



VLAAMSE MILIEUMAATSCHAPPIJ



Milieurapport Vlaanderen MIRA

Themabeschrijving

Verspreiding van Persistente Organische Polluenten (POP's)

Milieurapport Vlaanderen

MIRA **Themabeschrijving** **Verspreiding van persistente** **organische pollutanten (POP's)**

Coördinerend auteur

Hugo Van Hooste, MIRA, VMM

Laatst bijgewerkt: juni 2013

Woord vooraf

De doelstellingen van MIRA (Milieurapport Vlaanderen) zijn driedelig: (1) de wetenschappelijke basis verschaffen voor het Vlaamse milieubeleid, (2) het maatschappelijk draagvlak versterken door het verhogen van het milieu-inzicht en (3) de Vlaamse kennisbasis afstemmen op internationale standaarden. Het document Themabeschrijving wil bijdragen aan deze doelstellingen door het ter beschikking stellen van een kernachtige en toegankelijke beschrijving van de milieuthema's die door MIRA behandeld worden. Deze informatie moet de gebruiker de nodige achtergrondinformatie verschaffen bij de raadpleging van de milieu-indicatoren.

De beschrijving is gestructureerd volgens de zogenaamde milieuverstoringsketen of DPSI-R keten die de oorzaak en de gevolgen van de milieuverstoringen in beeld brengt. DPSI-R staat voor Driving Forces (maatschappelijke activiteiten), Pressure (druk), State (toestand), Impact (gevolgen) en Respons (beleidsrespons). Het document bevat zoveel mogelijk de laatste stand van zaken van de wetenschappelijke kennis.

Bronvermelding bij overname informatie

Overname van informatie uit dit document wordt aangemoedigd mits bronvermelding.

Hoe citeren?

Kort: MIRA Themabeschrijving Verspreiding van persistente organische polluenten (POP's) (www.milieurapport.be)

Volledig: MIRA (2013) Milieurapport Vlaanderen, Themabeschrijving Verspreiding van persistente organische polluenten (POP's), Van Hooste H., Vlaamse Milieumaatschappij, www.milieurapport.be

Inhoudsopgave

Beschrijving van de verstoring.....	5
Omschrijving, ontstaan en gebruik van de stoffen	5
PAK's en dioxines.....	5
Polychloorbifenylen (PCB's).....	5
Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)	6
Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's)	6
Verspreiding in het milieu.....	7
PAK's en dioxines.....	7
Polychloorbifenylen (PCB's).....	8
Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)	8
Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's)	9
Omschrijving van de structuur, eigenschappen en effecten	10
Chemische structuur.....	10
PAK's en dioxines.....	10
Polychloorbifenylen (PCB's).....	11
Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)	12
Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's)	15
Toxiciteit en gezondheidseffecten.....	16
PAK's en dioxines.....	16
Polychloorbifenylen (PCB's).....	17
Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)	18
Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's)	19
Referenties	20
Begrippen	22
Afkortingen	23

Beschrijving van de verstoring

Omschrijving, ontstaan en gebruik van de stoffen

PAK's en dioxines

Verbrandingsprocessen zetten energie vrij door brandstof te oxideren met zuurstof uit de lucht. Deze chemische reactie leidt in principe tot de ongevaarlijke producten water en koolstofdioxide. In de praktijk verlopen verbrandingsprocessen min of meer onvolledig. Dit gaat gepaard met de vorming van talrijke en diverse 'producten van onvolledige verbranding' (POV's). De voornaamste zijn Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK's) en dioxines. Deze groepen van stoffen zijn belangrijk vanwege hun toxiciteit en/of persistentie en bijgevolg hun invloed op de gezondheid.

Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK's) is een verzamelnaam voor wel 500 verbindingen die ontstaan bij de verbranding van alle organisch materiaal, van cellulose of ander plantaardig materiaal (bv. in houtkachels), en bij het roosteren van voedsel en het roken van sigaretten. Een aantal bekende PAK's zijn naftaleen, antraceen, fenantreen, fluoranteen, benzo(a)antraceen, dibenzo(a,h)antraceen, chryseen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3,cd)pyreen... (Sloof W. et al., 1989). Ze komen zowel voor in de gasfase als gebonden aan deeltjes. PAK's zoals benzo(a)pyreen, afgekort als B(a)P, en dibenzo(a,h)antraceen zijn gekend voor hun kankerverwekkende eigenschappen. B(a)P is het best gekend voor zijn toxiciteit en verspreiding en geldt als referentie voor de PAK's.

Dioxines worden gevormd bij onvolledige verbranding van organische materiaal in aanwezigheid van een chloorbron. Dioxines is de verzamelnaam van 210 verschillende stoffen met als basisstructuur twee benzeenringen die met 1 of 2 zuurstofatomen aan elkaar verbonden zijn en 1 tot 8 chlooratomen bevatten. Een groep van 17 stoffen ('dirty 17') blijkt representatief voor de toxiciteit van dioxines en bovendien voor de aanwezigheid van andere producten van onvolledige verbranding zoals chloorbenzenen, PCB's (Polychloorbifenylen), (De Fré R. et al., 1995). Het meest toxische en best gekende is het Seveso-dioxine, het 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine of kortweg 2,3,7,8-TCDD. De overige 16 worden omgerekend naar Toxicologische Equivalenten (TEQ) (zie verder).

Polychloorbifenylen (PCB's)

Polychloorbifenylen (PCB's) zijn antropogeen van oorsprong en komen dus van nature niet in de omgeving voor.

Het grootste deel van de polychloorbifenylen (PCB's) werd in gesloten toepassingen gebruikt bij de productie van diëlektrische fluida voor transformatoren, condensatoren en andere elektrische componenten (bv. spanningsregelaars, elektromagneten, schakelaars, stroomonderbrekers, gelijkrichters, fluorescentielicht ballasten ...).

PCB's werden eveneens gebruikt in hydraulische systemen en warmteoverdrachtsystemen en als koelvloeistof of smeermiddel.

Open toepassingen voor PCB's zijn gebruiksvormen waarin PCB's op niet controleerbare wijze in industriële en consumentenproducten verspreid worden. Voorbeelden hiervan zijn koolstofvrij kopieerpapier, inkt, verf, stopverf, kleefstof, afdichtingen, weekmakers, smeervloeistof, snijolie, bekleding van stookolietanks, olie voor vacuümpompen en compressoren, pesticidedragers, isolatie voor elektrische kabels. Deze toepassingen worden, samen met condensatoren die minder dan 1 liter PCB's bevatten, open toepassingen genoemd.

PCB's werden geproduceerd door chlorering van bifenyl. De commerciële productie startte rond 1929 en de totale hoeveelheid PCB's wereldwijd geproduceerd bedraagt ca. 1,5 miljoen ton. PCB's werden geproduceerd onder verschillende merknamen: Clophen (Bayer, Duitsland); Aroclor (Monsanto, USA); Askarel, Fenclor, Kanechlor, Santotherm, Phenoclor

Over de jaren was er een verschuiving naar minder sterk gechloroerde PCB's. In de meeste landen werd ondertussen de productie van PCB's verboden of stopgezet. In Vlaanderen gebeurde dit in 1986. Commercieel geproduceerde PCB-vloeistoffen worden in de loop van de tijd verontreinigd met polygechloroerde dibenzofuranen, waarvan sommige bijdragen tot een dioxine-achtige toxiciteit.

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's; Brominated Flame Retardants) zijn een heel diverse groep van chemische stoffen die van nature niet in de omgeving voorkomen. Ze worden gebruikt om de brandveiligheid van o.a. gebruiksvoorwerpen en gebouwen te verhogen. Deze producten worden tijdens het productieproces toegevoegd aan bv. kunststof voor gebruik in computers, televisietoestellen, textiel, isolatiemateriaal, tapijten, gordijnen, enz.

BFR's kunnen worden onderverdeeld in verschillende subgroepen op basis van hun chemische basisstructuur maar ook op basis van het aantal broomatomen dat in de molecule aanwezig is. Ook worden verschillende BFR's samen gebruikt in een zogenaamd 'technisch mengsel'. Al deze verschillende mengsels worden / werden voor verschillende toepassingen gebruikt. Zo bijvoorbeeld:

- PentaBDE (pentabroom difenylether) technische mengsels werd voornamelijk aangewend in polyurethaanschuimen vooral voor gebruik in bv. wagens en meubels.
- Het DecaBDE-mengsel (decabroom defenylether) wordt naast toepassingen in textiel vooral gebruikt in plastics (voornamelijk in HIPS (high-impact polystyreen; voornamelijk in elektronica en behuizing van tv's, computers, etc.), maar ook in polyethyleen (in elektronica en verpakkingsmateriaal), in polypropyleen (in elektronica, auto-industrie en constructiematerialen), in polybutyleen tereftalaat (in elektronica), in onverzadigde polyesters (in constructiematerialen en in de auto-industrie), in ethyleen vinyl acetaat (in schuimrubber) ...
- HBCD (hexabroomcyclododecaan) wordt vooral gebruikt in polystyreen (vnl. in constructiematerialen zoals isolatiepanelen) en in textiel en meubels.
- De toepassing van TBBP-A (tetrabroombisfenol-A) ligt vooral in epoxyharsen (als reactieve vlamvertrager) voor de productie van platen voor gedrukte bedrading ("chips" voor elektronica) en daarnaast ook voor ABS en als tussenproduct in de bereiding van andere BFR's.

Er is in Vlaanderen geen productie van BFR's, maar er is wel gebruik van gebromeerde vlamvertragers in bepaalde kunststoffen en textielartikelen.

Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's)

Geperfluoreerde organochemicaliën (of korter perfluorverbindingen) (PFOC's) komen van nature niet in de omgeving voor en zijn dus uitsluitend antropogeen van oorsprong. Deze organochemicaliën worden gebruikt in een eindeloze lijst van toepassingen: van oppervlaktebehandeling van tapijten, leder en textiel tot vlek- en waterafstotende producten voor de behandeling van papier (bijvoorbeeld Scotchguard). Gespecialiseerde toepassingen omvatten polymeren (zoals Teflon), vuurbestrijdingsschuimen, surfactanten voor de mijnbouw en oliewinning, onderdrukkers van zure nevel in de productie van metalen platen en elektrische etsbaden. Basische schoonmaakmiddelen, polijstmiddelen voor vloeren, schoonmaakmiddelen in de tandheelkunde, fotografische films, shampoos, insecticides, adhesieven (bijvoorbeeld Post-It briefjes), waterafstotend en vetvrij papier, en oppervlaktebehandeling van kookgerei (bijvoorbeeld Tefal) zijn de meest gangbare huishoudelijke toepassingen (Giesy en Kannan, 2001; Hekster et al., 2002).

Er bestaan drie productieprocessen waarbij gefluoreerde chemicaliën gevormd worden (Lehmier, 2005). De eerste twee, hieronder vernoemd, zijn echter de meest voorkomende:

- Electrochemische fluorinatie (vooral toegepast door 3M);
- Telomerisatie (toegepast door DuPont, Daikin, Clariant, Asahi Glass);

- Oligomerisatie (het chemisch proces waarbij oligomeren (moleculen bestaande uit slechts enkele monomeren) gevormd worden uitgaande van langere of kortere moleculen).

Verspreiding in het milieu

PAK's en dioxines

Dioxines en PAKs komen als gevolg van onvolledige verbrandingsprocessen, via de lucht in de natuur terecht.

Dioxines en PAK's zijn in rookgassen en in de lucht aanwezig in de gasfase en gebonden aan deeltjes. Vastgehecht aan fijn stof dat gemiddeld meer dan 60 uur in de atmosfeer blijft, vindt transport plaats over een afstand van gemiddeld 1 800 km.

Het transport van deze deeltjes over grote afstanden, gevolgd door afzetting en accumulatie via de voedselketen verklaart de aanwezigheid van deze stoffen op intercontinentale schaal, met als gevolg verontreiniging van bossen, bodems, rivieren en zeeën, met in het bijzonder de Noordzee.

Verwijdering van PAK's en dioxines uit de lucht gebeurt via natte en droge depositie en via fotochemische omzetting. In grond- en oppervlaktewater zijn praktisch geen PAK's of dioxines in meetbare hoeveelheden aanwezig. Door hun geringe wateroplosbaarheid slaan ze snel neer op deeltjes en in het slib. In de bodem zijn ze zeer weinig mobiel en bijna niet afbreekbaar.

Deeltjes met een doorsnede groter dan 3 µm zijn zwaarder en sedimenteren dicht bij de emissiebron. Deze deeltjes hebben een kortere levensduur en worden ook 'neervallend stof' genoemd. Dit neervallend stof resulteert in bodemverontreiniging in de woongebieden rondom bepaalde industriële vestigingen.

Het wegverkeer kan tot zowel regionale als lokale milieuproblemen leiden, voornamelijk op plaatsen met veel en druk verkeer.

De lange verblijftijd van de gevaarlijke stoffen in de milieuc compartimenten lucht, bodem en waterbodem speelt een dominerende rol bij de milieu-effecten en de evolutie ervan in de tijd. Een lange verblijftijd door de moeilijke afbreekbaarheid in natuurlijke omstandigheden impliceert een langere nawerking, een langere herstelperiode en een grotere kans voor chemische omzettingen en interacties met andere ecosystemen. Bioaccumulatie is één van de gevolgen hiervan. Een ander aspect vanuit beleidsstandpunt is het najagen ten aanzien van het tijdstip van emissiereductie, waardoor de positieve gevolgen van een (streng) beleid pas laat voor het milieu waarneembaar worden.

De mens neemt PAK's en dioxines hoofdzakelijk op vooral via de voeding, maar ook via inhalatie en heel minimaal via de huid. PAK's kunnen kankers doen ontstaan in het spijsverteringsstelsel en in de longen. Dioxines kunnen nadelige effecten veroorzaken op verschillende systemen van het lichaam (zie verder).

Via de consumptie van vooral dierlijke voedingsproducten zoals melk, vlees, vis en eieren nemen mensen dioxines en PAK's op. Dioxines en PAK's hopen zich op in het vetweefsel van de dieren en zijn moeilijk afbreekbaar. Ook tal van andere voedingsproducten die verontreinigd zijn door deeltjes waarop dioxines en PAK's zich hebben gehecht, geven aanleiding tot opname in het menselijk lichaam.

Vee krijgt de PAK- en dioxinevervuiling rechtstreeks binnen door planten die via de bodem worden vervuild. Ook diervoeder kan vervuild zijn met illegaal gemengde afvalolie zoals ten tijde van de dioxinecrisis.

Dioxines en PAK's hechten zich ook aan organische stoffen in het water. Via deze organische stoffen en het slib komt de vervuiling uiteindelijk ook in de rivieren, oceanen en finaal in vissen terecht.

Polychloorbifenylen (PCB's)

PCB's kunnen in het milieu terechtkomen door:

- emissie uit PCB-houdende toepassingen. Dit is veruit de voornaamste bron. Uit deze PCB-toepassingen kunnen PCB's verdampen of lekken. Dit gebeurt voornamelijk door onzorgvuldige, ongecontroleerde en foutieve toepassing en/of verwijdering van alle mogelijke gebruiksvoorwerpen of producten die PCB's bevatten: transformatoren, condensatoren, diverse elektrische componenten, koel- en smeervloeistoffen, inkt, diverse olieën, kleefstoffen, afdichtingen ...;
- emissie door de chemische industrie: elk chemisch proces waarbij koolstof, chloor en hoge temperatuur te pas komen kan ongewild PCB's genereren. Volgens EPA (1999) kunnen tot 200 chemische processen ongewild PCB's genereren o.m. de productie van gechloroerde solventen. Bovendien kunnen heel wat andere producten ongewild gegenereerde PCB's bevatten: landbouwchemicaliën, plastics, detergents. De hoeveelheid PCB's aldus vrijgesteld in het milieu is echter zeer beperkt;
- emissie door metallurgische processen;
- verbranding van materialen die PCB's bevatten en van afvalstoffen (huishoudelijk en industrieel). Hoewel sommige PCB's tijdens het verbrandingsproces afgebroken worden, worden andere PCB's juist gevormd. Bij de verbranding onder bepaalde voorwaarden van huishoudelijk afval is er een drastische toename van de toxische congenere 126 en 169 (Sakai, 1999);
- andere verbrandingsprocessen (o.a. verkeer en huishoudelijke stookinstallaties).

De dioxine-achtige PCB's komen veel minder voor in PCB-vloeistoffen, maar worden wel gevormd bij verbrandingsprocessen.

Omdat PCB's vetoplosbare verbindingen zijn, lossen ze niet goed op in water. PCB's komen vooral voor in de lucht (hetzij in de dampfase, hetzij vastgehecht aan stof), geadsorbeerd aan organische bestanddelen van bodemdeeltjes of opgehoopt in het vetweefsel van levende organismen. PCB's hechten zich ook aan organische stoffen in het water. Via deze organische stoffen en het slib komt de vervuiling uiteindelijk ook in de rivieren, oceanen en finaal in vissen terecht (Belpaire C. et al., 2011).

PCB's worden voornamelijk opgenomen via voedsel. Via de consumptie van vooral dierlijke voedingsproducten zoals melk, vlees, vis en eieren nemen mensen, naast dioxines en PAK's, dus ook PCB's op. PCB's hopen zich op in het vetweefsel van de dieren en zijn moeilijk afbreekbaar.

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)

Gebromeerde vlamvertragers kunnen in het milieu terechtkomen door ongecontroleerde, onzorgvuldige en foutieve toepassing en/of verwijdering van alle mogelijke gebruiksvoorwerpen die BFR's bevatten: computers, televisietoestellen, textiel, isolatiemateriaal, tapijten, gordijnen, polyurethaanschuimen uit wagens en meubels, sommige verpakkingsmaterialen, constructiematerialen, schuimrubbers ... Omdat gebromeerde vlamvertragers weinig vluchtig zijn, slaan ze neer in de omgeving (op planten, op zwevend stof, in rivierbodems, etc.). Uit deze media komen ze geleidelijk vrij, waarna ze worden opgenomen door mens en dier.

Het verwarmen en/of ongecontroleerd verbranden van gehalogeneerde producten, die PBB's, PBDE's of andere gebromeerde vlamvertragers bevatten, zou aanleiding kunnen geven tot de vorming van polygebromeerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen. Deze stoffen hebben gelijkaardige toxicologische effecten als gechloroerde dioxines (mogelijks kankerverwekkend,

effecten op groei, reproductie en ontwikkeling van het afweersysteem) (WHO, 1998; WHO, 2012).

De meeste BFR's die in het milieu terechtkomen breken moeilijk af en kunnen lange tijd in het milieu persisteren. Zij worden opgenomen door levende organismen en kunnen accumuleren in vetweefsel. Door deze opstapeling zijn de BFR-gehalten hoger in dieren bovenaan in de voedselketen (Covaci A. et al., 2006, 2009, 2010; Vanden Berghe M. et al., 2012, 2013, Roossens L. et al., 2010). De aanwezigheid van BFR's in het lichaam kan de gezondheid aantasten (Darnerud, 2003). Een duidelijk verband tussen BFR-concentraties en het optreden van gezondheidseffecten is moeilijk vast te stellen omdat niet alle BFR's even toxisch zijn en omdat gevolgen dikwijls optreden als gevolg van interacties tussen BFR's en andere chemische componenten (o.a. PCB's, dioxines, methyalkwik, pesticiden, ijzer en cadmium). Deze interacties kunnen zowel een versterkende als een afremmende invloed hebben op de optredende gezondheidseffecten.

Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's)

Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's) kunnen in het milieu terechtkomen door ongecontroleerde, onzorgvuldige en foutieve toepassing en/of verwijdering van alle mogelijke gebruiksvoorwerpen en produkten die PFOC's bevatten. Ook bij het chemisch productieproces kunnen deze materialen terechtkomen in de verschillende compartimenten van het milieu, zo ook in de atmosfeer.

Over de manier waarop de verspreiding en het lange-afstandstransport plaatsvindt bestaat nog onduidelijkheid. Gegevens omtrent de vervuilingsgraad van PFOC's in verschillende trofische niveaus tonen echter wel het vermogen aan tot bioaccumulatie en biomagnificatie waarbij de hoogste concentraties voorkomen in toppredatoren zoals adelaars en nertsen (Kannan et al., 2002a). Bovendien is het gedrag van deze chemicaliën in het milieu zeer verschillend van dat van de conventionele POPs: ze accumuleren in het bloed, lever en galblaas van het organisme (Renner, 2001; Martin et al., 2003; Hoff et al., 2005) eerder dan in lichaamsvet zoals aangetoond werd voor andere POPs zoals DDT en polychloorbifenylen (PCB's).

In vergelijking met de organochloorverbindingen is doorgaans minder informatie beschikbaar over het werkingsmechanisme, de verspreiding en de persistentie van PFOCs vooral wat mariene en estuariene milieus betreft (Kannan et al., 2005). De data die bestaan, richten zich hoofdzakelijk op Rodentia (ratten en muizen), apen en enkele zoetwaterspecies (Renner, 2001; Hu et al., 2002; 2003; Hoff et al., 2005).

Op het vlak van persistente organische pollutanten richtte het wetenschappelijk onderzoek zijn aandacht in eerste instantie op onder andere zware metalen, vluchtige organische stoffen, gechloreerde en gebromeerde organochemicaliën. Sinds het einde van de jaren negentig is de aandacht voor deze nieuwe verbindingen in het algemeen en voor perfluorooctaan sulfonzuur (PFOS), een eindmetaboliet van enkele geperfluoreerde verbindingen welke niet verder degradeerbaar is, in het bijzonder, echter sterk toegenomen: eerst enkel in de Verenigde Staten en Canada (Giesy en Kannan, 2001; Martin et al., 2004; Stock et al., 2004), maar langzaam aan komt ook het onderzoek binnen Europa in opmars (Hoff et al., 2003, 2004, 2005; Van de Vijver et al., 2005; Van de Vijver, 2006, 2008; Van Ael et al., 2011, 2012, 2013). Recent onderzoek heeft aangetoond dat deze nieuwe klasse van contaminanten zowel in aquatische als terrestrische milieus aanwezig is. De chemicaliën zijn wereldwijd detecteerbaar, zelfs in de meest afgelegen gebieden zoals Noord- en Zuidpool (Smithwick et al., 2005), en zijn afkomstig van een brede waaier industriële en huishoudelijke producten die "gevestigde waarden of producten" zijn in onze Westerse maatschappij.

Omschrijving van de structuur, eigenschappen en effecten

Chemische structuur

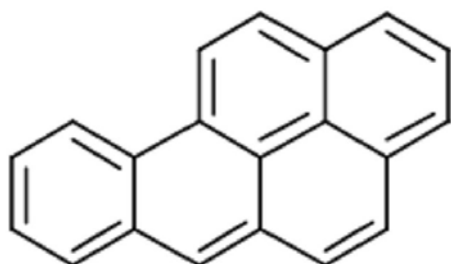
PAK's en dioxines

PAK's is een verzamelnaam voor wel 500 verbindingen die ontstaan bij de verbranding van alle koolwaterstoffen. Een aantal bekende PAK's zijn naftaleen, antraceen, fenantreen, fluoranteen, benzo(a)antraceen, dibenzo(a,h)antraceen, chryseen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3,cd)pyreen ...

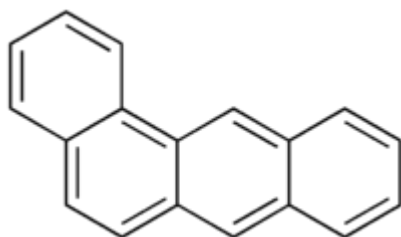
Daarnaast zijn er nog de nitro-PAK's die ontstaan door verdere chemische reactie van de PAK's. Vervolgens zijn er ook nog de nitrolactonen van fenantreen (cyclische esters met nitrosubstitutie) en andere polaire afgeleiden van PAK's. Zij zijn, samen met de nitro-PAK's, verantwoordelijk voor een heel aanzienlijk deel van het kankerverwekkend vermogen van verontreinigde lucht.

Onderstaand de chemische structuur van enkele PAK's:

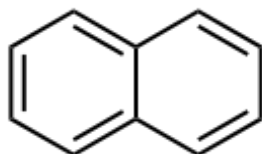
benzo(a)pyreen:



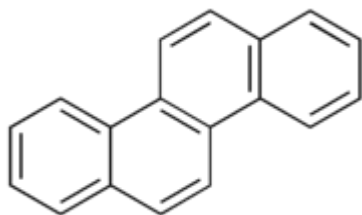
benzo(a)antraceen:



naftaleen:



chryseen:



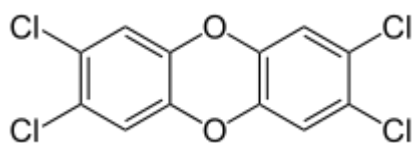
Een dioxine is een verbinding uit een groep van organische verbindingen, waaronder enkele zeer giftige, die kunnen ontstaan bij verbranding van materialen die chloor (gechloreerde koolwaterstoffen) bevatten. Dioxines zijn weinig oplosbaar in water, wel vetoplosbaar.

Onder de aanduiding *dioxines* in het spraakgebruik vallen ongeveer 210 dioxines en furanen. Hiervan zijn er 17 sterk giftig ('dirty 17').

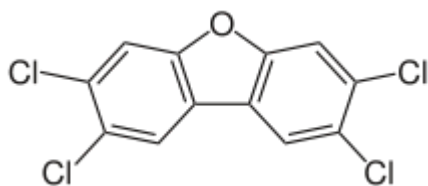
Dioxines zijn onder te verdelen in twee klassen: polygechloreerde dibenzo-*p*-dioxinen (PCDD) en polygechloreerde dibenzofuranen (PCDF).

De 17 dioxines die het meest giftig zijn, hebben een chlooratoom op de posities 2,3,7,8. Het giftigste dioxine is 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachloordibenzo-*p*-dioxine).

*Chemische structuur van 2,3,7,8 tetrachloordibenzo-*p*-dioxine:*

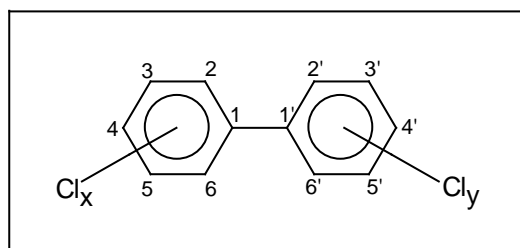


Chemische structuur van 2,3,7,8 tetrachloordibenzofuraan:



Polychloorbifenylen (PCB's)

Polychloorbifenylen (PCB's) bestaan uit een reeks verbindingen afgeleid van de bifenyilmolecule, waarin één of meer waterstofatomen door een chlooratoom zijn vervangen. Afhankelijk van de positie van de chlooratomen en hun aantal (1 tot 10) bestaan theoretisch 209 mogelijke PCB's (zgn. congenere) die in de IUPAC nomenclatuur elk een nummer (1-209) krijgen. De plaatsen 2, 2', 6 en 6' noemt men orthoplaatsen. De benzeenringen van non-orthogesubstitueerde PCB's en van mono-orthogesubstitueerde PCB's kunnen een planaire configuratie aannemen. Deze worden coplanaire congenere (Co-PCB's) genoemd; de benzeenringen van andere congenere kunnen geen coplanaire configuratie aannemen en worden niet-planaire congenere genoemd.

Chemische structuur van PCB's:

Binnen dezelfde chloreringsgraad (aantal Cl atomen, of % chloor) verschilt het aantal mogelijke isomeren sterk. PCB's met de dezelfde chloreringsgraad noemt men homologen.

Enkele belangrijke fysische eigenschappen van PCB's zijn: meestal vloeibaar bij kamertemperatuur; hoog kookpunt (275-450 °C); weinig vluchtig (dampspanning bij 25 °C tussen 10^{-11} en 10^{-6} atm); lage oplosbaarheid in waterige oplosmiddelen (Aroclor tussen 0,0027 en 0,59 mg/l); goed oplosbaar in niet-polaire organische oplosmiddelen (zeer hoge octanol/water verdelingscoëfficiënt), dus goed oplosbaar in vet; niet explosief; lage elektrische geleidbaarheid; zeer hoge thermische geleidbaarheid; zeer hoge thermische en chemische stabiliteit, niet corrosief; hoge diëlektrische constante.

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)

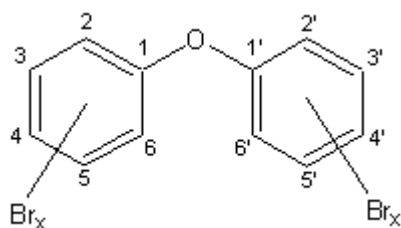
Er zijn vier hoofdtypen van BFR's te onderscheiden: polygebromeerde difenylethers (PBDE's), tetrabroombisfenol - A (TBBP-A) & derivaten, hexabroomcyclododecaan (HBCD; is een complex mengsel van verschillende enantiomeren) en de inmiddels niet meer geproduceerde polygebromeerde bifenylen (PBB's). Daarnaast zijn er nog vele andere gebromeerde vlamvertragers in omloop. De meest bekende van deze groep "nieuwe" gebromeerde vlamvertragers zijn decabroomdifenyl ethaan en 1,2-bis(tribroomfenoxy)ethaan.

PBDE's kenmerken zich door hun gelijkenissen met PCB's. PBDE's bestaan uit een reeks verbindingen afgeleid van een difenylethermolecule, waarin één of meer waterstofatomen door een broomatom zijn vervangen. Afhankelijk van de positie van de broomatomen en hun aantal (1 tot 10) bestaan theoretisch 209 mogelijke PBDE's (zgn. congenen) die in de IUPAC-nomenclatuur elk een nummer (1-209) krijgen. Binnen dezelfde bromeringsgraad (aantal Br atomen) verschilt het aantal mogelijke isomeren sterk. PBDE's met de dezelfde bromeringsgraad noemt men homologen.

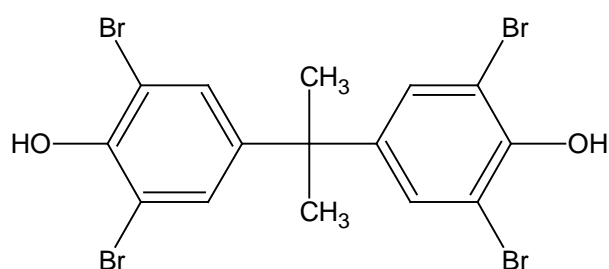
HBCD lijkt een eenvoudige molecule, maar is dit niet. Afhankelijk van de driedimensionale structuur kan HBCD voorkomen onder 16 verschillende vormen, nl. 6 enantiomerenparen en 4 mesovormen (Covaci et al., 2006a). Hiervan zijn α -, β -, en γ -HBCD de belangrijkste vormen omdat ze de hoofdbestanddelen zijn van het technisch HBCD mengsel dat wordt gebruikt in de vlamvertragerindustrie. Daarnaast bestaat elk enantiomerenpaar uit 2 optisch verschillende diastereoisomeren. Wat de relevantie en impact van deze verschillende vormen van HBCD is is momenteel nog niet duidelijk, maar aangenomen wordt dat de verschillende vormen een andere biobeschikbaarheid en mogelijk ook toxiciteit bezitten.

Chemische structuurformules van een aantal (groepen) gebromeerde vlamvertragers:

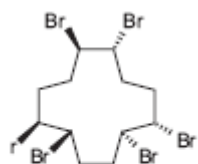
Structuur van PBDE's:



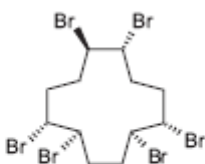
Structuur van TBBP-A:



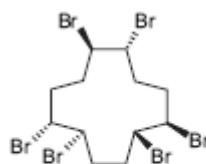
Structuur van 3 principale HBCD isomeren:



Alpha-HBCD

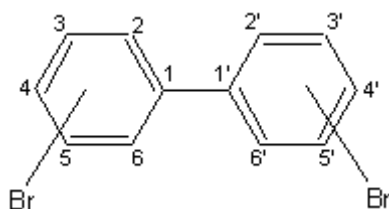


Beta-HBCD

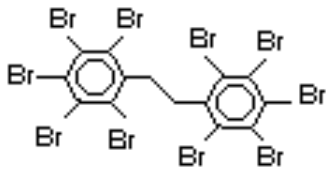


Gamma-HBCD

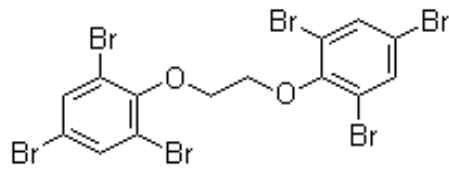
Structuur van PBB's:



Structuur van decabroomdifenyl ethaan:



Structuur van 1,2-bis(tribroomfenoxy)ethaan:



Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's)

Er bestaan twee grote groepen van geperfluoreerde verbindingen (Hekster et al., 2002). Enerzijds kent men de geperfluoreerde oppervlakte actieve stoffen (surfactanten), waartoe PFOS en PFOS-gerelateerde stoffen behoren (monomeren), en anderzijds heeft men gefluoreerde organische polymeren.

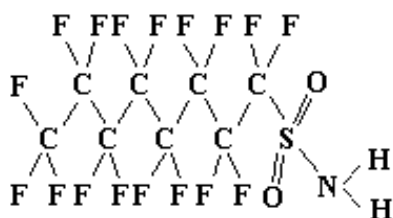
Chemische structuurformules van perfluorverbindingen:



PFOS (Perfluorooctane sulfonate)
 $C_8F_{17}SO_3^-$



PFHS (Perfluorohexane sulfonate)
 $C_6F_{13}SO_3^-$



PFOSA (Perfluorooctane sulfonylamide)
 $C_8F_{17}SO_2NH_2$



PFOA (Perfluorooctanoic acid)
 $C_8F_{15}COOH$

De monomeren bestaan uit een gefluoreerde koolstofketen (apolair deel) en een niet gefluoreerde 'kop' (polair deel) met een functionele groep zoals bijvoorbeeld een sulfongroep (PFOS) of carboxylgroep (perfluorooctaan carboxylzuur, PFOA). Het zijn stoffen waarbij alle waterstofatomen op de koolstofketen vervangen zijn door fluoratomen, hoewel de lengte van de koolstofketen kan verschillen. Hierdoor krijgt de substantie speciale fysische en chemische eigenschappen. PFOC's zijn chemisch inert, bestand tegen hoge temperaturen en hebben een lage oppervlaktenspanning. Door de hydrofobe staart (waterafstotend/vetoplosbaar) en de hydrofiële kop (wateroplosbaar) zijn deze stoffen zowel water- als olieafstotend en vinden wij ze terug in zeer veel industriële en huishoudelijke toepassingen.

Toxiciteit en gezondheidseffecten

PAK's en dioxines

De PAK's die via het voedsel binnenkomen, komen in het maag-darmkanaal terecht. Een deel van de PAK's wordt hier omgezet (metabolisme), een ander deel wordt opgenomen in lymfe en bloed, waarna een snelle verdere verspreiding naar de weefsels plaatsvindt. In deze weefsels vindt vervolgens omzetting of opeenhoping (vooral in vet- en klierweefsel) plaats. Veel PAK's zijn namelijk vetoplosbaar, en bevinden zich in levensmiddelen die vet bevatten, en die via het milieu of tijdens het productieproces verontreinigd raken.

De geïnhaleerde PAK's worden voor een groot deel in de voorste ademhalingsorganen (neus- en keelholte) biochemisch omgezet. De hoeveelheid PAK's die via deze weg ongewijzigd de verder liggende weefsels bereikt is hierdoor relatief gering. De ingeademde PAK's die niet meteen worden omgezet worden grotendeels snel afgevoerd naar het maag-darmkanaal. Een ander, klein deel wordt via het longepitheel in de bloedbaan opgenomen. Daarnaast wordt een beperkte hoeveelheid PAK's in de longen vastgehouden en omgezet.

PAK's worden in de verschillende organen en weefsels gemetaboliseerd tot een grote verscheidenheid aan verbindingen (primaire metabolisme). Omdat vrijwel alle weefsels over de hiertoe benodigde enzymen beschikken worden PAK's op vele plaatsen in het lichaam afgebroken. Het grootste deel van de PAK's wordt na het primaire metabolisme verder ontdaan van zijn giftigheid en uitgescheiden via de urine en ontlasting (secundair metabolisme).

De belangrijkste stap in het primaire metabolisme is de epoxidatie (inbouw van een zuurstofatoom waardoor epoxiden worden gevormd). Een klein gedeelte van de PAK's worden vervolgens nog verder geëpoxideerd tot diolepoxiden. De laatstgenoemde stoffen zijn zeer reactief. Ze zijn verantwoordelijk voor de toxiciteit van PAK's. De diolepoxiden kunnen namelijk verbindingen aangaan met DNA, hetgeen carcinogene effecten kan veroorzaken. Deze carcinogene werking zal meteen op de plaats van het metabolisme (en dus in vrijwel alle weefsels) kunnen optreden omdat de diolen zeer reactief zijn.

Naast de carcinogene werking kunnen verscheidene PAK's ook negatieve effecten als huid-, oog- en slijmvliesirritaties veroorzaken. Deze effecten treden pas op bij relatief hoge PAK-concentraties. Onderzoek heeft aangetoond dat de carcinogeniteit van PAK's afhankelijk is van de structuur van de stoffen waarin ze in het lichaam worden omgezet, de *metabolieten*. De carcinogeniteit van PAK's is recht evenredig aan de concentratie van de stof. Bij blootstelling aan verschillende PAK's wordt aangenomen dat de risico's van de combinatie van PAK gelijk is aan de som van de afzonderlijke risicofactoren.

Van alle PAK's is benzo(a)pyreen (B(a)P) de meest toxische. Daarom dat bij het analyseren van levensmiddelen en het bepalen van wettelijke grenzen B(a)P beschouwd werd als merkstof voor de hele groep van carcinogene PAK's, en de wettelijke normen betrekking hebben tot het BaP gehalte. Op 9 juni 2008 heeft het Wetenschappelijk Panel voor contaminanten in de voedselketen (CONTAM-panel) van de EFSA een advies over polycyclische aromatische koolwaterstoffen opgesteld. In dit advies concludeerde de EFSA dat benzo(a)pyreen geen geschikte merkstof is om polycyclische aromatische koolwaterstoffen in levensmiddelen op te sporen en dat een systeem met vier specifieke stoffen (PAK4) of acht specifieke stoffen (PAK8) de meest geschikte indicator voor PAK's in levensmiddelen zou zijn. In 2011 is daartoe de wetgeving in de Europese Unie veranderd en is de norm voor BaP als onderdeel van PAK4 (chryseen, benzo(a)pyreen, benz(a)antraceen en benzo(b)fluorantheen) in levensmiddelen vastgesteld via [(EU) 835/2011], en afhankelijk van de levensmiddel en de doelgroep (de norm is lager in levensmiddelen bedoeld voor babyvoeding) varieert het maximum toegestane gehalte tussen 1,0 en 10 ppb (oftewel µg/kg vers gewicht) voor het totaal aan PAK4. Waarbij B(a)P maximaal 2 ppb mag bedragen.

Nitro-PAK's komen een tiental keer minder vaak voor dan PAK's maar sommige nitro-PAK's zijn tot 100 keer giftiger dan PAK's. Dit betekent dat het globale risico van nitro-PAK's voor de

gezondheid van mens en dier is dus van *minstens* dezelfde orde als die van de PAK's, en verdient dus dezelfde aandacht.

Een groep van 17 stoffen ('dirty 17') blijkt representatief voor de toxiciteit van dioxines en bovendien voor de aanwezigheid van andere producten van onvolledige verbranding zoals chloorbenzenen, PCB's, e.a.. Het meest toxische en best gekende is het Seveso-dioxine, het 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine of kortweg 2,3,7,8-TCDD. De overige 16 worden omgerekend naar Toxicologische Equivalenten (TEQ) met behulp van Internationale Toxicologische Equivalentie-Factoren (I-TEF's) tussen 0,5 en 0,001. Sinds enige tijd wordt tevens gebruik gemaakt van WGO-TEF's met waarden gaande van 1 tot 0,0001. In deze reeks worden bijkomend 12 dioxine-achtige PCB's, 4 non-ortho en 8 mono-ortho, mee opgenomen. Dioxines zijn zeer persistent, weinig oplosbaar in water, wel oplosbaar in vetten en weinig vluchtig. Dioxines ontstaan uit de onvolledige verbranding van organisch materiaal in aanwezigheid van een chloorbron. Net als PAK's zijn ook dioxines in de lucht aanwezig in de gasfase en gebonden aan deeltjes.

Dioxines worden meestal in verband gebracht met PCB's, omdat deze stoffen vaak gelijktijdig worden aangetroffen in producten. Zogenaamde dioxine-achtige PCB's hebben soortgelijke effecten op de gezondheid (WHO, fact sheets nr 225 (2010) en 281 (2011)).

Dioxines en PCB's hebben kankerverwekkende eigenschappen doordat deze stoffen in staat zijn door te dringen tot de kern van de lichaamscellen. In de cellen kunnen deze stoffen de aanmaak van eiwitten en daarmee processen die met de celdeling te maken hebben, beïnvloeden. Het is mogelijk dat daardoor op de lange duur tumoren ontstaan. In kleinere hoeveelheden zijn bij dieren ook schadelijke gevolgen vastgesteld voor de vruchtbaarheid, weerstand en ontwikkeling. Bij mensen is een lager geboortegewicht van baby's een mogelijk gevolg.

In hoeverre deze stoffen schadelijk zijn, hangt af van de totale hoeveelheid die in het lichaam is opgeslagen. Blootstelling aan grote hoeveelheden dioxines en PCB's in één keer kan huidafwijkingen veroorzaken zoals chlooracne of pigmentvlekken, maar kan ook de lever beschadigen.

Via de ontlasting verlaat ongeveer een derde van de dioxinevervuiling het menselijk lichaam. De resterende hoeveelheid wordt in het vetweefsel opgeslagen en wordt, afhankelijk van de chemische samenstelling, binnen enkele maanden tot tientallen jaren door het lichaam afgebroken.

Polychloorbifenylen (PCB's)

PCB's die in het milieu terecht komen, breken moeilijk af en kunnen lange tijd in het milieu verblijven. Zij worden opgenomen door levende organismen en zullen accumuleren in het vetweefsel. Door deze opstapeling zijn de PCB-gehalten hoger in dieren bovenaan in de voedselketen. De aanwezigheid van PCB's in het lichaam kan de gezondheid aantasten. Een duidelijk verband tussen PCB-concentraties en het optreden van gezondheidseffecten is moeilijk vast te stellen omdat niet alle PCB-congeneren even toxisch zijn en omdat gevolgen dikwijls optreden als gevolg van interactie van PCB's met andere chemische componenten (o.a. dioxines, methykwik, pesticiden, ijzer en cadmium). Deze interacties kunnen zowel een versterkende als een afremmende invloed hebben op de optredende gezondheidseffecten. Voorbeelden van gezondheidseffecten voor de mens die verband houden met PCB's, zijn: lever- en nieraandoeningen, endocriene effecten, huid- en oogaandoeningen, verzwakking van het immuunsysteem, neurologische effecten, kanker en invloed op de voortplanting en ontwikkeling (ATSDR, 2000; WHO, fact sheets nr 225 (2010) en 281 (2011)).

Sommige PCB-congeneren zijn aanzienlijk toxischer dan andere. Om deze reden werd het concept TEQ (toxicologische equivalent) ingevoerd. Toxicologische equivalentie-factoren (TEF) drukken de relatieve toxiciteit van dioxineachtige verbindingen uit, relatief t.o.v. de referentieverbinding 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine (de meest toxische dioxine, TEF = 1) en zijn voorhanden (Ahlborg, 1994 en Van den Berg, 1998) voor non-ortho, mono-ortho en di-ortho gesubstitueerde PCB's. Van de 209 congenen hebben slechts 14 een TEF waarde

gekregen (IUPAC 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189, 170 en 180). Deze internationale TEF-waarden werden voor het eerst vastgelegd in 1994 en vervolgens door de WHO herzien in 1998 (Van den Berg, 1998). Na de herziening in 1998 bleven er nog slechts 12 congenen, met name 4 non-ortho- en 8 mono-ortho congenen, met een TEF-waarde over. Hoewel sommige andere, niet dioxineachtige PCB's ook toxisch zijn, worden deze niet verder beschouwd, omdat het toxiciteitsmechanisme anders werkt dan bij dioxines en aanverwante stoffen zodat de toxiciteit in deze gevallen niet met TEF-waarden kan aangegeven worden. De TEF's zijn meestal veel kleiner dan 1 (0,00001 tot 0,1), hetgeen betekent dat de corresponderende PCB's aanzienlijk minder toxisch zijn dan 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine. De congenen (IUPAC nr.) 126 en 169 zijn de meest toxische (TEF resp. 0,1 en 0,01).

In België worden 7 congenen als merker-PCB's beschouwd: 28, 52, 101, 118, 138, 153 en 180. Van de zeven merker PCB's is er slechts één (PCB nr. 118) waaraan een TEF-waarde uit 1998 is toegekend. De analyse van 7 merker-PCB's in plaats van de analyse van de PCB's met een TEF-waarde is hoofdzakelijk een financiële overweging. In het geval van voedsel waar de voornaamste bron wellicht uit commerciële PCB's bestaat, is meten van merker-PCB's enigszins aanvaardbaar; in het geval van andere bronnen (bv. verbrandingsprocessen) is een bepaling van deze merker-PCB's minder zinvol. Immers een mathematisch verband tussen de concentraties van merker-PCB's en de totale TEQ-waarde is niet gekend en mogelijk afhankelijk van allerlei factoren. Derhalve kunnen op basis van merkergegevens geen uitspraken gedaan worden met betrekking tot gezondheidseffecten. De concentraties van de merker-PCB's geven wel informatie over de aanwezigheid van niet-dioxine-achtige PCB's in de betreffende matrix.

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)

Bij opname door mens en dier worden gebromeerde vlamvertragers opgeslagen in het vetweefsel en kunnen ze interfereren met de normale fysicochemische processen. Alhoewel toxiciteitsstudies moeilijk zijn uit te voeren en daarom ook zeldzaam zijn, kan uit de beperkte gegevens die beschikbaar zijn besloten worden dat gebromeerde vlamvertragers potentieel hormoonverstorend werken (schildklier, geslachtshormonen), ze invloed uitoefenen op de leverfunctie en kunnen leiden tot neurologische afwijkingen (Darnerud, 2003).

Het verwarmen en/of ongecontroleerd verbranden van gehalogeneerde producten, die PBB's, PBDE's of andere gebromeerde vlamvertragers bevatten, zou aanleiding kunnen geven tot de vorming van polygebromeerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen. Deze stoffen hebben gelijkaardige toxicologische effecten als gechloreerde dioxines (mogelijks kankerverwekkend, effecten op groei, reproductie en ontwikkeling van het afweersysteem) (WHO, 1998).

Voorbeelden van gezondheidseffecten voor de mens die verband houden met BFR's, zijn: lever- en nieraandoeningen, endocriene verstoring, verzwakking van het immuunsysteem, neurologische afwijkingen, kanker en invloed op de voortplanting en ontwikkeling (Darnerud, 2003). Hiervoor dient opgemerkt dat de toxiciteit verschillend is voor de verschillende groepen van BFR's. Daarnaast is ook de bromeringsgraad van bv. de PBDE's van belang voor wat betreft de toxiciteit.

Gebromeerde vlamvertragers hebben een erg lipofiel (= vetminnende) karakter, ze worden dan ook in organismen opgeslagen in het vetweefsel/vetcompartiment. Verder zijn deze chemicaliën ook persistent, omdat er nagenoeg geen natuurlijke biologische mechanismen bestaan om ze af te breken. Hierdoor zal de hoeveelheid van het persistent product gedurende het ganse leven van het organisme toenemen (= bioaccumulatie). Daarenboven, gezien het lipofiele en persistente karakter, worden deze producten in de natuurlijke voedselketens doorgegeven van prooi naar predator (= biomagnificatie) (Covaci A. et al., 2009, 2010). Dit heeft tot gevolg dat er aanrijking plaatsvindt van de onderste vertegenwoordigers van een voedselketen (zoals bv. plankton, ongewervelden, insecten) naar de top-predatoren (zoals bv. roofvogels).

Een duidelijk verband tussen BFR-concentraties en het optreden van gezondheidseffecten is moeilijk vast te stellen omdat niet alle BFR's even toxisch zijn en omdat gevolgen dikwijls

optreden als gevolg van interacties tussen BFR's en andere chemische componenten (o.a. PCB's, dioxines, methykwik, pesticiden, ijzer en cadmium). Deze interacties kunnen zowel een versterkende als een afremmende invloed hebben op de optredende gezondheidseffecten (D'Hollander W. et al., 2009).

Geperfluoreerde organoverbindingen (PFOC's)

Betreffende de toxicologische effecten van PFOC's is er nog steeds nood aan relevante toxicologische informatie. Vooral voor de meer recente PFOC's bestaan er momenteel nog hiaten in de kennis omtrent de werkingsmechanismen, de toxico- en farmacokinetische karakteristieken en het lange-termijngedrag in het milieu. Verder onderzoek is nodig naar de organismale effecten van deze stoffen en dan vooral embryonale en foetale effecten en effecten op zuigelingen.

Geperfluoreerde (volledig gefluoreerde) organochemicaliën (PFOC'ss) werden totnogtoe veel minder bestudeerd. Enerzijds heeft dat te maken met het feit dat deze toxische stoffen door hun sterke oppervlakte-actieve eigenschappen moeilijker te meten zijn en dat de analysetechnieken minder lang beschikbaar zijn (Hansen et al., 2001), anderzijds hebben PFOC's een hoge biologische inertie en worden daarom vaak niet aanzien als mogelijke bedreiging voor de mens en het milieu.

Het onderzoek naar het voorkomen en de geassocieerde gezondheidseffecten van PFOS is nog in volle ontwikkeling. Het is dan ook van groot belang dat de stand van zaken omtrent de beschikbare toxicologische, epidemiologische en blootstellingskarakterisatie van deze componenten met terugkomende regelmaat wordt opgevolgd (D'Hollander W. et al., 2009; WHO, 2012).

Voor perfluorverbindingen is duidelijk aangetoond dat vooral het verband tussen de concentraties aan PFOS en PFOA in serum van moeders en de effecten op geboortegewicht, ponderal index en hoofdomtrek aandacht verdienen.

Referenties

- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2000) Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (Update), U.S. Department of Health & Human Services, Georgia, Atlanta, U.S.A.
- Belpaire C.; Geeraerts C.; Roosens L.; Neels H. & Covaci A. (2011) What can we learn from monitoring PCBs in the European eel? A Belgian experience *Environ. Int.* 37: 354-364.
- Covaci A., Voorspoels S. & de Boer J. (2006) Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples: a review, in: Voorspoels, S. (2006). Environmental distribution of brominated flame retardants in Belgium = Verspreiding van gebromeerde vlamvertragers in het Belgische milieu. pp. 55-76.
- Covaci A., Weijs L., Roosens L., Berger M.L., Neels H., Blust R. & Shaw S.D. (2009) Accumulation of hexabromocyclododecanes (HBCDS) and their metabolites in pup and adult harbour seals from the northwest Atlantic *Organohalogen Compounds* 71: 001486-001491.
- Covaci A., Weijs L., Berger M.L., Neels H. & Shaw S.D. (2010) MEO-PBDES, HO-PBDES and HO-PCBS in liver samples of harbor seals from the northwest Atlantic *Organohalogen Compounds* 72: 685-688.
- Darnerud P.O. (2003) Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International* 29: 841-853.
- De Fré R. & Wevers M. (1995) Stofdossier dioxines, Vito, Mol.
- D'Hollander W., Roosens L., Covaci A., Cornelis C., Smolders R., Van den Heuvel R., de Voogt P., Nobels I., Van Parys C., De Coen W. & Bervoets L. (2009) Gebromeerde brandvertragers en perfluorverbindingen in Vlaanderen: onderzoek naar verspreiding, humane opname, gehalten in humane weefsels en/of lichaamsvochten, en gezondheidseffecten als basis voor de selectie van geschikte milieu- en gezondheidsindicatoren (BFRISK). Studie in opdracht van LNE.
- EPA & Environment Canada (1999) PCB sources & regulations, Background report, Draft, <http://www.epa.gov/grtlakes/bns/pcb/steppcb.html>.
- Giesy J.P. & Kannan K. (2001) Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35 (7), 1339-1342.
- Hansen K.J., Clemen L.A., Ellefson M.E. & Johnson H.O. Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 766-770.
- Hekster F.M., de Voogt P., Pijnenburg A.M.C.M. & Laane R.W.P.M. Perfluoroalkylated substances. Aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043.
- Hoff P.T., Van de Vijver K.I., Van Dongen W., Esmans E.L., Blust R. & De Coen W. Perfluorooctane sulfonate in bib (*Trisopterus luscus*) and plaice (*Pleuronectes platessa*) from the Western Scheldt and the Belgian North Sea: distribution and biochemical effects. *Environ. Toxicol. Chem.* 2003, 22, 608-614.
- Hoff P.T., Scheirs J., Van de Vijver K., Van Dongen W., Esmans E.L., Blust R. & De Coen W.M. Biochemical effect evaluation of perfluorooctane sulfonate acid-polluted wood mice (*Apodemus sylvaticus*). *Environ. Health Persp.* 2004, 112 (6), 681-686.
- Hoff P.T., Van Campenhout K., Van de Vijver K.I., Covaci A., Bervoets L., Moens L., Huyskens G., Goemans G., Belpaire C., Blust R. & De Coen W. Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): relationships with biochemical and organismal effects. *Environmental Pollution* 2005, 137, 324-333.
- Hu W., Jones P.D., Upham B.L., Trosko J.E., Lau C. & Giesy J.P. Inhibition of gapjunctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney cells in vitro and Sprague-Dawley rats in vivo. *Toxicological Sciences* 2002, 68 (2), 429-436.
- Hu W., Jones P.D., De Coen W., King L., Fraker P., Newsted J. & Giesy J.P. Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 2003, 135, 77-88.
- Kannan K., Newsted J., Halbrook R.S. & Giesy J.P. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in mink and river otters from the United States. *Environ. Sci. Technol.* 2002a, 36, 2566-2571.
- Kannan K., Tao L. & Sinclair E. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 2005, 48 (4), 559-566.

Law R.J., Allchin C.R., de Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P., Morris S., Tronczynski J. & de Wit C.A. (2006) Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere*, 64, 187-208.

Lehmer H.-J. Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants – a review. *Chemosphere* 2005, 58, 1471-1496.

Martin J.W., Mabury S.A., Solomon K.R. & Muir D.C.G. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2003, 22 (1), 196-204.

Martin J.W., Smithwick M.M., Braune B.M., Hoekstra P.F., Muir D.C. & Mabury S.A. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 373-380.

Renner R. Growing concern over Perfluorinated Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 154A-160A.

Roosens L., Geeraerts C., Belpaire C., Van Pelt I., Neels H. & Covaci A. (2010). Spatial variations in the levels and isomeric patterns of PBDEs and HBCDs in the European eel in Flanders *Environ. Int.* 36(5): 415-423. [dx.doi.org/10.1016/j.envint.2010.03.001](https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.03.001).

Sakai S., Ukai T., Takatsuki H., Nakamura K., Kinoshita S. & Takasuga T. (1999) Substance flow analysis of coplanar PCBs released from waste incineration processes, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 1, 62-74.

Slooff W. en anderen (1989) Basisdocument PAK. Rapport 758474007. RIVM, Bilthoven.

Smithwick M., Mabury S.A., Solomon K.R., Sonne C., Martin J.W., Born E.W., Dietz R., Derocher A.E., Letcher R.J., Evans T.J., Gabrielsen G.W., Nagy J., Stirling I., Taylor M.K. & Muir D.C.G. Circumpolar Study of Perfluoroalkyl Contaminants in Polar Bears (*Ursus maritimus*). *Environ.Sci.Technol.* 2005, 39, 5517-5523.

Stock N.L., Lau, F.K., Ellis, D.A., Martin, J.W., Muir, D.C.G. & Mabury S. Polyfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 991-996.

Van Ael E., Covaci A., Blust R. & Bervoets L. (2011) Distribution and bioaccumulation of micropollutants in an estuarine ecosystem, in: Mees J. et al. (Ed.) (2011). VLIZ Young Scientists' Day, Brugge, Belgium 25 February 2011: book of abstracts. pp. 90.

Van Ael E., Covaci A., Blust R. & Bervoets L. (2012) Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation. *Environ. Int.* 48: 17-27. [dx.doi.org/10.1016/j.envint.2012.06.017](https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.06.017).

Van Ael E., Covaci A., Das K., Blust R. & Bervoets L. (2013) Biomagnification of persistent organic pollutants in food webs from the Scheldt Estuary (Belgium), in: Mees J. et al. (Ed.) (2013). Book of abstracts – VLIZ Young Scientists' Day. Brugge, Belgium, 15 February 2013. VLIZ Special Publication, 63: pp. 91.

Vanden Berghe M., Weijs L., Habran S., Das K., Bugli C., Rees J.-F., Pomeroy P.P., Covaci A. & Debier C. (2012) Selective transfer of persistent organic pollutants and their metabolites in grey seals during lactation *Environ. Int.* 46: 6-15. [dx.doi.org/10.1016/j.envint.2012.04.011](https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.04.011).

Vanden Berghe M., Weijs L., Habran S., Das K., Bugli C., Pillet S., Rees J.F., Pomeroy P., Covaci, A. & Debier C. (2013) Effects of polychlorobiphenyls, polybromodiphenylethers, organochlorine pesticides and their metabolites on vitamin A status in lactating grey seals *Environ. Res.* 120: 18-26. hdl.handle.net/10.1016/j.envres.2012.09.004.

Van de Vijver K., Hoff P., Das K., Drouguet O., Brasseur S.M.J.M., Reijnders P., Blust R. & De Coen W.M. (2005) New insights in distribution and accumulation patterns between various perfluorochemicals, in: Mees J. et al. (Ed.) (2005). VLIZ Young Scientists' Day, Brugge, Belgium 25 February 2005: book of abstracts. VLIZ Special Publication, 20: pp. 61

Van de Vijver K.I. (2006) General conclusions and perspectives for further research, in: Van de Vijver K.I. (2006). Blootstelling en effectevaluatie van perfluorverbindingen op mariene en estuariene organismen = Exposure and effect assessment of perfluorinated alkylated substances in marine and estuarine organisms. pp. 177-187.

Van de Vijver K.I. (2008) Blootstelling en effectevaluatie van perfluorverbindingen op mariene en estuariene organismen = Exposure and effect assessment of perfluorinated alkylated substances in marine and estuarine organisms, in: Mees J. et al. (Ed.) (2008). VLIZ Young Scientists' Day, Brugge, Belgium, 29 February 2008: book of abstracts. VLIZ Special Publication, 40: pp. 90-94.

WHO (1998) GEMS/Food regional diets, Regional per capita consumption of raw and semi-processed agricultural commodities, WHO/FSF/FOS/98.3, Geneva, Switzerland.

WHO/ICPS (1998) Environmental Health Criteria 205: Polybrominated Dibenzodioxins and dibenzofurans. World Health Organization, Geneva.

WHO, Fact sheet nr. 225 (2010); Fact sheet nr. 281 (2011).

WHO (2012) Possible developmental early effects of endocrine disrupters on child health, ISBN 978 92 4 150376 1.

Begrippen

Bio-accumulatie: opstapeling van lichaamsvreemde stoffen in plantaardige en dierlijke weefsels.

Biobeschikbaarheid: de fractie van een pollutant die door organismen kan worden opgenomen.

Biomagnificatie: verhoging van de concentratie aan chemische stoffen in organismen als gevolg van doorstroming doorheen de verschillende trofische niveaus van de voedselpiramide.

Biomonitoring: om blootstelling en effecten van toxische stoffen bij de bevolking in te schatten, wordt ondermeer biologische monitoring toegepast, waarbij de vaststelling van het geïntegreerde blootstellingsniveau berust op metingen van de inwendige dosis van een stof in bloed, urine of andere biologische media. Om de inwendige blootstelling te koppelen aan vroegtijdige omkeerbare effecten, kunnen bovendien biomerkers van effect gemeten worden.

Deposities: hoeveelheid van een stof of een groep van stoffen die uit de atmosfeer neerkomen in een gebied, uitgedrukt als een hoeveelheid per oppervlakte-eenheid en per tijdseenheid (bv. 10 kg SO₂/ha.j).

Dioxines: groep van 75 gechloroerde dibenzo(p)dioxines en 135 gechloroerde dibenzofuranen die worden gevormd bij de onvolledige verbranding van organisch materiaal in aanwezigheid van een chloorbron.

Dirty 17: som van de 17 toxische 2,3,7,8-chloorgesubstitueerde dibenzo(p)dioxines en dibenzofuranen. Deze som wordt uitgedrukt in TEQ (toxicologische equivalenten) waarbij elke individuele component een toxicologische equivalentiefactor (TEF) krijgt toegekend tussen 1 en 0,001.

Doelstelling: expliciete formulering van wat moet worden gerealiseerd binnen zekere termijnen.

Ecotoxicologisch: betreffende de toxische effecten op organismen of ecosystemen.

Emissiefactor: coëfficiënt die de activiteitsdata relateert aan een hoeveelheid van een chemisch product. Dit product is de bron van latere emissies. Emissiefactoren zijn dikwijls gebaseerd op een staal van berekende data, waarvan het gemiddelde wordt genomen om een representatieve emissiefactor te ontwikkelen. Deze geldt voor een gegeven activiteit onder een gekende set van operationele condities.

Grenswaarde: waarde die wettelijk niet overschreden mag worden. Een overschrijding van deze waarde moet aanleiding geven tot het treffen van maatregelen.

Lipofiel: in vet oplosbaar.

Mengmelk: mengsel van melk afkomstig van meerdere melkveebedrijven.

No Observed Effect Concentration (NOEC): de hoogste concentratie waarbij geen nadelige effecten worden waargenomen (toxicologie).

Persistent: niet of zeer moeilijk afbreekbaar.

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's): verzamelnaam van enkele honderden organische stoffen die verschillende benzeenringen als basisstructuur hebben. De meest bekende en tegelijk ook de meest toxische uit de reeks is benzo(a)pyreen.

Producten van onvolledige verbranding (POV's): chemische producten die ontstaan in een verbrandingsproces door zuurstoftekort en/of door een slechte procesvoering (bv. koolstofmonoxide, dioxines, PAK's).

Richtlijn (Europese): een besluit dat bindend is voor de lidstaten wat betreft een in de richtlijn uitgedrukt te bereiken resultaat. De lidstaten zijn vrij de vorm en middelen te bepalen nodig om aan de richtlijn te voldoen. Bij niet naleving kan de Commissie een procedure inzetten krachtens art. 226 (ex. art. 169).

Richtwaarde: beleidsmatig na te streven milieukwaliteitsdoelstelling met opgave van tijdstippen voor de realisatie. Richtwaarden bepalen het kwaliteitsniveau dat zoveel mogelijk moet worden bereikt of gehandhaafd. Van richtwaarden kan afgeweken worden omwille van gewichtige redenen.

Streefwaarde: milieukwaliteitsdoelstelling waarbij geen nadelige effecten te verwachten zijn.

Afkortingen

ABS: acrylonitril butadien styreen
B(a)P : benzo(a)pyreen
BFR's: gebromeerde vlamvertragers
BS: Belgisch Staatsblad
BSEF: Bromine Science and Environmental Forum
BVR: Besluit van de Vlaamse Regering
CONSUM: CONtaminant SURveillance systeM
ds: droge stof
EC: Europese Commissie
EF: emissiefactor
EGW: emissiegrenswaarde
EPDM: ethyleen propyleen diene monomeer
EPER: European Pollutant Emission Register
ERW: emissierichtwaarde
EVA: ethyleen vinylacetaat copolymeer
FAVV: Federaal Agentschap voor de Veiligheid van de Voedselketen
HBCD: hexabromocyclododecaan
HIPS: high impact polystyreen
IBW: Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer
IPPC: Integrated Pollution Prevention and Control
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
KB: Koninklijk Besluit
KRLW: Europese Kaderrichtlijn Water
MB: Ministerieel Besluit
OESO: Organisatie voor Economische Samenwerking en Ontwikkeling
OSPAR: The Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, Oslo en Parijs Commissies, 22 September 1992
OVAM: Openbare Vlaamse Afvalstoffenmaatschappij
PAK's: polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PBB's: polygebromeerde bifenylen
PBDE's: polygebromeerde difenylethers
PCB's: polychloorbiphenylen
PFOA: perfluoro-octaan carboxylzuur
PFOC's: geperfluoreerde organochemicaliën
PFOS: perfluoro-octaan sulfonzuur
POV's: producten van onvolledige verbranding
PP: polypropyleen
TBHP-A: tetrabromobisphenol-A
TCDD: tetrachlorodibenzo-p-dioxine
TEF: toxiciteits equivalentie factor
TEQ : toxicologisch equivalent
VMM: Vlaamse Milieumaatschappij

WHO: Wereld Gezondheidsorganisatie
µg/kg o.c.: µg per kg organische koolstof

[terug naar Inhoudsopgave](#)