt dat hierbij geen dioxines worden gevormd (zie hoofdstuk 14).

## 7 KABELAFBRANDEN

De elektrische isolatie van kabeladers bestaat gewoonlijk uit kunststof of, zoals bij bepaalde typen grondkabel, uit oliegedrenkt papier.

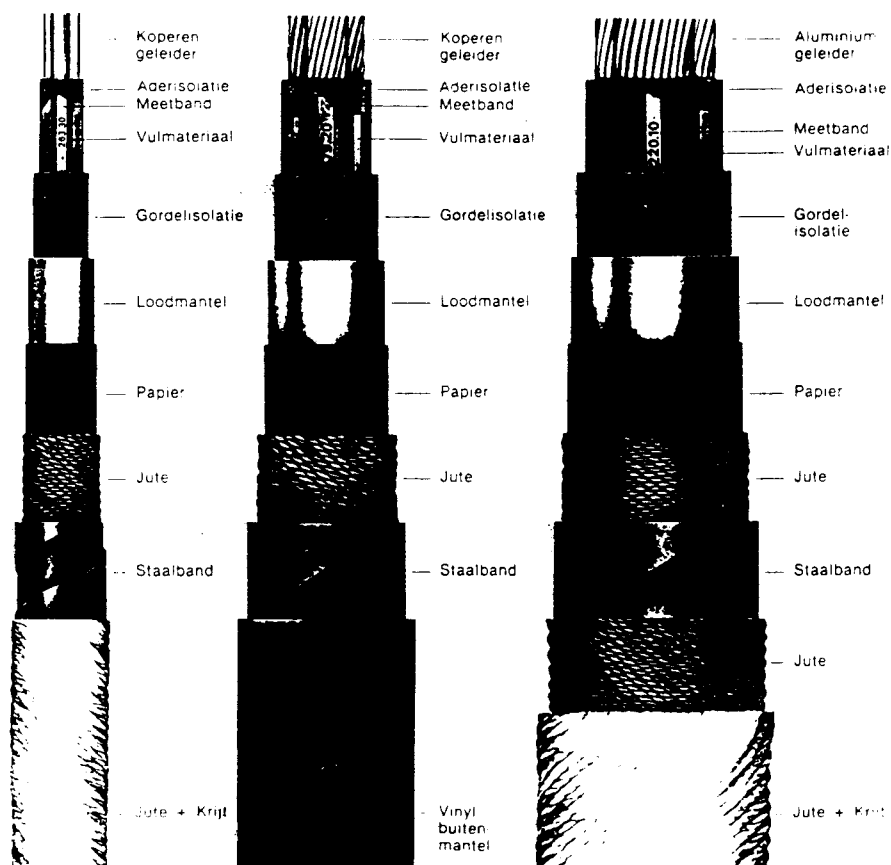
Veel gebruikte kunststoffen zijn PVC, PE, PP, nylon, XLPE (ge vulkaniseerd polyethyleen), styreenbutadiëen rubber en andere rubbersoorten. (Tauw, 1988). Rotteveel (1989) schat dat van de kunststofcoating 65 % uit weegemaakt PVC bestaat, 15 % uit PE en 15 % uit diverse soorten rubber.

Voor elektriciteitskabels die worden toegepast in het ondergronds hoogspanningsnet (grondkabels) wordt naast kunststof ook gebruik gemaakt van kabels met een elektrische isolatie van papier, jute en bitumen. In de distributienetten van elektriciteitsmaatschappijen en industriën en als telefoonkabel worden gepanserde kabels gebruikt met papierisolatie en loodmantel. In figuur 2 wordt de samenstelling van dit soort kabels weergegeven (Tauw, 1988).

Kabels met kunststof coating worden verwerkt door de kabels te shredderen waarna metaal en kunststof van elkaar worden gescheiden door een windzifter of andere typen zeefinstallaties.

Grondkabels met een elektrische isolatie van papier, jute en bitumen worden verwerkt door de coating af te branden.

Figuur 2: samenstelling van gepantserde kabels met papierisolatie en loodmantel



### 7.1 Literatuur

Bij het afbranden van kabels kunnen dioxines ontstaan (Eberhardt, 1986; Bergvall, 1987; Hagenmaier, 1987<sup>a</sup>; Souderland et al., 1987; EPA, 1987; Christmann et al., 1989; Rappe et al., 1987). De dioxine-emissie is onder andere afhankelijk van de soort oven, de gasreiniging, de temperatuur, de hoeveelheid zuurstof en de aanwezigheid van een chloorbron zoals PVC.

De hoeveelheden dioxines die zijn gevonden bij de verschillende onderzoeken variëren heel sterk. Onderstaande voorbeelden zijn hiervan een illustratie. In een Amerikaanse kopersmelterij, waar plastic bevattend schroot wordt

verwerkt, is de emissie na rookgasreiniging 525 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (11 % O<sub>2</sub>; sombepaling; Souderland et al., 1987; EPA, 1987).

In dezelfde referentie is sprake van een kabelafbrander waar gecoat draad en PCB-gedrenkt trafo-draad wordt verwerkt met een emissie van 3 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (11 % O<sub>2</sub>; sombepaling). De kabelbranderij is voorzien van een naverbrander.

Hagenmaier (1987<sup>a</sup>) vond voor vliegias van 3 kabelafbranders en één secundaire aluminiumsmelterij gemiddeld 53,5 ng TEQ/g (sombepaling) en in rookgas van één van de kabelafbranders 156 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (sombepaling). Bij één fabriek werd uitsluitend PVC kabel afgebrand, bij de andere 2 niet.

In de literatuur ontbreken gegevens over de soort ovens, de samenstelling van het afval (PVC-gehalte), vaak wordt filteras afgevangen en kan er geen massabalans gemaakt worden omdat hoeveelheden kabelafval, vliegias en/of hoeveelheden rookgassen ontbreken.

## 7.2 De Nederlandse situatie

In Nederland worden kabels door "erkende" kabelafbranders batchgewijze verbrand in eenvoudige ovens. Voor zover bekend zijn alle ovens voorzien van naverbranders, waar de niet volledig geoxideerde rookgascomponenten verder verbrand worden met behulp van olie- of gasbranders.

In Nederland mogen geen PVC-gecoate kabels worden afgebrand.

Uit onderzoek van de rookgassen van 3 kabelafbranders (Taw, 1988<sup>a</sup>) bleek dat in de rookgassen in alle gevallen chloorbenzenen voorkwamen en in 2 van de 8 monsters ook chloorfenolen. Bij alle metingen zijn ftalaten gevonden in de rookgassen. Ftalaten worden gebruikt als weekmaker in PVC en in rubber. De aanwezigheid van deze verbindingen wijst erop dat PVC een integraal onderdeel uitmaakt van het kabelafval.

Bij emissieonderzoek bij de kabelbranderijen in Culemborg (Taw, 1988<sup>a</sup>) kwam een hoeveelheid zoutzuurgas vrij die in de meeste gevallen kleiner was dan ca. 0,02 % van de input met uitschieters tot 0,2 % van de input. Het zoutzuurgas kan gevormd zijn uit PVC.

Om rot en schimmel tegen te gaan wordt de jute in gepantserde kabels met papierisolatie en loodmantel geïmpregneerd met pentachloorfenyllaureaat.

Schimmelwerende bestrijdingsmiddelen zoals pentachloorfenol kunnen ook medeoorzaak zijn van de zoutzuuremissie.

In Nederland zijn 7-10 "erkende" kabelafbranders, waarvan 6 in Gelderland "Erkend" wil zeggen dat ze door de gemeente getolereerd worden, het is mogelijk dat niet alle vergunningen aanwezig zijn.

De totale hoeveelheid kabel die in Nederland wordt afgebrand wordt geschat op 20.000 ton (Tauw, 1988; Rotteveel, 1989). Van deze hoeveelheid wordt naar schatting ca. 13.000 ton verbrand door "erkende" kabelafbranders en ca. 7.000 ton/jaar illegaal in de open lucht.

Bij de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) bleek een bedrijf in staat om grondkabels met een elektrische isolatie van papier, jute en bitumen te shredderen in plaats van af te branden.

Uit de inventarisatie bleek dat illegaal afbranden van kabels vooral plaatsvindt in de grensgebieden met Duitsland (Overijssel, Gelderland en Limburg). In Limburg werd geschat dat op ca. 60 plaatsen in 20-25 gemeenten kabels worden afgebrand. De totale hoeveelheid wordt geschat op 10.000 ton, waarvan de helft afkomstig is uit Duitsland en België. Het merendeel van de kabels wordt verbrand.

De gegevens betreffende de hoeveelheden kabelafval moeten met voorzichtigheid gehanteerd worden, omdat er import en export van onbekende gewichtshoeveelheden kabelafval plaatsvindt (Tauw, 1988; Rotteveel, 1989).

Vanzelfsprekend is de hoeveelheid illegaal afgebrande kabel indicatief.

In Nederland zijn ongeveer 20 bedrijven die kabels shredderen. De hoeveelheid kunststofkabel die door middel van shredderen wordt verwerkt wordt geschat op 30.000 ton/jaar (Rotteveel, 1989).

Bij een kabelbranderij werden dioxinemetingen uitgevoerd (TAUW, 1989) waarbij bitumen grondkabels en een mengsel van bitumen grondkabels (70 %) en PVC houdende kabels (30 %) werden afgebrand.

Bij alleen grondkabels was de dioxine-emissie gemiddeld (n=2) 0,8 ng TEQ/m<sup>3</sup> rookgas. Bij het mengsel van kabels gemiddeld (n=2) 2,5 ng TEQ/m<sup>3</sup> rookgas. In koemelk van een bedrijf in de directe nabijheid van de kabelbranderijen te Culemborg werd in melkvet bij 6 metingen in 1989 en 1990 tussen 5,6 en

8,6 pg TEQ/g melkvet gevonden (achtergrond 0,8-2,5 pg TEQ/g melkvet) (Kootstra et al., 1990).

Gezien de normale bedrijfsomstandigheden bij kabelbranders is het niet onmogelijk dat de gemeten waarden bij de proef te Culemborg niet de gemiddelde emissie van kabelbranderijen weergeven. De hoeveelheden dioxines in melkvet in de directe nabijheid van de kabelbranderijen te Culemborg geeft aan dat de huidige emissie aanzienlijk is en/of dat de hoeveelheden dioxines in de toplaag van de grond, ten gevolge van emissies uit het verleden, groot zijn.

De dioxine-emissie bij kabelafbranders in Nederland wordt in eerste instantie geschat op de helft van de gemiddelde emissie per installatie bij AVI's, ofwel 0,13 mg TEQ ton afval.

Uitgaande van deze gegevens emitteren legale kabelbranders ca. 2 g TEQ per jaar.

Het maken van een schatting van PCDD/PCDF emissies van illegaal afbranden van kabels in de open lucht is moeilijk. Bij illegaal afbranden zal zeker ook PVC gecoate kabel worden afgebrand. De emissie per ton afval zal, ook gezien de manier van afbranden, waarschijnlijk aanzienlijk hoger zijn dan bij de "erkende" afbranders.

Bij het in de open lucht afbranden van kabels wordt de emissie in eerste instantie geschat op 2 keer de gemiddelde emissie naar lucht bij AVI's, dit komt neer op ca. 4 g TEQ per jaar.

## 8 VERKEER

### 8.1 Literatuur

De uitlaatgassen van auto's die rijden op loodhoudende benzine bevatten vele halogeenvormingen (Müller et al., 1986), waaronder dioxines (Marklund et al., 1987; Marklund et al., 1990; Bingham et al., 1989). Naast dioxines worden ook de overeenkomstige broomverbindingen gevormd (Haglund et al., 1988).

Loodhoudende benzine bevat dichloorethaan (DCE) en dibroomethaan (DBE) als scavenger. De scavenger zorgt ervoor dat anorganische loodverbindingen,

zoals loodoxide en loodsulfaat, die zijn afgezet in de verbrandingsruimten omgezet worden in vluchtige verbindingen, zoals loodchloride en loodbromide. Deze verbindingen kunnen met de uitlaatgassen worden afgevoerd. DCE en DBE zijn waarschijnlijk de belangrijkste halogeenbronnen voor de vorming van dioxines.

Marklund et al. (1987) hebben dioxines bepaald in de uitlaatgassen van auto's die reden op gelode benzine, waarin als scavenger alleen dichloorethaan (0,1 g/l) aanwezig was, in tegenstelling tot het gebruikelijke mengsel van DCE en DBE.

De dioxine-emissie bedroeg 32-530 pg TEQ/km (TEQ volgens "Eadon", berekend met de nu gangbare TEQ berekening is de waarde ongeveer een faktor 3 lager).

Bij auto's die reden op ongelode benzine werden geen dioxines aangetoond. Bingham et al. (1989) vonden voor tetra- en penta-CDF in Nieuw Zeeland, als de waarden boven de detektiegrens lagen, concentraties in het onderste deel van de range gevonden door Marklund et al.

Met een mengsel van DCE en DBE als scavenger vonden Marklund et al. (1990) voor loodhoudende benzine een emissie van 1,1-2,6 pg TEQ/km, voor loodvrije benzine een emissie van 0,36 pg TEQ/km en voor diesel een emissie van minder dan 100 pg TEQ/l.

De auto's waarmee de proeven werden uitgevoerd zijn in Nederland gangbare modellen, de scavenger bij het laatste onderzoek wordt ook in Nederland toegepast.

Larssen et al. (1990) hebben bij een tweetal tunnels dioxines bepaald in de aangezogen ("schone") lucht en de afgezogen lucht. Uit deze gegevens werden emissiefactoren voor de dioxine-uitstoot berekend.

Voor de ene tunnel vonden zij op werkdagen een emissiefactor van 1.900 pg TEQ/km en in het weekeind 880 pg TEQ/km, voor de andere tunnel, op werkdagen 160 pg TEQ/km en in het weekeind 75 pg TEQ/km. Larssen et al. verklaren de veel lagere waarde in het weekeind door aan vrachtauto's die rijden op diesel een emissiefactor toe te kennen die ca. 20 keer hoger is dan bij personenauto's.

Hagenmaier et al. (1990) geven aan dat voor auto's die rijden op loodhoudende benzine de emissie aan tetra- tot octa-chloorverbindingen relatief gering is en dat overwegend gebromeerde en gemengde chloor-broom mono- tot tetra gehalogeneerde dibenzofuranen geëmitteerd worden. Voor Duitsland schatten zij de emissie door uitlaatgassen voor auto's die rijden op loodhoudende benzine op 50 g TEQ per jaar (alleen PCDD/PCDF). Zij stellen de emissie van otto-motoren die op loodvrije benzine werken op 10 %, auto's met katalysator op 1 % en dieselmotoren op 1-10 % van de emissie van auto's die rijden op loodhoudende benzine.

Met betrekking tot de samenstelling van Zweedse autobrandstoffen geven Haglund et al. (1988) voor gelode benzine een concentratie van 61 ppm Br en 63 ppm Cl, voor ongelode benzine <0,4 ppm Br en 14 ppm Cl, bij diesel waren Br en Cl niet aantoonbaar.

## 8.2 Broomdioxines/risicoschatting

Deze studie handelt over polychloordibenzodioxines en -dibenzofuranen. Bij emissies door verkeer spelen broom- en gemengde chloor-broomdioxines en -furanen een belangrijke rol.

Haglund et al. (1988) hebben de som van de tetra- en de penta-broomdioxines en -furanen bepaald in autouitlaatgassen. Zij vonden 23 ng T<sub>4</sub>BrDF/km, Marklund et al. (1987) vonden, in dezelfde soort auto, 0,4-8,1 ng T<sub>4</sub>CDF/km.

De analyse van de gemengde (chloor-broom)dioxines en furanen is een probleem. Er zijn ca. 5000 verschillende chloor-broomdioxines en -furanen. Met betrekking tot de toxiciteit wordt door RIVM/VROM (1988) aangegeven dat voor overeenkomstige gesubstitueerde broom- en chloordibenzo-p-dioxines en -dibenzofuranen dezelfde equivalentiefactoren worden gebruikt als voor de "dirty 17". Aan alle andere congenere wordt de factor 0 toegekend.

Bioanalytisch onderzoek zou waarschijnlijk een goede indruk geven van de toxiciteit van dioxines en dibenzofuranen in autouitlaatgassen. Bioanalytisch onderzoek met dooierzakbroed van regenboogforel om de toxiciteit van de aanwezige dioxines te bepalen is uitgevoerd aan vliegias van afvalverbrandingsinstallaties (Helder et al., 1987) en aan pentachloorfenol (Helder et al., 1987<sup>a</sup>). Voor een dergelijk bioanalytisch

onderzoek is minimaal 100 ng TEQ per monster nodig. Voor één monster dient een auto ca. 2500 km te rijden.

De kosten voor het nemen van één monster zullen enkele tienduizenden guldens bedragen. Om deze reden is van zo'n onderzoek afgezien.

### 8.3 Emissie in Nederland

In 1989 werd in Nederland door wegverkeer  $4.630 \cdot 10^6$  l motorbenzine en  $3,930 \cdot 10^6$  dieselolie verbruikt (CBS, 1990). Van de motorbenzine was 62 % loodhoudend (CBS, 1990<sup>a</sup>).

Uit literatuurgegevens wordt geen eenduidig beeld verkregen met betrekking tot de dioxine-emissie door verkeer.

Als wordt uitgegaan van emissies bij loodhoudende motorbenzine van 100 pg/km, bij loodvrije motorbenzine van 1 pg/km en bij dieselolie van 100 pg/km wordt de totale emissie door wegverkeer in 1989 geschat op 7 g TEQ per jaar.

## 9 ZIEKENHUISAFVALVERBRANDINGSINSTALLATIES

### 9.1 Literatuur

Ziekenhuizen hebben soms een eigen verbrandingsinstallatie waar een klein deel van de afvalstoffen wordt verbrand.

Hagenmaier (1987) vond in as en filteras van ziekenhuisverbrandingsinstallaties gemiddeld voor 9 installaties 29 ng TEQ/g (sombepaling). De gemiddelde rookgasconcentraties bedroegen 9 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (sombepaling; Hagenmaier, 1987<sup>a</sup>). Hagenmaier et al. (1990) stellen dat in Duitsland in filterstof van ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties in het algemeen hogere dioxineconcentraties voorkomen dan in E-filteras van AVI's. Zij geven als rookgasemissie 15 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> (volgens BGA).

In Denemarken worden bij ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties permanent steunbranders op olie of gas gebruikt. Uitgaande van enkele metingen wordt gesteld dat de gemiddelde normale emissie bij de verbranding van ziekenhuisafval 0,8 mg TEQ per ton afval bedraagt (Nordic toxicity equivalents; 10 % zuurstof; National Agency of Environmental Protection te Denemarken, 1989).



In de V.S. werd bij een 4-tal ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties voor rookgasreiniging 9-35 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>, en na rookgasreiniging (natte wasser of doekfilter) 0,6-32 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> gevonden. Bij andere installaties zonder rookgasreiniging werd 6-194 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> gevonden (12 % zuurstof; Lindner et al., 1990).

In Canada werd bij een 5-tal ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties de dioxine-emissie bepaald. De installaties waren voorzien van steunbranders of naverbranders. de dioxine-emissie lag tussen 0,9 en 52 ng TEQ/m<sup>3</sup> (TEQ volgens NATO/CCMS, 1988<sup>a</sup>; Ozvacic et al., 1990).

## 9.2 De Nederlandse situatie

Ziekenhuisafval kan in 2 categoriën worden onderscheiden: het afval dat als bedrijfsafval wordt afgevoerd en specifiek ziekenhuisafval. Over de hoeveelheid specifiek ziekenhuisafval die jaarlijks vrijkomt lopen de meningen uiteen van 1.000 tot 11.500 ton/jaar, ca. 5.000 ton/jaar lijkt een redelijke schatting (Vos, 1989).

Specifiek ziekenhuisafval bevat glas, kunststof, anatomisch afval, proefdierkadavers en verpakkingsmateriaal. De chemische samenstelling is niet bekend (Vos, 1989).

Het specifiek ziekenhuisafval wordt voor een deel verbrand in de eigen oven van het ziekenhuis. Een deel wordt ingezameld door gespecialiseerde bedrijven en bij de AVR verbrand als chemisch afval.

Uit de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) blijkt dat het aantal ziekenhuizen met een eigen installatie de laatste jaren snel is afgenomen. Geschat wordt dat het huidige aantal verbrandingsinstallaties ca. 25 bedraagt.

Er is een duidelijke tendens om de installaties te sluiten en het afval elders te laten verbranden.

In Limburg wordt erover gedacht om voor een aantal ziekenhuizen één installatie te bouwen.

De GEVUDO in Dordrecht is bezig met de bouw van een installatie voor de verbranding van ziekenhuisafval.

Een aantal AVI's verbranden eveneens ziekenhuisafval maar dit is geen specifiek ziekenhuisafval, het bevat geen anatomisch afval.

Over het algemeen zijn ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties kleine installaties, die een aantal tonnen afval per jaar verbranden.

Chloor is in het afval in ruime mate aanwezig en vooral afkomstig van PVC (onder meer verpakkingsmaterialen en kunstnieren).

De VU in Amsterdam heeft een installatie waar ook andere ziekenhuizen hun afval laten verbranden. Deze installatie heeft een capaciteit van ca. 3.000 ton/jaar. Verder zijn er slechts enkele (of 1) installaties met een capaciteit groter dan 1.000 ton/jaar.

In het algemeen functioneren verbrandingsinstallaties bij ziekenhuizen onbevredigend. Er wordt niet voldaan aan de milieuhygiënische eisen m.b.t. uitbrand en emissies (Tebodin, ongedateerd).

Afvalverbrandingsinstallaties bij ziekenhuizen zijn geen van allen voorzien van rookgasreiniging.

#### Emissie in Nederland

De vorming van dioxines is afhankelijk van de verbrandingsomstandigheden, de samenstelling van het afval en de rookgasreiniging.

Gezien de literatuurgegevens, de procesvoering, de verbrandingsomstandigheden van de installaties, het ontbreken van rookgasreiniging en de samenstelling van het afval wordt geschat dat de dioxine-emissie bij ziekenhuis-verbrandingsinstallaties per gewichtshoeveelheid gemiddeld 3 keer zo groot is als de gemiddelde emissie bij afvalverbrandingsinstallaties, ofwel 0,78 mg TEQ/ton afval.

Uitgaande van bovenstaande aannames en een hoeveelheid ziekenhuisafval van 5.000 ton/jaar wordt 4 g TEQ per jaar geëmitteerd.

#### 10 CHEMISCHE PRODUKTIEPROCESSEN

Bij de produktie van chloorhoudende chemicaliën kunnen dioxines worden gevormd.

Processen waarbij dioxines gevormd kunnen worden, gerangschikt naar hun belang als mogelijke bron, zijn (NATO-CCMS, 1988; Hutzinger et al., 1989):

- vorming van chloorfenolen en chloorfenolderivaten;
- vorming van chloorbenzenen en gesubstitueerde chloorbenzenen;
- synthese van alifatische chloorverbindingen;
- syntheses met gechloreerde intermediates;

- anorganische chloorchemie, metaalchloriden;
- processen waarbij gechloreerde oplosmiddelen of katalysatoren worden toegepast;
- reactiveren van actief kool.

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

#### 10.1 Chloorfenolen, chloorbenzenen en derivaten

Chloorfenolen worden in Nederland niet geproduceerd en ook nauwelijks meer toegepast (Slooff et al., 1990).

Chloorbenzenen worden in Nederland toegepast als oplosmiddel en als grondstof in de chemische industrie, totaalverbruik ca. 1500 ton/jaar. Circa 100 ton/jaar 1,4-dichloorbenzeen wordt toegepast, in horeca en huishoudens, in toiletblokjes, urinoirtabletten, en motteballen. (Slooff et al., 1990<sup>a</sup>).

In sommige chloorbenzenen zijn dioxines aangetoond, met name in de hoger gechloreerden (NATO-CCMS, 1988). In de chloorbenzenen die in Nederland worden toegepast werden geen dioxines aangetoond.

Een zestal chloortoluenen en chlooranillines werd geanalyseerd op dioxines (NATO-CCMS, 1988). Alleen 4-chloortolueen bleek 1 pg TEQ/g te bevatten.

In hoofdstuk 4 is ingegaan op het **gebruik** van bestrijdingsmiddelen die chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan bevatten, hier wordt ingegaan op de **produktie** van deze stoffen.

Bestrijdingsmiddelen die chloorfenolen, chloorbenzenen of derivaten daarvan bevatten worden in Nederland slechts bij enkele bedrijven geproduceerd (Bremmer et al., 1988):

AKZO-Zout Chemie Nederland (Amsterdam)	MCPP, MCPA;
Shell Nederland Chemie (Rotterdam)	dichlobenil, drins;
Duphar (Weesp)	dichlobenil, diflubenzuron en tetradifon.

In de farmaceutische industrie en bij de produktie van chemicaliën, met name specialité's voor de farmaceutische industrie, worden chloreringsprocessen uitgevoerd en worden chloorbenzenen en derivaten van chloorfenolen en -benzenen verwerkt.

Uit gegevens van de Emissieregistratie uit 1985 bleek dat in totaal bij minder dan 20 bedrijven in Nederland emissies naar water of lucht van gechloreerde aromatische verbindingen voorkwamen. Waarschijnlijk is dit een goede indicatie van het aantal bedrijven waar chloorbenzenen als oplosmiddel of als grondstof worden toegepast en/of chloreringsprocessen worden uitgevoerd.

Turkstra et al. (1986) geven voor de produktie van chloorfenivos, MCPP/MCPA en dichlobenil emissies naar water van resp. 0,42; 0,02 en 0,13 ng TEQ/l (sombepaling). De emissie van deze 3 produktieprocessen bedraagt in totaal 0,03 g TEQ per jaar (sombepaling).

Er wordt vanuit gegaan dat:

- de emissies van dioxines naar water en lucht bij de bedrijven die chloorbenzenen en/of chloorfenol- en chloorbenzeenderivaten gebruiken gering zullen zijn;
- in de afvalstoffen van deze bedrijven mogelijk dioxines voorkomen; de afvalstoffen worden als chemisch afval afgevoerd en gewoonlijk als zodanig verbrand.

## 10.2 Alifatische chloorverbindingen

Dioxines zijn slechts in een beperkt aantal gevallen aangetoond in chlooralifaten. Omdat chlooralifaten gewoonlijk nogal vluchtig zijn wordt verwacht dat dioxines met name in destillatieresiduën voorkomen. (NATO-CCMS, 1988).

Destillatieresiduen van perchloorethyleen, afkomstig van het chemisch reinigen van kleding, bevatten 0,1-2,8 ng TEQ/g (Fuchs et al., 1990).

Omdat destillatieresiduen van relevante processen niet verkregen konden worden, werden 23 monsters chlooralifaten geanalyseerd (per, allylchloride epichloorhydrine, 1,2-dichloorethaan, 1,1,1-trichloorethaan, tri en hexachloorbutadien). In 5 monsters werden dioxines aangetoond, maximaal 0,7 pg TEQ/g (Heindl et al., 1987).

Uit bovenstaande gegevens en verbruiksgegevens van alifatische chloorverbindingen in Nederland (Bremmer et al., 1988) wordt geconcludeerd dat mogelijke dioxineverontreiniging in alifatische chloorverbindingen waarschijnlijk zeer gering is en als bron van dioxine te verwaarlozen.

**Productie** van chlooralifaten in Nederland bedraagt ca 1,3 miljoen ton/jaar. Een groot deel van deze hoeveelheid is tussenprodukt voor de productie van andere halogeenkoolwaterstoffen (Bremmer et al., 1988). Zuivering zal voor een aanzienlijk deel plaatsvinden door middel van destillatie.

In de destillatieresiduen kunnen mogelijk dioxines voorkomen. Een indicatie hiervoor is bijvoorbeeld de productie van per en tetra. Hierbij komt 600 ton/jaar chloorhoudend afval vrij, dat 430 ton hexachloorbenzeen bevat. Technisch hexachloorbenzeen (97 %) kan verontreinigd zijn met 14 ng TEQ/g (sombepaling; NATO-CCMS, 1988). Overigens is deze productie van per en tetra in 1990 gestopt.

Turkstra et al. (1986) geven voor de productie van vinylchloride emissies naar water van 0,64 en 0,74 ng TEQ/l (sombepaling). Dit betekent een emissie van 0,2 g TEQ per jaar (sombepaling).

Heindl et al. (1987<sup>a</sup>) hebben een uitgebreide studie naar het voorkomen van dioxines in destillatieresiduen van processen in de organische chloorchemie uitgevoerd. Hun conclusie is dat als in een produkt dioxines zijn aangetoond de destillatieresiduen zeker dioxines zullen bevatten. Als in het produkt geen dioxines gevonden worden is de aanwezigheid van deze verbindingen in het destillatieresidu niet uit te sluiten.

Overigens zijn voor deze studie geen destillatieresiduen geanalyseerd.

Destillatieresiduen van chlooralifaten zijn chemisch afval. Het overgrote deel van de destillatieresiduen wordt verbrand. Bovengenoemd residu van de per en tetra productie werd afgevoerd naar een "Sonderdeponie" in West-Duitsland.

Bij de grootschalige toepassing van chlooralifaten treden waarschijnlijk geringe dioxine-emissies op naar lucht en naar water. Emissie van dioxines uit destillatieresiduen is waarschijnlijk verwaarloosbaar.

### 10.3 Diverse chemische processen

#### Anorganische chloorchemie, metaalchloriden

7 Metaalchloriden werden geanalyseerd op dioxines. Het bleek dat een monster  $\text{FeCl}_3$  64 pg TEQ/g (sombepaling) bevatte,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  en  $\text{CuCl}$  bevatten resp. 3, 2 en 1 pg TEQ/g (sombepaling). In 3 andere monsters werd geen dioxine aangetroffen.

Bron van de dioxineverontreiniging kan het gebruik van verontreinigde metalen zijn (bijvoorbeeld met metaalbewerkingsvloeistoffen) bij de produktie van de chlorides (Heindl et al., 1986).

#### Ftalocyanine kleurstoffen

Een aantal ftalocyanine kleurstoffen werd door Heindl et al. (1989) geanalyseerd. Het bleek dat in één monster Ni-ftalocyanine 0,2 ng TEQ/g (sombepaling) bevatte. Bij de produktie van ftalocyaninen wordt trichloorbenzeen als oplosmiddel toegepast.

#### Reactivatie actief kool, regeneratie katalysatoren

Opwerken van actieve kool voor hergebruik vindt plaats door verhitting.

Als koolstof met veel totaal organisch chloor wordt behandeld kunnen in de rookgassen en in de rookgasreinigingsresiduen dioxines voorkomen (Lykins et al., 1988)

In de V.S. (EPA, 1987) werd in de rookgassen van een industriële koolstofreinigingsinstallatie 63 pg TEQ/ $\text{Nm}^3$  gevonden (sombepaling; 11 % zuurstof).

Zeer recent is in de literatuur aangegeven dat bij regeneratie van de katalysator die gebruikt wordt bij reforming-processen dioxines kunnen ontstaan (Thompson et al., 1990<sup>a</sup>).

Bij reformen of reformeren wordt bij hoge temperatuur en druk gewone benzine met waterstof en een katalysator omgezet in benzine met een hoog octaangehalte.

Aangenomen wordt dat bij de raffinage van olie geen dioxines worden gevormd.

#### Andere chemische processen

Andere chemische processen waarbij mogelijk dioxines zouden kunnen ontstaan zijn processen waarbij het eindprodukt een niet gechlloreerde verbinding is, maar waar bij de bereiding een tussenprodukt wel chloorhoudend was en processen waarbij gechlloreerde katalysatoren of oplosmiddelen gebruikt worden.

Als voorbeeld geven Heindl et al. (1987) een oplossing van tri en natronloog, waar na 4 uur refluxen 17 pg TEQ/g werd gevonden.

#### 10.4 Produktie en gebruik van chloor

Rappe et al. (1990; 1990<sup>a</sup>) hebben slib van grafietelektrodes, gebruikt in het chlooralkaliproces, geanalyseerd. In het slib werd 13-28 ng TEQ/g aangetoond, voornamelijk PCDF's (nordic equivalents; n=4).

In Nederland worden ook grafietelektrodes toegepast bij de produktie van chloor. De hoeveelheid afval van grafietelektrodes en de bestemming van het afval zijn onbekend.

#### 10.5 Sinterprocessen

Uit de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) bleek dat naast bovenstaande processen in Nederland een tweetal grootschalige sinterprocessen voorkomen waar dioxine-emissies worden verwacht:

- de produktie van kunstgrind uit E-centrale vliegashoudend poederkool waarbij als brandstof afgewerkte olie wordt gebruikt;
- de bereiding van pallets uit fosforeerts, klei en retourmateriaal voor de bereiding van fosfaat.

#### 10.6 Conclusies

- Bij een aantal processen kunnen in de afvalstoffen dioxines voorkomen. De afvalstoffen worden grotendeels verbrand als chemisch afval.
- Het voorkomen van dioxines in alifatische oplosmiddelen, metaalchlorides en ftalocyaninekleurstoffen is waarschijnlijk van dien aard dat deze stoffen als bron van dioxines verwaarloosbaar dan wel van geringe

betekenis zullen zijn. Waarschijnlijk is dit ook het geval bij de regeneratie van actieve kool.

- Het aantal bedrijven waar gezien het chemiecaliëngebruik en het produktieproces kans is op vorming van dioxines bedraagt ca. 25.
- De emissie van dioxines naar lucht, afkomstig van chemische produktieprocessen, is moeilijk aan te geven. Gezien de onzekerheid wordt de emissie in eerste instantie geschat op 3 g TEQ per jaar, de emissie naar water wordt geschat op 2 g TEQ per jaar.
- De emissie bij chemische processen buiten de chemische industrie wordt geschat op 2 g TEQ per jaar.

## 11 PAPIER EN PULP

### 11.1 Literatuur

Bij het bleken van pulp met actief chloor worden dioxines gevormd (Swanson, 1988). In slib en afvalwater van pulp en papierfabrieken worden dioxines aangetroffen (Swanson et al., 1988). Echter ook de produkten van met actief chloor gebleekte pulp, zo zijn dioxines aangetoond in papier, tampons, papieren luiers, maandverband, papieren zakdoekjes en koffiefilters. Dioxine concentraties liggen gewoonlijk tussen niet aantoonbaar en ca. 10 pg TEQ/g, met uitschieters tot 35 pg TEQ/g (Beck et al., 1988; Wiberg et al., 1989; Christmann et al., 1990).

### 11.2 De Nederlandse situatie

In Nederland is oud papier de voornaamste grondstof voor de bereiding van pulp (meer dan 60 %). Daarnaast worden cellulose en houtslip gebruikt. Slechts 10 % van de pulp wordt in Nederland gemaakt uit rondhout. Er worden bij 2 bedrijven (Parenco te Renkum en KNP Vouwkarton) mechanische pulpprocessen toegepast. Chemische pulp of cellulose wordt in Nederland niet geproduceerd, doch als halffabriekaat ingekocht (Meiling et al., 1986). In Nederland wordt voor het bleken van secundaire vezelstoffen (grondstof oud papier) waterstofperoxide toegepast (van der Meulen Bosma, 1986). Voor zover bekend wordt in Nederland geen pulp of papier met actief chloor



gebleekt. Bij de inventarisatie werden geen bedrijven gevonden waar gebleekt werd met behulp van actief chloor.

In Nederland werd in 1987 2.182.000 ton papier en karton geproduceerd. Als grondstoffen werden 658.000 ton pulp (cellulose en houtslip) en 1.477.000 ton oud papier toegepast. Het verbruik van papier en karton bedroeg in 1987 2.647.000 ton. Omdat papier en karton voor meer dan de helft wordt hergebruikt bedraagt de consumptie in Nederland van primaire grondstoffen 1.4877.000 ton in 1987 (VNP, 1988).

Papier, of eigenlijk veel algemener celluloseprodukten, kan dioxines bevatten in de grootteorde van niet aantoonbaar tot 10 pg TEQ/g. Aangenomen wordt dat bij de produktie van pulp en papier in Nederland geen dioxines worden gevormd.

De hoeveelheid papier, karton en celluloseprodukten die jaarlijks in Nederland verbruikt wordt, bevat naar schatting 4 g TEQ. De emissie naar lucht van dioxines uit papier, karton en celluloseprodukten is verwaarloosbaar.

## 12 ASFALTMENGINSTALLATIES

Er worden in Nederland twee asfaltmengprocessen toegepast. Het conventionele proces, waarbij zand en grind in de trommel worden verwarmd tot ca 160 °C. Daarna worden voorverwarmde bitumen (160 °C) bijgemengd.

Er worden ook processen toegepast, waarbij zand, grind en bitumen in één keer worden gemengd en verwarmd. Bij deze modernere processen wordt gemengd bij een temperatuur van ca. 300 °C. Bitumen kan geringe hoeveelheden chloor bevatten. Ook gebruikte brandstoffen als kolen, bruinkool en afvalolie kunnen chloor bevatten.

In eerste instantie is aangenomen dat bij de bereiding van asfalt geen of slechts zeer geringe hoeveelheden dioxines worden gevormd. Indien afvalolie als brandstof wordt gebruikt kan hieruit mogelijk dioxine worden gevormd (zie hoofdstuk 13).

In de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) zijn 52 asfaltmenginstallaties gevonden. De totale doorzet van asfaltmenginstallaties wordt geschat op zo'n 10 miljoen ton asfalt per jaar.

## 13 VERBRANDEN VAN AFVALOLIE

### 13.1 Literatuur

Afvalolie kan PCB's bevatten. Om deze reden wordt in deze paragraaf ook ingegaan op het verbranden van PCB houdende olie.

Bij branden en andere thermische processen kunnen PCB's worden omgezet in PCDF en andere chloorhoudende aromaten. PCDD werd niet aangetoond als produkt van thermische reacties in laboratoriumexperimenten. PCDD, gevonden in het roet van PCB branden, wordt waarschijnlijk gevormd uit chloorbenzenen die vaak aanwezig zijn in commercieel PCB bevattende transformator-vloeistoffen.

Bij temperaturen van 300 °C zijn verhoogde concentraties PCDF aangetoond. Uit laboratoriumonderzoek wordt geconcludeerd dat het optimum van de omzetting van PCB in PCDF bij 500-700 °C lijkt te liggen, met een reactietijd van ongeveer een seconde bij een overmaat aan zuurstof. Onder deze omstandigheden kan maximaal 4 % procent PCDF worden gevormd uit PCB. Onder niet gecontroleerde omstandigheden, zoals PCB-branden in de praktijk, zal de hoeveelheid PCDF die gevormd wordt waarschijnlijk veel lager zijn (Erickson, 1989; desRosiers et al., 1986).

Onder pyrolytische omstandigheden worden eveneens PCDF gevormd (Addis, 1986).

Bij branden van transformatoren en condensatoren die PCB's bevatten is in vele gevallen PCDF aangetoond in roet en veegmonsters, in een enkel geval werden ook PCDD aangetoond (desRosiers et al., 1986).

Tijdens het gebruik van PCB houdende olie in transformatoren en condensatoren worden geen PCDF gevormd (Brown et al., 1988; desRosiers et al., 1986).

Wakimoto et al. (1988) vonden in een achttal commerciële PCB's van 19 ng TEQ/g tot 0,6 ug TEQ/g. PCDD werden in geen van de mengsels aangetroffen.

Bij de verbranding van afvalolie met een PCB-gehalte op mg/kg niveau hebben Bröker et al. (1986) dioxines in de rookgassen aangetoond (zie tabel 11).

Tabel 11: Dioxines bij verbranding van afgewerkte olie

kachel	PCB in olie (mg/kg)	dioxines in rookgassen (ng TEQ/m <sup>3</sup> , sombepaling)
verwarmingsketel voor zware stookolie (verbruik 920 kg/uur)	62	1,7
ketel met afgewerkte olie uit auto's	1,5	3,8
draaitrommeloven voor verbranding olie- en metaal- houdend slib (met E-filter)	9,8	45

TNO heeft onderzoek gedaan naar de emissies van met afgewerkte olie gestookte garagekachels (Kiers et al., 1987). Er zijn proeven uitgevoerd met 3 oliesoorten: - onbewerkte afgewerkte olie

- bewerkte (opgewerkte) afgewerkte olie
- verrijkte afgewerkte olie (verrijkt met 50 mg PCB's/kg)

In de bewerkte en de onbewerkte olie bedroeg het gehalte totaal organisch chloor ca. 650 mg/kg. PCB's bleken in de onbewerkte en de bewerkte olie (nagenoeg) afwezig.

De proeven werden uitgevoerd met een kachel met een verdampingsbrander en een kachel met een verstuiverbrander.

Bij het stoken met alle 3 oliesoorten werden dioxines gevormd. De stookwijze en de instelling lijken geen invloed te hebben op de vorming van dioxines. Bij 4 proeven met 50 mg PCB's/kg verrijkte olie werd gemiddeld 1 ng TEQ/m<sup>3</sup> (sombepaling) gevonden. De hoogste emissie van 8 monsters bewerkte en onbewerkte olie bedroeg 0,4 ng TEQ/m<sup>3</sup> (sombepaling).

Nielsen et al. (1989) hebben eveneens de emissie van een garagekachel gestookt met afvalolie bepaald. De emissie bleek 0,021 ng TEQ/m<sup>3</sup> (volgens Eadon) te bedragen.

Het RIVM (Brinkmann et al., 1988) heeft onderzoek uitgevoerd naar aanleiding van een poging om PCB-houdende transformatorolie te verstoken in

een voor afvalolie bestemde kachel. Met zekerheid werd vastgesteld dat PCB's zijn verbrand. Met betrekking tot de PCB-gehalten in de olie die werd verbrand werd geen uitspraak gedaan.

Het bleek dat de as uit de asla van de kachel 1,1 µg TEQ/g en roetschraapsel uit de schoorsteen 24 µg TEQ/g bevatte.

Uit grondmonsters (bovenste cm van de grond) genomen in de directe omgeving van de kachel blijkt dat:

- PCB-gehalten in de grond niet of nauwelijks verhoogd zijn, er heeft geen noemenswaardige verspreiding van PCB's in de omgeving plaatsgevonden.
- PCDF-gehalten in de grond betrekkelijk laag of niet aantoonbaar zijn (maximaal 0,6 ng TEQ/g).

In roet, afkomstig uit schoorstenen van oliegestookte centrale verwarming, werd in de Bondsrepubliek Duitsland in 21 monsters gemiddeld 147 pg TEQ/g aangetoond; in roet van oliegestookte kachels werd in 7 monsters gemiddeld 907 pg TEQ/g gevonden (Thoma, 1988).

### 13.2 De Nederlandse situatie

In het informatiedocument afgewerkte olie (Nieuwenhuis et al., 1990) is een overzicht gegeven van de totale hoeveelheid toegepaste minerale olieprodukten in Nederland in 1988:

motorolie	75.000 ton;
overige oliën en smeermiddelen	90.000 ton;
bunkerolie voor grote vaart en luchtvaart	80.000 ton;
bunkerolie voor binnenvaart en visserij	14.000 ton.

Bunkerolie wordt gebruikt als brandstof.

De totale hoeveelheid afgewerkte olie die in 1989 vrijkwam bedroeg ca. 100.000 ton (Nieuwenhuis et al., 1990). Van deze hoeveelheid wordt ca. 53.000 ton opgewerkt tot brandstof, die in de regel wordt ingezet als bunkerolie in de scheepvaart. Ca. 20.000 ton afgewerkte olie wordt jaarlijks verbrand zonder opwerkingsstap, waarvan ca. 10.000 ton in garagekachels en ca. 10.000 ton illegaal.

Uit de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) bleek dat in Drenthe 13 % van de afgewerkte olie als brandstof werd gebruikt voor de verwarming van de

bedrijfsruimte. In Utrecht bleek 12 % van de garages hun eigen afgewerkte olie te verbranden voor de verwarming van de bedrijfsruimte. Momenteel worden geen vergunningen meer gegeven om onbewerkte afvaloliën toe te passen voor verwarming van eigen bedrijfsruimten.

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

Kiers et al. (1987) vonden een organisch chloorgehalte in afgewerkte olie van gemiddeld 650 ppm. Tauw (1990) geeft een gemiddelde van 218 ppm. Het EOX-gehalte van ongebruikte olie is doorgaans lager dan 100 ppm (Nieuwenhuis et al., 1990). Het organisch chloorgehalte kan tijdens het gebruik toenemen, als gebruik wordt gemaakt van loodhoudende benzine waaraan dichloorethaan als scavanger is toegevoegd, of na het gebruik als chloorhoudende reinigings- en ontvettingsmiddelen bij de afgewerkte olie worden gevoegd.

Bewerkte afvaloliën worden bij verschillende soorten processen gebruikt. Geïnventariseerd werden de volgende grotere installaties (Bremmer et al., 1991):

- grasdrogerijen (1x);
- mestdrogerijen (1x);
- stoomketels (6x);
- asfaltmenginstallaties (enkele).

In het algemeen mag het chloorgehalte van deze oliën niet hoger zijn dan 0,2 % Cl. Dit betekent bij verbranding een concentratie van ca 200 mg/m<sup>3</sup> chloor in de rookgassen.

Met betrekking tot het verbranden van afgewerkte olie worden onderstaande conclusies getrokken.

- Uitgaande van de tot nu toe bekende gegevens is het moeilijk een schatting te maken van de dioxine-emissie veroorzaakt door de verbranding van afvalolie.

- Aangenomen wordt dat de dioxine-emissie bij de verbranding van afgewerkte olie gemiddeld hooguit enkele  $\text{ng/m}^3$  zal bedragen. De totale emissie wordt geschat op 2 g TEQ per jaar
- Gezien de literatuurgegevens wordt er in eerste instantie vanuit gegaan dat bij de verbranding van olie die niet onder de categorie afvalolie valt geen of geen noemenswaardige hoeveelheden dioxines worden geëmitteerd.
- Met de gegevens die nu bekend zijn mag worden aangenomen dat in het roet van kachels, waarin afgewerkte olie wordt verstoekt, dioxines zullen worden aangetroffen, mogelijk op ng TEQ/g niveau.
- De hoeveelheid dioxines gebonden aan roet afkomstig van het verbranden van olie worden heel ruw geschat op 10 g TEQ/jaar.

## 14 KOLEN

### 14.1 Literatuur

In Duitsland (Hagenmaier et al., 1989) werd onderzoek uitgevoerd naar de dioxine-emissie bij 6 energiecentrales die als brandstof kolen, bruinkool en olie gebruikten. In geen enkel geval werden dioxines aangetoond.

Er werden ook een aantal filterassen van energiecentrales, met als brandstof kolen, geanalyseerd. Hierin werden geen dioxines aangetoond.

Nielsen et al. (1989) vinden eveneens geen dioxine-emissie bij een kolen-gestookte energiecentrale.

Bij oudere meetgegevens (1981 en 1983) zijn in een enkel geval geringe hoeveelheden dioxines aangetoond in de rookgassen en in de filteras (NATO-CCMS, 1988).

Thoma (1988) vond in roet van met kolen gestookte kachels 5,1 ng TEQ/g (TEQ volgens Bundesgesundheitsamt).

### 14.2 Situatie in Nederland

Momenteel zijn op 4 plaatsen in Nederland kolencentrales in gebruik. In de nabije toekomst zal het potentieel aan kolengestookte eenheden met een aantal grote eenheden (>600 MW) worden uitgebreid.

Ook op kleinere schaal worden kolen verstoekt. De inventarisatie (Bremmer et al., 1991) is op dit gebied niet compleet, omdat kleine installaties die onder de gemeentelijke hinderwet vallen niet zijn meegenomen.

Geïnterviewd werden : grasdrogerijen (9), mestdrogerijen (1), stoomketels (wervelbed!; enkele), asfaltmenginstallaties (enkele), cementovens (2), centrale ketels bij bedrijven (enkele).

Het gebruik van bruinkool vindt ook bij enkele bedrijven plaats:

grasdrogerijen, mestdrogerijen, cementovens en asfaltmenginstallaties.

Een opmerkelijke vorm van "verbranding" van kolen is een mijnsteenbergrand in Limburg die al 30-40 jaar spontaan brandt of smeult.

Gezien de literatuurgegevens wordt er in eerste instantie vanuit gegaan dat bij de verbranding van kolen geen of geen noemenswaardige hoeveelheden dioxines worden geëmitteerd.

## 15 VERBRANDING VAN HOUT

### 15.1 Literatuur

Clement et al. (1985) vonden bij de verbranding van onbehandeld hout van verschillende houtsoorten in de open lucht en in houtkachels bij alle (n=7) bepalingen dioxine in de bodemas. De hoeveelheden lagen veelal net boven de detectiegrens. In één geval werd 2,5 ng TEQ/g gevonden (sombepaling).

Bij roet uit schoorstenen van huishoudelijke verwarmings-systemen werden in Duitsland de volgende gemiddelde concentraties gevonden (Thoma, 1988): hout/kolenkachel 909 pg TEQ/g, hout (centrale verwarming) 15 ng TEQ/g en een houtkachel 7,5 ng TEQ/g (TEQ volgens Bundesgesundheitsamt).

Aittola et al. (1989) vonden bij de verbranding van schone hout-chips en van turf in een 5 en een 15 MW verbrandingsketel geen dioxine-emissie.

Bij het stoken van diverse soorten afvalhout (geverfd, geïmpregneerd met PCP en met tributyltinoxide) werden in de filteras (zakkenfilter) dioxines aangetroffen (Esmil, 1982). In de rookgassen werden geen dioxines aangetoond. De concentraties in de filteras lagen voor de verschillende soorten afvalhout in dezelfde grootteorde (5 ng TEQ/g, sombepaling). Uit

deze bepalingen uit 1982 kunnen slechts in algemene zin conclusies worden getrokken, de getallen moeten zeker niet als exact juist worden beschouwd. In Denemarken zijn dioxine-emissies van open haarden en houtkachels met verschillende soorten brandstof bepaald (National Agency of Environmental Protection, Denmark, 1990). Als brandstof werden toegepast: kranten, sloophout, briketten van houtkrullen, briketten van huishoudelijk afval (geen tuinafval), loofhout en briketten van met PCP geïmpregneerd hout. PCP-geïmpregneerd hout veroorzaakte een emissie van ca.  $60 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (som PCDD/PCDF), de andere brandstofsoorten emissies van  $1-10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (som PCDD/PCDF). Uitgedrukt in TEQ betekent dit voor PCP geïmpregneerd hout ca.  $1000 \text{ ng TEQ}/\text{Nm}^3$ , voor de andere brandstofsoorten ca.  $10-100 \text{ ng TEQ}/\text{Nm}^3$ . Voor de situatie in Denemarken wordt geschat dat bij de verbranding van schoon hout in kachels, open haarden en centrale verwarmingsinstallaties (totaal 214.000 ton hout per jaar) 29 g TEQ wordt geëmitteerd. Bij de verbranding van kranten, sloophout, briketten van houtkrullen en van huishoudelijk afval (geen tuinafval) en met PCP geïmpregneerd hout (totaal ca. 7.800 ton/jaar) wordt de emissie geschat op ca. 2 g TEQ/jaar.

## 15.2 Situatie in Nederland

In Nederland wordt ca. 115.000 ton hout verbrand in industriële installaties. Deze hoeveelheid bestaat uit: 100.000 ton houtresten, 5.000 ton bedrijfsafval en 10.000 ton bouw- en sloofafval (Kramer et al., 1985). Bij de kleine houtverwerkende bedrijven werd in kachels in de bedrijven 4900 ton hout/jaar verbrand. Hiervan bestond 400 ton uit afgedankte houtprodukten en emballagemateriaal de rest uit houtafval dat direkt voortkomt uit het productieproces. Uit de kleine houtverwerkende bedrijven vindt 9.300 ton houtafval zijn weg als openhaardhout. Van deze hoeveelheid bestaat 1.300 ton uit afgedankte produkten en emballagemateriaal en 8.000 ton uit houtresten die direkt voortkomen uit het productieproces (Brinkkemper et al., 1988).

Uit bovenstaande wordt geconcludeerd dat in Nederland per jaar ca. 100.000 ton "schoon" houtafval, dat direkt voortkomt uit het productieproces, wordt verbrand in industriële installaties.

Per jaar wordt ca. 15.000 ton houtafval bestaande uit afgedankte produkten en emballagemateriaal verbrand in industriële installaties.



Bij de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) werden 6 bedrijven gevonden waar mogelijk hout samen met andere (bedrijfs)afvalstoffen werd verbrand.

In houtkachels en open haarden wordt in Nederland naar schatting jaarlijks ca. 200.000 ton hout verbrand. Aangenomen wordt dat van deze hoeveelheid ca. 175.000 ton bestaat uit "schoon" onbehandeld hout en ca. 25.000 ton afgedankte produkten en emballagemateriaal. Onder andere pallets en groentekisten kunnen verontreinigd zijn met PCP (zie paragraaf 5.2.2).

De hoeveelheden PVC die in open haarden en houtkachels worden verbrand is waarschijnlijk zeer gering, de hoeveelheid papier bedraagt naar schatting enkele duizenden tonnen per jaar.

#### Conclusies:

- emissieschattingen op basis van de nu beschikbare gegevens zijn moeilijk te maken, de literatuurgegevens zijn niet eenduidig;
- in eerste instantie wordt aangenomen dat:
  - \* de emissie bij de verbranding van schoon hout verwaarloosbaar is;
  - \* de emissie bij de verbranding van behandeld en onbehandeld hout samen met chloorhoudende afvalstoffen gemiddeld 0,4 mg TEQ per ton afval bedraagt;
  - \* in roet dioxines aanwezig zijn, mogelijk op  $\mu\text{g/g}$  niveau;
- in Nederland wordt ca. 275.000 ton/jaar "schoon" hout verbrand en ca. 40.000 ton/jaar "verontreinigd" hout;
- de dioxine-emissie door de verbranding van hout in kachels en open haarden wordt geschat op ca. 16 g TEQ per jaar;
- de hoeveelheid dioxines gebonden aan roet afkomstig van het verbranden van hout worden heel ruw geschat op 80 g TEQ/jaar.

## 16 BRANDEN

### 16.1 PCB's

Relevante toepassingen van PCB's in Nederland waren in 1985 (Tweede kamer, 1985):

- ca. 880 transformatoren,	400 ton PCB;
- ca. 18.000 grote condensatoren,	90 ton PCB;
- ca. 22 miljoen kleine condensatoren	120 ton PCB.

De verkoop van PCB-transformatoren heeft in Nederland plaatsgevonden van 1950-1978, de levensduur bedraagt 30-40 jaar. In 1985 werden geen PCB-bevattende grote condensatoren meer geïmporteerd. Kleine condensatoren zijn voornamelijk aanwezig in tl-armaturen met twee buislampen. Dergelijke armaturen worden voor meer dan 98 % aangetroffen in kantoren, bedrijfsruimten en utiliteitsbouw. Armaturen die na 1982 op de markt zijn gebracht bevatten geen PCB's.

In de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) werd één bedrijf gevonden waar nog PCB-houdende trafo's in gebruik zijn.

Uit bovenstaande gegevens wordt geconcludeerd dat het aantal branden waarbij PCB-houdende transformatoren en grote condensatoren betrokken zijn heel gering is. Gezien de in hoofdstuk 14 genoemde literatuurgegevens wordt geconcludeerd dat branden in Nederland, waarbij aanzienlijke hoeveelheden PCB's betrokken zijn, zo weinig zullen voorkomen dat voorkomen dat het als bron van dioxines verwaarloosbaar is.

Als een dergelijke brand plaatsvindt is in de directe omgeving depositie van dioxine te verwachten.

## 16.2 PVC

Deutsch et al. (1988) beschrijven een brand in één van de gebouwen van de State University van New York. In roet werd in monsters die ca. een maand na de brand werden genomen 0,04-7 ng TEQ/g (TEQ volgens EPA) aangetoond.

In roetmonsters die 8 tot 11 maanden na de brand werden genomen werd tot 0,1 ng TEQ/g aangetroffen. In veegmonsters werd, 8 tot 11 maanden na de brand, tot 0,1 ng TEQ/m<sup>2</sup> aangetoond. Na 11 maanden waren dioxines in de lucht in de nabijheid van de brandhaard niet aantoonbaar.

In "niet verontreinigde gebouwen" werd in de VS in veegmonsters 0,01-0,2 ng TEQ/m<sup>2</sup> aangetroffen.

In laboratoriumexperimenten werd PVC verbrand en gepyrolyseerd, waarbij werd getracht condities zoals voorkomen bij PVC-branden na te bootsen (Christmann et al., 1989).

Bij de verbranding van PVC en PVC gecoate kabel (m.b.v. een gasvlam) bleek in het roet 100-500 ng TEQ/g (TEQ volgens BGA) voor te komen. Bij pyrolyse

van PVC (m.b.v. een Schöniger apparaat, 950 °C) bleek ca. 20 ng TEQ/g te ontstaan. De pyrolyse-residuen van PVC gecoate kabel bleken tot 40 ng TEQ/g te bevatten. Bij de pyrolyse van PVC gecoat koperdraad (5 min. bij ca. 350 °C) bleken in de verkoolde resten 24 ng TEQ/g voor te komen. In het algemeen wordt overwegend PCDF gevormd.

Theisen et al. (1989) analyseerden, bij branden bij bedrijven die plastics maakten of hadden opgeslagen, de residuen van oppervlakken van gedeeltelijk verbrande PVC bevattende materialen.

Het bleek dat de residuen van zacht PVC, hard PVC en PVC vezels resp. 0,4; 28 en 5 ng TEQ/g bevatten.

In laboratoriumexperimenten (kwarts-buis, 600 °C) werd in de residuen van zacht PVC, hard PVC en PVC vezels resp. 35; 540 en 90 ng TEQ/g gevonden.

Zowel bij branden als in laboratoriumexperimenten veroorzaakte de verbranding van hard PVC de grootste hoeveelheid dioxines.

Er wordt met name PCDF gevormd en slechts een geringe hoeveelheid PCDD.

Funcke et al. (1988) hebben meer dan 200 residuen onderzocht van branden waarbij PVC houdend materiaal betrokken was. In meer dan 90 % van de gevallen konden dioxines worden aangetoond op ng/g en pg/g niveau.

Zij beschrijven een representatief voorbeeld, een brand in een ruimte waar meerdere tonnen PVC houdend materiaal was opgeslagen. Het oppervlak van aangetast hard-PVC houdend materiaal bevatte 28 ng TEQ/g, het oppervlak van zacht PVC-houdend materiaal 0,4 ng TEQ/g. Roet, neergeslagen bij de brandhaard, bevatte 6 ng TEQ/g. Een rioolput waarin bluswater was gelopen, op 10-30 meter van de brandhaard, bevatte 0,1 ng TEQ/g. In bodemonsters (bovenste cm van de bodem) werd op 10-30 meter van de brandhaard 55 en 59 pg TEQ/g aangetroffen, dit komt overeen met 27 ng TEQ/m<sup>2</sup>. Neergeslagen stof op 30-50 meter van de brandhaard in de windrichting van de brand bevatte 3,9 ng TEQ/m<sup>2</sup>. Op 70-90 meter van de brandhaard in de windrichting van de brand waren in 2 monsters neergeslagen stof dioxines niet aantoonbaar. Het derde monster bleek 2 ng TEQ/m<sup>2</sup> te bevatten. In grondmonsters op 50 en 150 meter van de brandhaard werden geen dioxines aangetoond.

De verschillen in dioxine-concentratie worden niet alleen veroorzaakt door de omstandigheden gedurende de brand, maar ook door de samenstelling van het PVC.

Marklund et al. (1989) beschrijven een brand in een tapijtfabriek waar een opslagplaats met 200 ton PVC en 500 ton kunststof vloerbekking geheel uitbrandde. Op verschillende afstanden van de brandhaard werden in de windrichting sneeuwmonsters genomen. De resultaten staan in tabel 12.

Tabel 12: Dioxines in sneeuwmonsters

afstand van de brandhaard (m)	dioxines (ng TEQ/m <sup>2</sup> ; nordic equivalent)
10	292
30	49
100	20
300	3,6
600	4
1000	1,5
1500	1,4
achtergrond (n=5)	<0,1-0,5

De totale hoeveelheid dioxines die wordt geëmitteerd buiten de fabriek wordt geschat op minder dan 3 mg TEQ.

De patronen van de individuele PCDD en PCDF congenen (bijv: tetraCDF, pentaCDF) lijken erg veel op de patronen die voorkomen bij de emissie door AVI's.

Uit de literatuurgegevens betreffende branden waarbij PVC houdend materiaal betrokken is blijkt dat:

- bij de verbranding dioxines worden gevormd;
- de hoeveelheid dioxine afhankelijk is van de reactieomstandigheden en van de samenstelling van de PVC;
- verbrande PVC houdende materialen en roet uit de onmiddellijke omgeving van de brandhaard aanzienlijke hoeveelheden dioxines kunnen bevatten;
- de dioxine-emissie naar lucht van de in de literatuur beschreven gevallen is gering in vergelijking met de hoeveelheid die in de onmiddellijke omgeving van de brandhaard gebonden aan roet aanwezig is;
- in laboratoriumexperimenten, waarbij werd getracht PVC-branden na te

bootsen, in roet tot 500 ng TEQ/g (0,5 mg/kg) is gevonden;

### 16.3 Overige branden

Bij een grote brand van autobanden in Canada werden in het bluswater dioxines aangetoond (Thompson et al., 1990). Bij dezelfde brand werden immissiemetingen uitgevoerd op 1 en op 3 km afstand in de windrichting. Als maximale waarde werd 2,5 pg TEQ/m<sup>3</sup> gevonden (Steer et al., 1990).

Fabarius et al. (1990) hebben bij 5 branden naast chloor- ook de broom-dioxines bepaald. Bij de branden werd in de rookgassen tussen 0,02 en 0,14 ng TEQ/m<sup>3</sup> (TEQ volgens BGA) gevonden, in de as tussen 0,006 en 0,218 ng TEQ/g. De hoeveelheden broomdioxines in rookgas en in as waren meestal kleiner dan de hoeveelheden chloordioxines. Er is geen duidelijke relatie tussen hoeveelheden chloordioxines en hoeveelheden broomdioxines. Gemengde chloor-broomdioxines werden niet geanalyseerd.

Om een indruk te krijgen van de uitstoot van broomdioxines werd een brand gesimuleerd door TV's (met broomhoudende vlamvertragers) te verbranden. Er werd een emissie van 365 µg broomdioxines/m<sup>3</sup> gevonden, chloordioxines werden niet geanalyseerd.

Tashiro et al. (1990) hebben onderzoek gedaan naar bosbranden als bron van dioxines. Om een uitspraak te kunnen doen over bosbranden als bron van dioxines is verder onderzoek nodig, waarbij de detectiegrens van de analyses lager dient te zijn.

Nielsen et al. (1990) vinden bij de verbranding van stro in een kachel met goede verbrandingsomstandigheden 16 pg TEQ/m<sup>3</sup> en in een kachel met minder goede verbrandingsomstandigheden 1,7 ng TEQ/m<sup>3</sup> (TEQ volgens Eadon).

Uit bovenstaande gegevens concluderen Orthofer et al. (1990) dat in Oostenrijk bij de verbranding van 600.000 ton stro op het land 10 g TEQ wordt geëmitteerd.

### 16.4 Fakkels

In de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) zijn een twaalfstal fakkels gevonden. In geen enkele fakkel werden chloorhoudende stoffen verbrand.

### 16.5 De Nederlandse situatie

Het aantal gebouwen in Nederland waar een brand plaats heeft gevonden bedroeg in 1987 ca 11.000. Het aantal branden op andere plaatsen dan gebouwen waarbij mogelijk PVC aanwezig was (containers, auto's, schepen) bedroeg ca. 10.000 (CBS, 1988).

Naast deze geregistreerde branden wordt ook PVC verbrand in open vuren, met name op het platteland door particulieren en bedrijven (bijv. boeren).

Stro wordt in Nederland slechts op geringe schaal in het open veld verbrand. Verbranding van stro in kachels wordt in Nederland weinig toegepast.

Conclusies:

- Op basis van de nu bekende gegevens is het erg moeilijk een schatting te maken van de dioxine-emissie door branden.
- Als eerste schatting wordt aangenomen dat de emissie naar lucht in de grootteorde van 9 g TEQ per jaar bedraagt (50 branden met een emissie van 30 mg, 500 branden met een emissie van 3 mg, 10.000 branden met een emissie van 0,3 mg, 100.000 branden met een emissie van 0,03 mg TEQ). De hoeveelheid dioxines die wordt gevormd en gebonden aan roet in de directe omgeving van de brandhaard achterblijft, wordt geschat op 50 g TEQ/jaar.

### 17 CREMATORIA

In het menselijk lichaam komt chloor voor evenals in sommige soorten kleding en in kisten (PVC-houdende ornamenten, lijmen). Per crematie ontstaat 40 tot 100 g chloride. In rookgassen van crematoria bevindt zich 20 tot 50 mg chloride per m<sup>3</sup> rookgas.

Er zijn twee typen crematoria te onderscheiden. Bij het ene proces worden de rookgassen zonder afkoeling direct in de atmosfeer geëmitteerd. Dit proces duurt ca. 2 uur. Bij het andere proces vindt gedeeltelijk bijstoken plaats en worden de rookgassen eerst met lucht verdund (en dus gekoeld) alvorens zij worden geëmitteerd. Een dergelijk crematieproces duurt ca 1,5 uur. Rookgasreiniging (soort doekfilter) wordt nauwelijks toegepast.

In eerste instantie wordt aangenomen dat de emissie van dioxines bij crematie, evenals bij de verbranding van schoon hout en kolen, verwaarloosbaar is.

In de inventarisatie werden ca. 35 crematoria geteld (Bremmer et al., 1991).

## 18 DIVERSE PROCESSEN

Naast alle bovengenoemde processen zijn er nog een aantal andere processen die niet direct passen in de hierboven beschreven bronnen. Gelet op verbrandingscondities, aanwezigheid van chloor en rookgasreiniging zijn bij de inventarisatie (Bremmer et al., 1991) een aantal processen gevonden, waar mogelijk dioxines worden gevormd.

Rubber fabricage (1x)

Grondreiniging (5x)

Productie van porisosteent (3x)

Verbranding van bedrijfsafvalstoffen (1x)

Drogen van AVI-vliegass (2x)

Cementovens (2x)

- Rubberfabricage: persproces bij ca. 400 °C waarbij chloorhoudende verbindingen worden gebruikt.
- Grondreinigers mogen geen halogeenkoolwaterstoffen verbranden. Bij één installatie werden, bij een recent uitgevoerd onderzoek naar dioxine-emissie onder normale bedrijfsomstandigheden, geen dioxines aangetoond. Er worden momenteel proeven uitgevoerd om grond verontreinigd met HCH, PCB's en dioxines te reinigen.
- Bij de productie van porisostenen is het verbrandingsproces vaak onvolledig, de temperatuur van het verbrandingsproces bedraagt ca. 800 °C, de grondstoffen zijn heel divers: mijnslib, vliegass, houtmot, paperslib en slibs van bedrijven.
- Bij één bedrijf worden bedrijfsafvalstoffen verbrand met o.a. HBO-1, hout, spaanplaat en polystyreen. Er wordt gebruik gemaakt van broomhoudende brandvertragers.
- Vliegass van AVI's wordt gemengd met mergel en gedroogd in een trommeloven bij 200-300 °C. Als brandstof wordt afgewerkte olie toegepast. Het produkt wordt afgezet als toeslagstof in asfalt en in beton.
- Bij de bereiding van cement wordt naast kolen ook bruinkool als brandstof toegepast. In de betreffende ovens worden ook diverse afvalstoffen verbrand.

Als eerst schatting wordt ervan uit gegaan dat bij diverse processen totaal ca. 15 g TEQ wordt geëmitteerd.

#### 19 ROKEN

Ball et al. (1990) geven aan dat de totale dioxine-emissie per sigaret gemiddeld 0,06 pg TEQ (TEQ volgens BGA, 10 bepalingen) bedraagt.

Muto et al. (1989) hebben PCDD's in sigarettetrook bepaald (geen PCDF's). Zij komen op veel hogere waarden dan Ball et al. De gegevens van Ball et al. lijken meer betrouwbaar dan die van Muto et al..

De totale opname door rokers bedraagt op basis van deze gegevens  $\ll$  0,01 g TEQ per jaar. Roken is als bron van dioxines derhalve verwaarloosbaar. Roken van 20 sigaretten per dag levert enkele procenten van de totale dagelijkse inname van dioxines.



## 20 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

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

Bij de schattingen is getracht uit te gaan van de werkelijk voorkomende omstandigheden, uitgaande van deze omstandigheden geven de schattingen de meest ongunstige situatie weer.

De hoeveelheid stedelijk afval die per jaar wordt gestort bevat ca. 200 g TEQ.

Met rioolwaterzuiveringsslib wordt jaarlijks ca. 28 g TEQ afgevoerd.

De hoeveelheid papier, karton en celluloseprodukten die in Nederland per jaar worden gebruikt bevat ca. 4 g TEQ.

In tabel 13 zijn, voor de Nederlandse situatie, de bronnen weergegeven waar dioxines vrijkomen en is een schatting gemaakt van de hoeveelheden dioxines die per jaar geëmitteerd worden.

De totale hoeveelheid dioxines die in 1989 werd geëmitteerd wordt geschat op ca. 950 g, waarvan ca. 800 g afkomstig van AVI's. De totale hoeveelheid dioxines die gebonden aan filterstof roet, slib, hout en textiel is gevormd of naar Nederland is geïmporteerd in produkten wordt geschat op ca. 2.000 g.

De gemiddelde emissie naar lucht bij AVI's per installatie wordt geschat op 62 ng TEQ per Nm<sup>3</sup> rookgas, per ton afval bedraagt de gemiddelde emissie 0,26 mg TEQ.

De emissie naar lucht door AVI's is momenteel ca. 400 g TEQ/jaar, de huidige gemiddelde emissie naar lucht per installatie wordt geschat op 24 ng TEQ per Nm<sup>3</sup> rookgas (situatie eind 1990).

Om een beter inzicht te krijgen in dioxine-emissies bij industriële processen wordt in de inventarisatie van processen in Nederland waarbij dioxines kunnen ontstaan (Bremmer et al., 1991) aanbevolen om 64 dioxine-metingen bij 53 installaties uit te voeren. In de inventarisatie zijn de installaties beschreven. In bijlage 1 is de overzichtstabel uit dit rapport opgenomen.

Het blijkt dat er naast de industriële processen een aantal processen zijn waarvan wordt aangenomen dat er een aanzienlijke emissie van dioxine voorkomt, maar waarbij de onzekerheid dermate groot is dat onderzoek noodzakelijk is.

Het betreft onderstaande stoffen en processen.

- De hoeveelheden dioxines in E-filteras van AVI's.
- Emissie uit met PCP geïmpregneerd hout.
- Dioxines die vrijkomen bij het afbranden van kabelafval in de open lucht.
- Emissie door verkeer, met name emissie van dieselmotoren en gemengde chloor-broom dioxines.
- De emissie bij de verbranding van "schoon" en van "verontreinigd" hout in kachels en open haarden.
- dioxines gebonden aan roet bij de kleinschalige verbranding van hout en in mindere mate van olie.
- dioxines die gevormd worden bij branden

Tabel 13: bronnen van dioxines in Nederland in g TEQ/jaar (1989)

	emissie			gebonden <sup>1)</sup>
	lucht	water	bodem	
- Verbranding van stedelijk afval				
* AVI's	789			1400
* bij bedrijven	1,6			
- Verbranding van chemisch afval	12	1		30
- Verbranding stortgas, biogas, slib				
* verbranding zuiveringsslib	0,2			
* verbranding stortgas, biogas	0,2			
- Gebruik bestrijdingsmiddelen				
* landbouwbestrijdingsmiddelen			0,6	
* houtverduurzamingsmiddelen (PCP) <sup>2)</sup>	50			400 <sup>3)</sup>
* PCP als fungicide			2,2	7 <sup>4)</sup>
- Metaalindustrie				
* basismetaleindustrie	35			
* secundaire non-ferroindustrie	7	0,5		15
* ijzer/staal-smelterijen/gieterijen	3			
- Kabelafbranden				
* "legaal"	2			
* in de open lucht	4,5			
- Verkeer	7 <sup>5)</sup>			
- Ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties	4			
- Chemische processen				
* productie van chloorfenolen, chloorbenzenen, alifatische chloorverbindingen, e.d	3	2		
* buiten de chemische industrie	2			
- Papier en pulp	-			
- Asfaltmenginstallaties	-			
- Verbranden van olie (garagekachels, grotere kachels, bunkerolie)	2			10
- Verbranden van kolen	-			
- Verbranden van hout kachels, open haarden, industriële installaties)	16			80
- Branden, fakkels	9			50
- Crematoria	-			
- Diverse processen (o.a. bij industriële productie, verbranding bedrijfsafval, grondreinigingsinstallaties)	15			
- Roken	<<0,01			
<b>Totaal</b>	<b>962</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>1992</b>

1 Gebonden aan: vliegas, filterstof, roet, slib, hout, textiel

2 De totale hoeveelheid dioxines die aan hout gebonden zijn ligt in de grootteorde van 4500 g TEQ

3 Veroorzaakt door invoer van hout

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

5 Alleen polychloordioxines en -furanen

## 21 TOEKOMSTIGE EMISSIES

De emissie van dioxines in Nederland naar lucht wordt voor 1989 geschat op ca. 950 g TEQ, waarvan ca. 800 g afkomstig van AVI's.

De emissie van dioxines naar lucht door AVI's wordt voor de huidige situatie (eind 1990) geschat op ca. 400 g per jaar.

De totale emissie van dioxines naar lucht wordt voor de huidige situatie geschat op ca. 550 g TEQ per jaar.

De richtlijn verbranden 1989 gaat uit van een maximale emissie bij AVI's van 0,1 ng TEQ per m<sup>3</sup> rookgas. Aan deze richtlijn dienen AVI's met ingang van december 1993 te voldoen.

Aan welke richtlijnen installaties, anders dan AVI's, dienen te voldoen is nog niet duidelijk.

Bij een emissie door AVI's van 0,1 ng TEQ per m<sup>3</sup> rookgas zou de totale emissie van de Nederlandse AVI's in 1989 ca. 1,3 g TEQ hebben bedragen.

Bij processen, anders dan AVI's, zullen zeker ook maatregelen genomen worden die de dioxine-emissie beperken.

Vele kleine ziekenhuisafvalverbrandingsinstallaties zullen in de komende jaren worden gesloten.

Dioxine-emissie door verkeer zal, doordat er minder loodhoudende benzine wordt verbruikt, afnemen.

Vele bedrijven zullen maatregelen nemen om dioxine-emissies te beperken.

Uitgaande van bovenstaande ontwikkelingen wordt aangenomen dat de emissie van dioxines in 1995 ca. 10 % zal bedragen van de hoeveelheid die in 1989 werd geëmitteerd, ofwel ca. 100 g TEQ/jaar. De grootste bron is dan waarschijnlijk emissie van dioxines uit met PCP verontreinigd hout.

22 LITERATUUR

- Addis, 1986. Chemosphere **15** 1265 1986
- Aittola et al., 1989. Chemosphere **19** 353 (1989)
- Antonsson et al., 1989. Chemosphere **19** 699 (1989)
- Ball et al., 1990. Beiträge zur Tabakforschung international **14** 393 (1990)
- Beck et al., 1988. Chemosphere **17** 51 (1988)
- Bergvall, 1987. Waste Management and Research **5** 403 (1987)
- Bingham et al., 1989. Chemosphere **19** 669 (1989)
- Bootsma, 1988. Aluminium recycling in Nederland, Rijksuniversiteit Groningen. IVEM-studentenverslag no. 33
- Bremmer et al., 1988. Inventarisatie halogeenkoolwaterstoffen in Nederland, RIVM/TNO, rapportnr. 738608 002
- Bremmer, 1988. Het voorkomen van microverontreinigingen bij een secundaire aluminiumsmelterij, in relatie tot literatuurgegevens, RIVM, rapportnr. 748704015.
- Bremmer, 1988<sup>a</sup>. Halogeenverbindingen in metaalbewerkingsvloeistoffen, RIVM, rapportnr. 738608004.
- Bremmer et al., 1991. Inventarisatie van processen waarbij dioxines kunnen ontstaan, RIVM/TNO, rapportnr. 730501010
- Brenner et al., 1986. Chemosphere **15** 1193 (1986)
- Brinkkemper et al., 1988. Houtafval van kleine bedrijven, IVAM-onderzoeksreeks nr. 36
- Brinkmann et al., 1988. Onderzoek naar aanleiding van een poging om PCB-houdende transformator-olie te verstoken bij een transportbedrijf te Grevenbricht in de gemeente Born, RIVM, Rapportnr. 748704009
- Bröker et al., 1986. Staub **46** 435 1986.
- Brown et al., 1988. Chemosphere **17** 1697 1988
- CBS, 1987. Afvalstoffen, van gemeentewege ingezameld afval, 1987, milieustatistieken
- CBS, 1988. Statistisch zakboek 1988
- CBS, 1990. De Nederlandse energiehuishouding, jaarcijfers 1989
- CBS, 1990<sup>a</sup>. Persoonlijke mededeling Hr Klein, CBS
- Christmann et al., 1989. Chemosphere **19** 398 (1989)
- Christmann et al., 1990. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Commoner et al., 1987. Waste Management and Research **5** 327 (1987)

- desRosiers et al., 1986. Chemosphere **15** 1313 1986
- Eberhardt et al., 1986. Müll und abfall **10** 377 (1986)
- Eckrich, 1987. VDI Berichte **634** 193 (1987)
- EPA, 1987. National Dioxin Study, Report to Congress
- Erickson, 1989. Chemosphere **19** 161 1989
- Esmil, 1982. Rapport tbv. NEOM nav. proefnemingen: Het stoken van diverse soorten hout en papier nr. 7.61.090/VEL/NDL
- Deutsch et al., 1988. Chemosphere **17** 2423 (1988)
- DHV, 1986, PCDD en PCDF in Nederland, (vertrouwelijk rapport)
- Duphar, 1985. Themamiddag gechloreerde dioxinen en dibenzofuranen, 25 april 1985
- Fabarius et al., 1990. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Fuchs et al., 1990. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Funcke et al., 1988. Staub **48** 393 (1988)
- Hagenmaier, 1987. Belastung der Umwelt mit Dioxinen
- Hagenmaier, 1987<sup>a</sup>. Waste Management and Research **5** 239 (1987)
- Hagenmaier et al., 1987<sup>b</sup>. Chemosphere **16** 1759 (1987)
- Hagenmaier, 1988. Dioxin '88 Zweden
- Hagenmaier et al., 1989. VGB Kraftwerkstechnik **69** 1024 (1989)
- Hagenmaier et al., 1990. Voordracht VGB-Fachtagung "Thermische Abfallverwertung" 1990, Essen 28 september 1990
- Haglund et al., 1988. Chemosphere **17** 2129 1988
- Hasemann et al., 1989. Deponie-ablagerung von Abfällen 3, K.J. Thomé Kozmiensky
- Haskoning, 1989. Interimrapport ten behoeve van het toekomstig basisdokument chloorfenolen.
- Heindl et al., 1986 Chemosphere **15** 653 1986
- Heindl et al., 1987. Chemosphere **16** 1949 1987
- Heindl et al., 1987<sup>a</sup>. Systematische Untersuchung von Prozessen der organischen Chlorchemie auf bildung dioxinhaltiger Rückstände.
- Heindl et al., 1989. Chemosphere **18** 1207 1989
- Helder et al., 1987. Onderzoek vliegias en electrofilteras van een VVI, bioanalytisch onderzoek, RUU
- Helder et al., 1987<sup>a</sup>. Gechloreerde doixines en dibenzofuranen in pentachloorfenol, een bioanalytisch onderzoek, RUU
- Hutzinger et al., 1989. Chemosphere **18** 23 (1989)

- de Jong, 1986. Schoorsteenemissies ten gevolge van verbranden van afvalslib bij Neproma, TNO, nr. 86-237.
- Kiers et al., 1987. Onderzoek naar de emissies van met afgewerkte olie gestookte garagekachels, TNO-MT, dossiernr. 87126-15314
- Kliest et al., 1988. Mogelijke emissie t.g.v. het gebruik van chloor en zwavelhoudende snijolie bij de productie van moeren, RIVM rapportnr. 748704010.
- Klöpffer et al., 1990. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Kootstra et al., 1990. Monitoring van dioxinen in koemelk in risicogebieden. Deelrapport, RIVM nr. 730501012
- Kramer et al., 1985. Gebruik van afvalhout IVAM-onderzoeksreeks nr 14
- Kuipers 1990. Dioxineonderzoek sinterfabriek Hoogovens B.V. te IJmuiden, TNO, ref. nr. 90-298
- Kuipers et al., 1990. Emissiononderzoek afvalverbrandingsinstallatie Philips, TNO, Ref. nr. 90-340.
- Landau, 1986. Additieve für Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten (1986)
- Larssen et al., 1990. Abstracts "Dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Lindner et al., 1990. Chemosphere **20** 1793 (1990)
- Lykins et al., 1988 J. Environ. Engineering **114** 300 1988.
- Marklund et al., 1986. Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective (1986)
- Marklund et al., 1987. Chemosphere **16** 29 (1987)
- Marklund et al., 1989. Chemosphere **18** 1031 (1989)
- Marklund et al., 1990. Chemosphere **20** 553 (1990)
- Matthijssen et al., 1990. Evaluatie van de dioxine-emissie van de afvalverbrandingsinstallatie AVR te Rozenburg, RIVM rapportnr. 730501017
- Matthijssen et al., 1990<sup>a</sup>. Evaluatie van de dioxine-emissie van de afvalverbrandingsinstallatie te Roosendaal, RIVM rapportnr. 730501026
- Meiling et al., 1986. Vogelvluchtverkenning papier- en papierwarenindustrie, RIVM, Rapportnr. 8412233001
- v.d. Meulen Bosma, 1986. Onderzoek naar ontinktingslib in de Nederlandse papierindustrie, TNO
- Müller et al., 1986. Environ. Sci. Technol **20** 1151 (1986)
- Müller et al., 1989, Deponie-ablagerung von Abfällen 3, K.J. Thomé Kozmiensky

- Müller et al., 1990. Abstracts "Dioxin 1990" te Bayreuth, Bondsrepubliek Duitsland
- Muto et al., 1989. Archives of environmental health, **44** 171 (1989)
- Näf et al., 1990. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Nagelhout et al. 1989. Afval 2000, RIVM rapport nr. 738605002
- National agency of environmental protection te Denemarken, 1989. Dioxin emission from waste incineration plants, miljøprojekt nr. 117
- National agency of environmental protection te Denemarken, 1990. Environmental project no. 149/1990 on Emissions from fireplaces and stoves
- NATO-CCMS, 1988. Formation of dioxins and related compounds in industrial processes.
- NATO-CCMS, 1988<sup>a</sup>. Emissions of dioxins and related compounds from combustion and incineration sources.
- Nielsen et al., 1989. Chemosphere **19** 731 1989
- Nieuwenhuis et al., 1990. Informatiedocument afgewerkte olie, RIVM rapportnr. 738902007
- Obermeier et.al., 1990. Warmer Bulletin, **25** 19 1990
- Oehme et al., 1989. Chemosphere **18** 1379 (1989)
- Orthofer et al., 1990. Abschätzung von toxischen Emissionen aus Verbrennungsprozessen in Österreich, Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, 1990
- Ozvacic et al., 1990. Chemosphere **20** 1801 (1990)
- Päpke et al., 1989. Chemosphere **18** 617 (1989)
- Poot, 1990. Beperkt emissie-onderzoek draaitrommeloven 7 AVR-Chemie, TNO ref. nr. 90-332
- Pols, 1988. Het voorkomen van gechlloreerde dioxines en dibenzofuranen op rioolwaterzuiveringsinstallaties, DBW/RIZA notanr. 88.004
- Rappe et al., 1987. Waste Management and Research **5** 225 (1987)
- Rappe et al., 1990. Chemosphere **20** 1701 (1990)
- Rappe et al., 1990<sup>a</sup>. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Ree, 1984. Potentiële industriële bronnen van polychloordibenzo-p-dioxines (PCDD) en dibenzofuranen (PCDF), UvA
- Ree, 1985. Dioxines en furanen, eindverslag van de programmeringsstudie "oppervlaktewaterverontreiniging" ten behoeve van de milieubeweging, Wetenschapswinkel UvA



- RIVM/VRM 1988. Voorstel tot een methode voor de beoordeling van de toxiciteit van mengsels van gehalogeneerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen.
- Roodenburg et al., 1990. Dioxinen in de metaalindustrie, CONCEPT, TNO
- Rotteveel 1989. Verkenning herverwerking kunststofcomponenten kabelafval. CPM-TNO nr. 370/'89
- Ruhl, 1987. VDI-berichte **634** 585 (1987)
- Sagunski et al., 1989. Chemosphere **18** 1139 (1989)
- Scheepens, 1988. De verwerking van verspaningsafvallen, TNO Nr. 88M/02126/SCP/VLT
- Schmidt-Tegge, 1990. Voordracht VGB-Fachtagung "Thermische Abfallverwertung" 1990, Essen 28 september 1990
- Schlotz et al., 1987. Chemosphere **16** 1829 (1987)
- Swanson, 1988. Dioxins in the bleach plant
- Swanson et al., 1988. Chemosphere **17** 681 (1988)
- Sein et al., 1989. Onderzoek emissies afvalverbrandingsinstallaties. RIVM, Rapportnr. 738473006.
- Slooff et al., 1990. Basisdocument chloorfenolen, RIVM nr. 710401003
- Slooff et al., 1990<sup>a</sup>. Werkdocument chloorbenzenen, RIVM nr. 758701004
- Souderland et al., 1987. Chemosphere **16** 2161 (1987)
- Steer et al., 1990. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Tauw, 1987. Resultaten meetprogramma nieuwe draaitrommelinstallatie bij AVR-chemie C.V., TAUW Infra Consult.
- Tauw, 1988. Literatuuronderzoek naar emissies van kabelafbranderijen, TAUW Infra Consult
- Tauw, 1988<sup>a</sup>. Emissie onderzoek bij 3 kabelbranderijen in Culemborg, TAUW Infra Consult.
- Tauw, 1989. Emissieonderzoek kabelbranderij J.M. Driessen en zoon B.V. te Culemborg, rapport nr. 3120937
- Tauw, 1990. Persoonlijke mededeling Hr. Nieuwenhuis
- Tauw, 1990<sup>a</sup>. Onderzoek naar dioxinen-emissies van de slibverbrandingsinstallatie Amsterdam, rapportnr. 3146731
- Tashiro et al. 1990. Chemosphere **20** 1533 (1990)
- Tebodin, ongedateerd. Verwerking ziekenhuisafval, VRM afvalstoffenreeks nr. 10
- Theisen et al., 1989. Chemosphere **19** 423 1989

- Thoma, 1988. Chemosphere **17** 1369 1988
- Thompson et al., 1990. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland
- Thompson et al., 1990<sup>a</sup>. Chemosphere **20** 1525 1990
- TNO, 1986. Gezondheidsaspecten van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen (1986)
- Turkstra et al., 1986. Dioxines in afvalwater en sediment, RIZA nota nr. 86-30
- Tysklind et al., 1989. Chemosphere **19** 705 1989
- Tweede Kamer, 1985. Polychloorbifenylen (PCB's), Tweede Kamer, vergaderjaar 1984-1985, 18893, nrs. 1-2, 5 maart 1985
- Verhoog et al., 1990. De Rijn; dioxinen en andere microverontreinigingen in industriële afvalwaterlozingen, Stichting Reinwater
- Vos, 1989. Concept Informatiedocument Ziekenhuisafval, RIVM
- VNP, 1988. Vereniging van Nederlandse papier- en kartonfabrieken, jaaroverzicht
- Wakimoto et al., 1988., Chemosphere **17** 743 1988
- Wegman et al., 1987. Gechloreerde polychloordibenzo-p-dioxines (PCDD's) en polychloordibenzofuranen (PCDF's) in bestrijdingsmiddelen. RIVM, Rapportnr. 638301.001
- van der Werken et al., 1987. Onderzoek naar het voorkomen van polychloordibenzodioxines en polychloordibenzofuranen in enkele grondmonsters in de omgeving van Maassluis, RIVM rapportnr. 748704003
- Wiberg et al., 1989. Chemosphere **19** 735 (1989)
- Wilken et al., 1990. Abstracts "dioxin 1990" te Bayreuth, Duitsland

BIJLAGE: Aanbevolen dioxinemetingen bij industriële processen

	Proces	aantal				aantal
		geinven- tariseerde installaties	geen PCDD/F	onbekend PCDD/F	wel PCDD/F	
1	Afvalverbrandingsinstallaties	14	0	0	14	
2	Verbranding van chemisch afval	28	3	3	22	12
3	Stortgas, slib	22	1	0	21	6
4	Gebruik van bestrijdingsmiddelen	0	0	0	0	
5.1	Basismetalaalindustrie	8	2	0	6	3
5.2	Secundaire non ferro industrie	11	2	2	7	2
5.3	IJzer/staal-gieterijen/smelterijen	4	4	0	0	
6	Kabelafbranden	8	0	1	7	2
7	Ziekenhuisafval-verbrandingsinstallaties	21	0	9	12	4
8	Chemische produktie processen, waarbij chloorverbindingen zijn betrokken	25	2	16	7	11
9	Papierindustrie	0	0	0	0	
10	Asfalt menginstallaties	52	52	0	0	2
11.1	Verbranden van afvalolie, kachels	0	0	0	0	2
11.2	Verbranden van afvalolie, grotere installaties	8	0	0	8	2
11.3	Verbranden van afvalolie, bunkerolie	0	0	0	0	2
12.1	Kolen, E-centrales	6	6	0	0	1
12.2	Kolen, kleinschalige installaties	20	19	1	0	1
13	Verbranden van hout	6	0	3	3	4
14	Branden, fakkels	0	0	0	0	
15	Crematoria	35	35	0	0	2
16	Diverse processen (temperatuur >150 °C chloorhoudend)	16	1	2	13	8
	Totaal	284	127	37	120	64