

Nederlandse organisatie
voor toegepast
natuurwetenschappelijk
onderzoek

MBL

Medisch Biologisch
Laboratorium TNO
Afdeling bedrijfstoxicologie

gnalis J.C.

Postbus 45
2280 AA Rijswijk
Lange Kleiweg 139
Rijswijk

Telex 38034 pmtno nl
Telefoon 015 - 13 87 77

Inventarisatie naar voorkomen en gebruik van
en blootstelling aan paradichloorbenzeen in
Nederlandse bedrijven

W.J.A. Meuling
MBL 1987-21

Oktober 1987.

**Nederlands Instituut voor
Arbeidsomstandigheden NIA**
bibliotheek-documentatie-informatie
De Boelelaan 32, Amsterdam-Buitenveldert

stamb. nr. 2127
plaats 45-50
datum 31 JAN. 1990



SAMENVATTING

Het hier beschreven inventariserend onderzoek is een onderdeel van een gefaseerde aanpak zoals is voorgesteld bij de planning en uitvoering van zg. "Health Hazard Surveys" in de Nederlandse industrie. Doel van het in eerste fase uitgevoerde onderzoek is de Nederlandse situatie ten aanzien van het vóórkomen van, de toepassing van en de mate van beroepsmatige blootstelling aan paradichloorbenzeen in kaart te brengen. Op basis hiervan kan via weging van de verzamelde gegevens en aantallen potentiëel blootgestelden een uitspraak gedaan worden of, en zo ja in welke mate, gezondheidsrisico's aanwezig of te verwachten zijn en kunnen prioriteiten worden gesteld voor verder onderzoek.

Voor het onderzoek werd gebruik gemaakt van (inter)nationale literatuurgegevens, van statistisch materiaal en gegevens afkomstig van sleutelinformanten. De gegevens werden gewogen, waarna conclusies werden getrokken of voortgang van het onderzoek in een volgende fase gewenst is.

Uit het onderzoek is gebleken dat het gebruik van paradichloorbenzeen in Nederland zich voornamelijk beperkt tot de produktie van luchtverfrissingsmiddelen (toiletblokjes) en in mindere mate tot mottewerende middelen. De blootstelling aan de stof bleek, voor zover gerapporteerd, beneden de concept-advieswaarde van de Werkgroep van Deskundigen te liggen (150 mg/m^3 of 25 ppm). Het aantal personen dat potentiëel blootgesteld wordt ("population at risk") wordt geschat op minder dan 100 personen. Tot deze groep behoren geestelijk en/of lichamelijk gehandicapten die te werk gesteld zijn in Sociale Werkvoorzieningsplaatsen waar in een aantal gevallen de produktie en/of het verpakken van deze middelen plaats vindt. Uit het inventariserend onderzoek kan geconcludeerd worden dat een nader gericht onderzoek naar de blootstelling aan paradichloorbenzeen niet noodzakelijk is.

INHOUD

	pagina
1. INLEIDING	1
2. FYSISCHE EN CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN	3
2.1 Chemische benaming	3
2.2 Synoniemen	3
2.3 Registratienummer	3
2.4 Chemische formule	3
2.5 Fysische eigenschappen	3
2.6 Conversie factoren	3
3. TOXICOLOGISCHE GEGEVENS	4
3.1 Toxicokinetiek	4
3.2 Toxicodynamiek	4
3.3 Risicogroepen	5
4. GRENSWAARDEN	6
4.1 Arbeidshygiënische grenswaarden	6
4.2 Biologische grenswaarden	6
5. PRODUKTIE, TOEPASSINGSGEBIEDEN EN BLOOTGESTELDE POPULATIE	7
5.1 Productie, import en export	7
5.2 Toepassingsgebieden	8
5.3 Blootgestelde populatie	13
6. BLOOTSTELLINGSGEGEVENS	15
6.1 Omgevingsmetingen	15
6.2 Biologische monitoring	18
7. CONCLUSIES	21
8. LITERATUUR	23

1. INLEIDING

In opdracht van het Directoraat-Generaal van de Arbeid van het Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid worden door de afdeling Bedrijfstoxicologie van het Medisch Biologisch Laboratorium (MBL) TNO te Rijswijk "Health Hazard Surveys" uitgevoerd. In deze surveys wordt nagegaan in hoeverre in Nederland beroepsmatige blootstelling aan chemische stoffen een gezondheidsrisico met zich meebrengt en hoe dit eventuele risico kan worden beheerst.

In dit kader is onderzoek verricht in de loodverwerkende industrie en naar het werken met versterkte polyesters. Voor de uitvoering van Health Hazard Surveys in de eerstvolgende jaren werd besloten prioriteit toe te kennen aan de stoffen en groepen van stoffen genoemd in de kaderrichtlijn 80/1107/EEG*. Vanwege de gecompliceerdheid en de omvang van de problematiek en de beheersbaarheid van de surveys werd tot een gefaseerde aanpak besloten, te weten:

- een inventarisatiefase;
- een fase van nadere oriëntatie in geselecteerde bedrijfs-
groepen en naar bepaalde productieprocessen;
- een fase waarin (meet)methoden (verder) worden ontwikkeld;
- een fase waarin de survey wordt uitgevoerd;
- en tot slot de fase van rapportage en het opstellen van
richtlijnen en adviezen.

* In Kaderrichtlijn 80/1107/EEG worden de volgende stoffen genoemd:

arsenicum en verbindingen		acrylonitril
cadmium	"	benzeen
kwik	"	1,4-dichloorbenzeen
lood	"	tetrachloormethaan
nikkel	"	trichloormethaan

Dit rapport bevat een verslag van de inventarisatie (als bureau-studie verricht) van gezondheidseffecten en het gebruik van en blootstelling aan paradichloorbenzeen in Nederland.

Hierbij is gebruik gemaakt van (inter)nationale literatuur geselecteerd uit de volgende literatuurbestanden: CISDOC, MEDLARS, CHEMABS, HSELINE en BIOSIS. Daarnaast werd gebruik gemaakt van sleutelinformanten voor het verkrijgen van meer gerichte gegevens over gebruik en toepassingsgebieden van de stof en het aantal potentiëel blootgestelden. Waar mogelijk werden de gegevens aangevuld met statistisch materiaal merendeels afkomstig van het Centraal Bureau voor de Statistiek.

Het verslag is opgebouwd uit drie delen: een overzicht van de toxicologische gegevens van paradichloorbenzeen en te hanteren grenswaarden (Hoofdstukken 3 en 4), een inventarisatie van het gebruik van paradichloorbenzeen en een schatting van het aantal blootgestelden per toepassingsgebied (Hoofdstuk 5) met daarnaast een overzicht van de in de literatuur gevonden blootstellingsgegevens voor de desbetreffende toepassingsgebieden (Hoofdstuk 6). In Hoofdstuk 7 zijn aan de hand van de verzamelde gegevens conclusies getrokken inzake de volgende fasen van een survey.

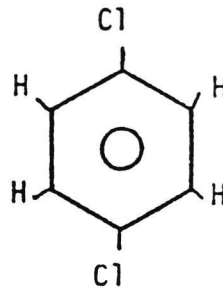
2. FYSISCHE EN CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN [1][2][3][4]

2.1 Chemische benaming : 1,4-dichlorobenzene (IUPAC)

2.2 Synoniemen : p-dichloorbenzeen
1,4-dichloorbenzeen

2.3 CAS-nummer : 106-46-7

2.4 Structuur formule :



2.5 Fysische eigenschappen

Aggregatietoestand
(20°C) : Vluchtige, monokliene kristallen

Chemische formule : $C_6H_4Cl_2$

Moleculaire massa : 147,01

Smeltpunt : 53,1 °C

Kookpunt (1 bar) : 174 °C

Relatieve dichtheid
van de damp (20°C,
1 bar, lucht = 1) : 5,07

Oplosbaarheid
(20°C, 1 bar) : 49 mg/l water. Oplosbaar in zwa-
velkoolstof, ether, chloroform,
benzeen en in vetten. Goed oplos-
baar in ethanol en aceton.

2.6 Conversie factoren

(25°C, 1 bar) : 1 ppm = 6 mg/m³
1 mg/m³ = 0,166 ppm

3. TOXICOLOGISCHE GEGEVENS

3.1 Toxicokinetiek [1][2][5]

Bij blootstelling aan paradichloorbenzeen is inhalatie de hoofdroute waardoor de stof het lichaam binnenkomt. Opname via de intacte huid is mogelijk, doch wordt alleen relevant geacht in individuele gevallen bij hoge blootstellingen. Paradichloorbenzeen wordt door het lichaam goed opgenomen, vooral in vetrijk weefsel. Hier zijn dan ook na blootstelling de hoogste concentraties van de stof terug te vinden. Onafhankelijk van de opnameroute wordt de geresorbeerde paradichloorbenzeen via hydroxylering in de lever voornamelijk gemetaboliseerd tot 2,5-dichloorfenol (ca. 80%) en 2,5-dichloorhydrochinon (ca. 6%). Beide metabolieten verlaten met de urine het lichaam waarbij 2,5-dichloorfenol voor ca. 50% als sulfaat en ca. 35% als glucuronide wordt uitgescheiden.

3.2 Toxicodynamiek [1][2][6]

Bij blootstelling aan 80 ppm (480 mg/m³) paradichloorbenzeen en hoger zijn oog- en neusirritaties bij de mens waargenomen. Bij contact van de intacte onbeschermdde huid met vast paradichloorbenzeen kan een zekere mate van irritatie hiervan het gevolg zijn. Alleen bij hoge blootstellingen aan damp van paradichloorbenzeen zijn bij dieren die herhaald waren blootgesteld effecten waargenomen. De voornaamste effecten waren nier- en leverbeschadigingen en lichte veranderingen in de longen. In gerapporteerd onderzoek (case studies) bij excessief hoog blootgestelde personen (concentraties niet gekwantificeerd) waren de voornaamste effecten, aemie, leverbeschadiging en depressie van het centraal zenuwstelsel.

Paradichloorbenzeen is in verschillende tests als niet mutagene

stof gekarakteriseerd. Uit dierexperimenteel onderzoek is een teratogeen effect van de stof niet gebleken. Geen gegevens zijn voorhanden om een uitspraak te doen over carcinogeniteit of teratogeniteit van paradichloorbenzeen voor de mens.

3.3 Risicogroepen

In de literatuur worden geen gegevens vermeld over groepen die vanwege een of andere reden een verhoogd risico lopen bij blootstelling aan paradichloorbenzeen [1].

4. GRENSWAARDEN

4.1 Arbeidshygiënische grenswaarden

In diverse landen zijn voor paradichloorbenzeen arbeidshygiënische grenswaarden opgesteld. In Nederland is de grenswaarde nog in behandeling derhalve wordt, als **voorlopige richtlijn**, de concept-advieswaarde gehanteerd zoals onlangs is voorgesteld door de Werkgroep van Deskundigen. Deze waarde bedraagt (150 mg/m^3 , 25 ppm) [1] en is afwijkend van de grenswaarde (450 mg/m^3 , 75 ppm) in een groot aantal Europese landen en in de Verenigde Staten.

4.2 Biologische grenswaarden

In de literatuur zijn weinig onderzoeken beschreven waarin relaties zijn onderzocht tussen blootstelling enerzijds en concentraties aan metabolieten in biologisch materiaal anderzijds (zie ook Hoofdstuk 6).

Er zijn geen biologische grenswaarden in de literatuur beschreven voor blootstelling aan paradichloorbenzeen.

5. PRODUKTIE, TOEPASSINGSGEBIEDEN EN BLOOTGESTELDE POPULATIE

5.1 Productie, import en export

Paradichloorbenzeen werd voor het eerst gesynthetiseerd in het midden van de vorige eeuw. In 1905 wordt melding gemaakt van een synthesemethode via directe chlorering van benzeen. Sindsdien is een aanvang gemaakt met de commerciële productie van de stof; in Engeland sinds 1909 en in Amerika sinds 1915. Paradichloorbenzeen wordt nog steeds geproduceerd door directe chlorering van benzeen in de vloeistoffase in aanwezigheid van een Friedel-Crafts katalysator waarvoor meestal ferrichloride wordt gebruikt. Zuivering en scheiding van de aldus gevormde gechloroerde benzenen vindt plaats door gefractioneerde destillatie [6].

Paradichloorbenzeen is commerciële verkrijgbaar in zeer zuivere vorm. Zuiverheden van 100% (geen verontreinigingen aantoonbaar) voor de kristallijne vorm en 99,9% in de vloeibare vorm zijn voorhanden en niet ongewoon voor het als "technisch" gekwalificeerd produkt. In West-Europa is paradichloorbenzeen verkrijgbaar met een minimale zuiverheid van 99% en maximaal 1% verontreiniging aan 1,2-dichloorbenzeen (orthodichloorbenzeen).

Productie van paradichloorbenzeen vindt in Nederland niet plaats [2][8]. Verhandeling van de stof en het gebruik als grondstof of als intermediair in bepaalde processen komt wel voor. Tabel 1 geeft een overzicht van de invoer- en uitvoer gegevens van de stof. Hieruit kan de beschikbare hoeveelheid op de Nederlandse markt worden afgeleid.

Tabel 1. Import- en exportgegevens in Nederland in tonnen per jaar voor de jaren 1982 - 1985 (CBS) [9]

Jaar	Import	Export	Import minus export (beschikbare hoeveelheid)
1982	369	30	339
1983	398	68	330
1984	554	53	501
1985	385	15	370

5.2 Toepassingsgebieden

Paradichloorbenzeen vindt voornamelijk toepassing als luchtverfrisser in o.a toiletten. Hiertoe wordt paradichloorbenzeen, vaak in combinatie met een parfum, verwerkt tot zogenaamde toiletblokjes. Verder vindt toepassing van de stof plaats als mottenverdrijvend middel o.a in de vorm van balletjes. Wanneer het als zodanig wordt gebruikt, wordt voor een optimale werking een concentratie van 160 g/m^3 in de ruimte aanbevolen. Naast deze toepassingen wordt paradichloorbenzeen ook gebruikt als intermediair bij de bereiding van kleurstoffen, insecticiden, farmaceutische producten en andere chemicaliën [2][6][10]. Via paradichloorbenzeen wordt 2,5-dichlooraniline gesynthetiseerd, wat een belangrijke grondstof is voor de bereiding van diverse kleurstoffen.

Paradichloorbenzeen wordt recentelijk, in toenemende mate, toegepast bij de produktie van polyfenyleensulfide harsen (handelsnaam: Ryton) [6]. Deze kunstharsen worden vanwege hun resistentie tegen hoge temperatuur, voornamelijk toegepast in de elektrische en elektronische industrie.

Paradichloorbenzeen vindt in mindere mate nog toepassing als warmteoverdrachtvloeistof en als smeermiddel bij extreem hoge drukken [1].

In tabel 2 wordt het gebruik van paradichloorbenzeen weergegeven in procenten per toepassingsgebied en gerangschikt volgens de Standaard Bedrijfsindeling (SBI) [11].

Met behulp van gegevens verkregen via het projekt Emissieregistratie 1974-1983 [12] waarbij, aan de hand van metingen, balansen zijn opgesteld voor een groot scala aan stoffen bij het merendeel van de Nederlandse bedrijven, is het in principe mogelijk de toepassingen van de stof te verifiëren. Door het ontbreken van gegevens is dit niet mogelijk gebleken.

Tabel 2. Gebruik van paradichloorbenzeen per toepassingsgebied

Toepassing	SBI-code	USA[10]	Japan[10]	Nederland[2]
Zeep, was en reinigingsmiddel. (luchtverfrisser)	29.71	55%	} 94%	} >>90%
Chem. bestrijdings- middel.fabr. (mottewerend middel)	29.81	35%		
Overige toepassing:		10%	6%	<<10%
		100%	100%	100%

5.2.1 Kunstharsproduktie

De produktie van polyfenyleensulfide hars, merknaam Ryton, is voorbehouden aan de Amerikaanse producent Phillips Petroleum Chemicals. Volgens informatie ingewonnen bij de Nederlandse Federatie voor Kunststoffen (NFK) [13] wordt in Nederland geen polyfenyleenhars geproduceerd door hierbij aangesloten producenten.

5.2.2 Kleurstoffenproduktie

Gebleken is dat voor de bereiding van kleurstoffen géén paradichloorbenzeen in Nederland (meer) wordt gebruikt. De grondstoffen worden volgens opgave rechtstreeks geïmporteerd waarna slechts door menging en formulatie de gewenste kleurstof wordt samengesteld en wordt vervolgens verhandeld. De grondstoffen bevatten volgens opgave geen paradichloorbenzeen.

5.2.3 Farmaceutische industrie

Uit informatie verkregen via de overkoepelende organisatie voor de farmaceutische industrie (NEFARMA) [14] is gebleken dat er in Nederland geen farmaceutische produkten worden bereid waarbij paradichloorbenzeen als grondstof of als intermediair betrokken is.

5.2.4 Insecticideproduktie

Er zijn in Nederland twee vergunningen afgegeven voor de toelating van produkten vallend onder de Bestrijdingsmiddelenwet waarvan paradichloorbenzeen een van de ingrediënten is. Deze produkten vinden toepassing als honden- en kattenwerend middel en zijn verkrijgbaar in vloeibare vorm als een oplossing van paradichloorbenzeen in etherische olie en als aerosol (15% paradichloorbenzeen in 13% etherische olie). De produktie van deze stoffen is gelokaliseerd in één bedrijf. Uit telefonisch verkregen informatie is gebleken dat paradichloorbenzeen niet als grondstof of als intermediair gebruikt wordt bij de produktie van bestrijdingsmiddelen door de andere bestrijdingsmiddelenfabrikanten.

Mottewerende middelen (motteballen e.d.) zijn produkten die in principe worden aangemerkt als bestrijdingsmiddel en als zodanig vallen onder de Bestrijdingsmiddelenwet [15]. Echter, deze produkten zijn voor de Nederlandse markt "ambtshalve toegelaten" [15] [16]. Mede door het vertrouwelijk karakter van de beschikbare ge-

gevens kon door VROM (DGMH) geen informatie verstrekt worden over het aantal bedrijven dat mottewerende middelen fabriceert, evenmin kon inzicht verkregen worden in de hoeveelheden gebruikte grondstof of de hoeveelheden gereed produkt op jaarbasis.

Via andere kanalen is gebleken dat de produktie van motteballen in Nederland voornamelijk verzorgd wordt door één bedrijf. Het geproduceerde produkt bevat 100% paradichloorbenzeen. De produktie vindt plaats in een Sociale Werkvoorzieningsplaats.

5.2.5 Luchtverfrisser bereiding

Uit telefonische informatie verkregen van verschillende producenten van luchtverfrissingsmiddelen is gebleken dat paradichloorbenzeen hierbij als een van de grondstoffen wordt gebruikt. Er zijn middelen met een verschillend percentage aan paradichloorbenzeen op de markt. Zo zijn er de zogenaamde "rim"-verfrissers, toiletblokjes die circa 20% paradichloorbenzeen bevatten en over de rand van de toiletpot worden gehangen. Daarnaast zijn er blokjes die aan de wand in het toilet worden gehangen en volgens opgave 100% paradichloorbenzeen bevatten. Een derde verschijningsvorm is het z.g. urinoir-blokje dat naast paradichloorbenzeen nog circa 2% Chlooramine T (Halamide) bevat. Een van de grootste producenten deelde mede naar schatting meer dan 10 miljoen "rim"-blokjes per jaar te produceren. Bij een gehalte van 20% paradichloorbenzeen per blokje van circa 60 gram komt dit neer op een verbruik van meer dan 120 ton aan grondstof op jaarbasis. Ook werd aangekondigd dat er zeer binnenkort een nieuw produkt op de markt verschijnt waar geen paradichloorbenzeen meer in zou voorkomen. Wanneer dit produkt aanslaat zou de produktie van het "oude" type worden gestopt.

5.3 Blootgestelde populatie

Het aantal bedrijven vallend onder de zeep-, was-, reinigingsmid-
delen-, parfumerie- en cosmetica-industrie, waartoe de produktie
van luchtverfrissers behoort, en het aantal personen werkzaam in
deze branche staat vermeld in tabel 3.

Tabel 3. Overzicht van het aantal bedrijven en het aantal
werknemers voor de jaren 1981 - 1983 (CBS 1985) [17].

	SBI-code	1981	1982	1983
Aantal bedrijven	29.71	41	39	38
Aantal werknemers		4819	4793	4383

Het aantal bedrijven dat bij de Vereniging van Nederlandse
Chemische Industrie (VNCI) [18] is aangesloten en luchtverfrissen-
de middelen produceert bedraagt een tiental. Verder zij opgemerkt
dat niet alle luchtverfrissende middelen paradichloorbenzeen
bevatten. Het zijn voornamelijk de toiletblokjes die deze stof
bevatten. Uit informatie ingewonnen bij de verschillende bedrijven
is gebleken dat een viertal producenten van toiletblokjes op de
Nederlandse markt opereert. Het totale personeelsbestand wordt
geraamd op 1500 personen waarvan slechts een fractie als poten-
tiel blootgestelden valt te duiden.

Volgens opgave van de fabrikanten worden in een aantal gevallen de
toiletblokjes gedeeltelijk geproduceerd en/of verpakt door werk-
nemers in zogenaamde Sociale Werkvoorzieningsplaatsen. In het
algemeen zijn dit werknemers die vanwege een geestelijke of licha-

melijke handicap niet in de "normale" werkgelegenheden tewerkgesteld kunnen worden. Het aantal werkplaatsen dat tot deze categorie gerekend moet worden bedraagt volgens het Nationaal Overlegorgaan Sociale Werkvoorziening (NSOW) 150 vestigingen met een totaal aantal van 80.000 werknemers [19]. Geen informatie was beschikbaar over het aantal vestigingen waar zulke produkten worden vervaardigd en/of worden verpakt. Door middel van een telefonische enquête uitgevoerd bij deze vestigingen werd een beeld verkregen van het aantal bedrijven waar deze handelingen worden verricht en van het aantal blootgestelden. Gebleken is dat in een tweetal vestigingen zowel de produktie als het verpakken van luchtverfrissingsmiddelen plaats vindt, waarnaast één ook nog motteballen produceert. Het aantal personen dat hierbij betrokken is bedraagt een dertigtal. Deze 'population at risk' heeft een relatief groot medicijngebruik. Volgens opgave zouden deze werkzaamheden al verschillende jaren worden uitgevoerd. Het verloop in deze groepen zou niet erg groot zijn. In de literatuur zijn geen gegevens vermeld over interacties met medicijnen.

In een drietal werkplaatsen wordt incidenteel alleen het verpakken van toiletblokjes uitgevoerd. Het betreft hier het her-verpakken van gereede produkten tot kleinere verpakkingseenheden, waarbij contact met het produkt praktisch is uitgesloten. Het aantal betrokken personen wordt geschat op circa twintig.

6. BLOOTSTELLINGSGEGEVENS

6.1 Omgevingsmetingen

Er is weinig internationaal onderzoek beschreven naar blootstelling aan paradichloorbenzeen in de werksituatie. Slechts enkele meetgegevens, zij het niet van recente datum, zijn voorhanden.

In onderstaande tabel staan de resultaten weergegeven van omgevingsmetingen gerapporteerd in de open literatuur.

Tabel 5. Resultaten van omgevingsmetingen van paradichloorbenzeen

Werkzaamheden	Concentratie paradichloorbenzeen	Referentie
Productie mono/dichloorbenzeen	tot 4350 mg/m ³	EPA 1980 [20]
Bij centrifugeren/ scheppen	42 - 288 mg/m ³	ibid.
Vermalen/verpakken	108 - 204 mg/m ³	ibid.
Productie van chloorbenzenen	144 - 204 mg/m ³	EPA 1980 [21]
Productie van motteballen	54 - 150 mg/m ³	ibid.
Productie van paradichloorbenzeen	(niet gespecificeerd)* 72 - 3300 mg/m ³	ibid.
Productie van monochloorbenzeen	32 - 52 mg/m ³	Albrecht [22]

* niet gespecificeerde metingen van dichloorbenzeen uit 1940.

Pagnotto en Walkley hebben in 1965 [23] een van de weinige onderzoeken gepubliceerd waarbij gegevens beschikbaar zijn van zowel omgevingsmetingen bij de produktie van de stof als bij de verwerking van de stof tot een eindprodukt. In dit onderzoek zijn ook urinemetingen uitgevoerd bij de werknemers. De resultaten van de omgevingsmetingen staan vermeld in tabel 6.

Tabel 6. Resultaat van omgevingsmetingen bij de bereiding en de verwerking van paradichloorbenzeen [23].

Werkzaamheden	Paradichloorbenzeen (ppm)	
	Gemiddelde	Spreiding
Produktie van paradichloorbenzeen:		
Wassen van het reactieprodukt	34	7 - 48
Centrifugeren/scheppen	33	10 - 49
Vermalen/verkruijelen	24	8 - 46
Verwerking tot huishoudprodukt:		
Storten van de grondstof in persmachine	9	7 - 10
Vermalen/verkruijelen van het ruwe paradichloorbenzeen	25	18 - 34
Verpakken van de geperste blokken	11	8 - 12
Verwerking van gekristalliseerd paradichloorbenzeen	11	8 - 18

Voor de Nederlandse situatie zijn geen gegevens over blootstelling in de open literatuur beschreven. Wel bleek uit informatie verkregen via o.a. Bedrijfsgezondheidsdiensten dat er in beperkte mate omgevingsmetingen zijn uitgevoerd. Zo blijken metingen verricht te zijn bij een bedrijf (A) waar toiletblokjes worden vervaardigd en in cellofaan worden verpakt. De produktiewijze in het bedrijf is als volgt. De grondstof wordt in vaste vorm aangeleverd in vaten (99% paradichloorbenzeen). Hieruit wordt een bepaalde hoeveelheid in een gesloten mengvat tezamen met o.a. een parfum gemengd. Het mengvat is voorzien van afzuiging. Volgens opgave bevat het geroerde mengsel ca. 20% aan paradichloorbenzeen. Het geroerde mengsel wordt in een persmachine tot blokjes geperst die door de werknemers handmatig worden voorzien van cellofaan en in doosjes verpakt. De ruimte waar het verpakken plaats vindt is voorzien van afzuiging. De gemiddelde blootstellingsniveaus gemeten als 4 uren tijdgewogen gemiddelde concentratie via 'personal air sampling' (PAS) met behulp van diffusiebadges bevonden zich volgens opgave rond 10 ppm (= 60 mg/m³). Het verbruik aan paradichloorbenzeen door dit bedrijf wordt geschat op 1 - 10 ton op jaarbasis [24]. Een andere bron vermeldt [25] dat in een aangesloten bedrijf (B) soortgelijke handelingen worden verricht. Ook hier wordt de grondstof in vaste vorm aangevoerd in vaten. De grondstof wordt vermalen en afhankelijk van het produkt, gemengd met een andere stof in een open vat. De ruimte is voorzien van afzuiging. Het geroerde mengsel wordt in een persmachine tot blokjes geperst, die in een andere afdeling handmatig worden verpakt. In dit bedrijf vindt ook produktie van motteballen plaats, die geheel uit paradichloorbenzeen bestaan. Na vermalen van de grondstof wordt deze in een persmachine tot (motte)ballen geperst. PAS-waarden gemeten bij 2 personen - o.a. bij de produktie van motteballen - bedroegen gemiddeld 110 mg/m³ (= 18 ppm), spreiding 84 - 137 mg/m³ (= 14 - 23 ppm). De gemiddelde omgevingsconcentratie in de werkruimte bedroeg

44 mg/m³ (= 7 ppm), spreiding 32 - 86 mg/m³ (= 5 - 14 ppm). De hoogst gemeten concentratie werd gevonden bij de bereiding van motteballen [25]. Volgens opgave van het bedrijf wordt 150 ton paradichloorbenzeen op jaarbasis verbruikt.

Een derde bron [26] vermeldt dat in een bedrijf (C) identieke handelingen worden verricht als in bedrijf B. De resultaten van omgevingsmetingen uitgevoerd in dit bedrijf werden niet beschikbaar gesteld evenmin als een opgave van de verbruikshoeveelheden.

6.2 Biologische monitoring

Pagnotto en Walkley [23] hebben in hun onderzoek urinemonsters onderzocht. Deze urinemonsters werden aan het eind van de werkdag verzameld en het gehalte aan paradichloorfenol werd bepaald. De urinewaarden werden gecorrigeerd voor verdunning op basis van een soortelijk massa van 1,024. Dit onderzoek is het enige gerapporteerde onderzoek waarbij het verband tussen biologische monitoring en omgevingsmetingen werd onderzocht. Tabel 7 geeft een overzicht van de urinemetingen [23].

Tabel 7. Paradichloorfenolgehalten in urine verzameld aan het eind van de blootstelling [23].

Werkzaamheden	2,5-Dichloorfenol in urine *	
	gemiddelde	spreiding
Produktie van paradichloorbenzeen:		
Wassen van het reactieprodukt	91	64 - 141
Centrifugeren/scheppen	103	54 - 233
Vermalen/verkrumelen	75	35 - 165
Verwerking tot huishoudprodukt:		
Storten van de grondstof in persmachine	20	20
Verpulveren van het ruwe paradichloorbenzeen	70	53 - 87
Verpakken van de geperste blokken	30	20 - 38
Verwerking van gekristalliseerd paradichloorbenzeen	14	10 - 17

* Alle urinewaarden zijn gecorrigeerd voor een soortelijk massa van 1,024

Door deze auteurs werd het verband tussen de gemiddelde luchtmetingen en de urinewaarden onderzocht. Er bleek een goede correlatie te bestaan tussen de luchtmetingen en het gehalte aan paradichloorfenol gevonden in de einde-werk urine-monsters.

Van de werknemers van het eerder genoemde bedrijf A werden urine-monsters verzameld en geanalyseerd. Het gehalte aan paradichloorfenol in deze monsters bedroeg gemiddeld 31 mg/l, spreiding 23 - 54 mg/l. Met behulp van de gegevens van Pagnotto en Walkley kon geschat worden dat de gemiddelde blootstelling aan paradichloorbenzeen ca. 11 ppm (= 66 mg/m³) bedroeg, spreiding 8 - 20 ppm (= 48 - 120 mg/m³). Dit was in overeenstemming met de opgegeven gemiddelde personal air sampling waarden gemeten bij de werknemers van ca. 10 ppm (= 60 mg/m³), met geringe individuele verschillen [24].

In bedrijf B werden in een periode van drie jaar verschillende malen urine-monsters van de werknemers geanalyseerd. Het gemiddelde gehalte aan paradichloorfenol in de verzamelde urinemonsters (n = 66) over deze periode bedroeg 1,5 mg/l, spreiding 0,1 - 8 mg/l [25]. Een schatting van het gemiddelde blootstellingsniveau in deze periode bedroeg op basis van bovengenoemd verband ca. 2 ppm (= 12 mg/m³), spreiding 1 - 5 ppm (= 6 - 30 mg/m³). In bedrijf C werden geen urinemonsters geanalyseerd.

7. CONCLUSIES

Uit de verzamelde statistische gegevens is gebleken dat de hoeveelheid paradichloorbenzeen in Nederland de afgelopen jaren nagenoeg stabiel is gebleven. Er werd aangegeven dat het gebruik van paradichloorbenzeen op een afzienbare termijn een drastische vermindering kan ondergaan door o.a. vervanging van deze stof in toiletblokjes.

Verder is gebleken dat de stof in Nederland voornamelijk toepassing vindt als luchtverfrisser in de vorm van toiletblokjes en in mindere mate als mottewerend middel o.a. in de vorm van motteballen. Paradichloorbenzeen vindt op zeer kleine schaal nog toepassing als honden- en kattenwerend middel. Andere in de literatuur genoemde toepassingen komen in Nederland niet voor.

Uit de omgevingsmetingen (PAS en ruimtemetingen) uitgevoerd bij de bereiding van toiletblokjes en motteballen is gebleken dat de blootstelling de huidige norm niet overschrijdt, wat in overeenstemming is met literatuurgegevens. De beperkte hoeveelheid gegevens, verkregen door middel van biologische monitoring, zijn hiermee in overeenstemming.

De "population at risk" kon aan de hand van de informatie geschat worden op niet meer dan 100 personen. Deze populatie is voor een groot deel werkzaam in Sociale Werkvoorzieningsplaatsen. Hiertoe behoren geestelijk en lichamelijk gehandicapten. Het medicijngebruik van deze populatie is, relatief gezien, groot. Er zijn echter geen literatuurgegevens bekend over interacties tussen medicijnen en opgenomen paradichloorbenzeen.

De gegevens zijn samengevat in tabel 8. Als eindconclusie kan worden gesteld dat, gezien de blootstellingsgegevens, het aantal bedrijven en de omvang van de "population at risk" in combinatie met de toxicologische gegevens van paradichloorbenzeen, onder de huidige omstandigheden geen nader onderzoek noodzakelijk wordt geacht.

Tabel 8. Samenvatting van het aantal bedrijven, het aantal blootgestelden en de blootstellingsgegevens per toepassingsgebied.

Toepassing	SBI-code	Aantal bedrijven	'Population at risk'	Blootstelling* (spreiding)
Toiletblokjes	29.71	5	} 70**	6- 86 mg/m ³
Motteballen	29.71	1		84-137 mg/m ³
Werend middel	29.81	1	<10	??
		-----	-----	
		7	<100	

* Concept-advieswaarde = 150 mg/m³ [1], huidige 'MAC-waarde' = 450 mg/m³ [7]

**Deze populatie bevat circa 50 personen uit de Sociale Werkvoorziening.

8. LITERATUUR

- [1] **WGD.** 'Rapport inzake grenswaarde voor paradichloorbenzeen'
Openbaar conceptrapport van de Werkgroep van Deskun-
digen. September 1987.
- [2] **VROM.** 'Review of literature data on 1,4-dichlorobenzene'
Concept 1985.
Ministerie van Volkshuishouding, Ruimtelijke Ordening
en Milieubeheer.
- [3] **EPA.** 'Health Assessment Document for Chlorinated Benzenes'
Final Report. EPA/600/8-84/015F.
Environmental Protection Agency. Januari 1985.
- [4] **Kirk-Othmer.** 'Encyclopedia of Chemical Technology.' Third Edi-
tion volume 5. 501 - 521.
J.Wiley & Sons Publications. New-York. 1978.
- [5] **Baselt, R.C.** 'Biological Monitoring Methods for Industrial
Chemicals' Paradichlorobenzene. 109 - 111.
Biomedical Publications 1980.
- [6] **IARC.** 'IARC monographs on ortho- and para-dichlorobenzene.'
Volume 7. International Agency for Research on Cancer.
Lyon 1974.
World Health Organization.
- [7] **MAC-Lijst.** 'De Nationale MAC-lijst 1986' P-145.
Directoraat-Generaal van de Arbeid van het Ministerie
van Sociale Zaken en Werkgelegenheid. Voorburg. 1986.

- [8] **CIS.** 'Directory of World Chemical Producers 1985 - 1986'.
Chemical Information Services Ltd. Oceanside N.Y 11572.
U.S.A.
- [9] **CBS.** 'Maandstatistiek van de buitenlandse handel per goederensoort.' December 1982, 1983, 1984 en 1985.
Centraal Bureau voor de Statistiek.
- [10] **IARC.** 'IARC monographs on ortho- and para-dichlorobenzene.'
Volume 29. International Agency for Research on Cancer.
Lyon 1982.
World Health Organization.
- [11] **SBI.** 'Standaard-Bedrijfsindeling 1974.' Afdeling Informatieverzorging Directoraat-Generaal van de Arbeid. Voorburg.
1980.
- [12] **VROM-ER.** 'Projekt Emissieregistratie 1974 - 1983.'
Ministerie van Volkshuishouding, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.'
- [13] **NFK.** 'Wie maakt welke kunststoffen.' Brochure van de NFK.
Nederlandse Federatie voor Kunststoffen'. Woerden.
- [14] **NEFARMA.** 'Persoonlijke mededeling'.
Nederlandse Associatie van de Farmaceutische Industrie.'
Utrecht.
- [15] **BB.** 'Persoonlijke mededeling'.
Bureau Bestrijdingsmiddelen. Wageningen
- [16] **Reijnders, L.** 'Pas op voor motteballen.' Natuur en Milieu.
1983 juni/juli, 23.

- [17] **CBS.** 'Produktiestatistiek Zeep-, was-, reinigingsmiddelen-, parfumerie- en cosmetica-industrie.' 1985.
Centraal Bureau voor de Statistiek.
- [18] **VNCI.** 'Handboek voor de Nederlandse Chemische Industrie'.
1987.
Vereniging voor de Nederlandse Chemische Industrie.
Leidschendam.
- [19] **NSOW.** 'Ledenbestand'. 1987.
Nationaal Overlegorgaan Sociale Werkvoorziening.' Den
Haag.
- [20] **EPA.** 'Ambient Water Quality Criteria for Dichlorobenzenes.'
EPA-440/5-80-039.
Environmental Protection Agency. Washington DC. 1980.
- [21] **EPA.** 'TSCA Chemical Assessment Series. Assessment of Testing
Needs: Chlorinated Benzenes. Support Document for
Proposed Health Effects Test Rule.' Section 4
EPA-560/11-80-014.
Environmental Protection Agency. Washington DC. 1980.
- [22] **Albrecht, W.N.** 'Health Hazard Evaluation Report, PPG
Industries.' HE 80-082-773.
National Institute for Occupational Safety and Health.
- [23] **Pagnotto, L.P and Walkley, J.E.** 'Urinary Dichlorophenol as an
Index of Para-Dichlorobenzene Exposure.'
Amer. Ind. Hyg. J. 1965, 26, 137 - 142.
- [24] **Van Doorn, R.** Arbeidshygiënist. 'Persoonlijke mededeling'.

[25] **Moria, F.** Bedrijfsarts. 'Persoonlijke mededeling'.

[26] **Bednar, M.** Bedrijfsarts. 'Persoonlijke mededeling'.