

**RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE  
BILTHOVEN**

Rapport nr. 710401003

**BASISDOCUMENT CHLOORFENOLEN**

W. Slooff, H.J. Bremmer, J.A. Janus  
en A.J.C.M. Matthijsen (eds.)

Augustus 1990

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat-  
Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen en Risicobeheersing.

Verzendlijst Basisdocument Chloorfenolen

- 1 Directoraat-Generaal voor Milieubeheer - Directie Stoffen en Risicobeheersing
- 2 Directeur-Generaal voor Milieubeheer
- 3 Plv. Directeur-Generaal voor Milieubeheer
- 4 Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 5 Plv. Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 6 Hoofddirecteur Gezondheidszorg
- 7 Hoofddirecteur Gezondheidsbescherming
- 8 Dr. J.H. Dewaide, Directeur Drinkwater, Water, Bodem (DGM)
- 9 Drs. C.J. van Kuijen, Directeur Stoffen en Risicobeheersing (DGM)
- 10 Mr. G.J.R. Wolters, Directeur Lucht (DGM)
- 11- 20 Dr. J.A. van Zorge (DGM)
- 21 Ir. J.W. Corver (DGM)
- 22- 26 Ing. R. Faasen (DBW/RIZA)
- 27 Dr. K.R. Krijgsheld (DGM)
- 28- 32 Drs. L.H.H. van Vliet (L&V)
- 33 Drs. C.H.T. Vijverberg (DGM)
- 34 Ing. A.P.P. Donders (BMRO)
- 35 H. Huls (Bayer Nederland BV)
- 36 Dr. C. Brenninkmeijer (Hendrix' Voeders BV)
- 37 Ir. W. Broer (Duphar BV)
- 38 Dr.Drs. J. Kuyper (Shell Nederland BV)
- 39 C.G. van der Lee (Akzo NV)
- 40 F. Peeters (Luxan)
- 41 Drs. J.J. Schat (BBM)
- 42 J.J. Smink (Vereniging van Nederlandse Papier- en Kartonfabrikanten)
- 43 H.W.F. Trompetter (Flexchemie)
- 44 Dr. S. Troost (Akzo Zout Chemie Nederland BV)
- 45 Mr. A.M. de Voogd (Bayer Nederland BV)
- 46- 50 Dr. W.J. Bontinck (ECETOC)
- 51 Dr. P.C. Noordam (DGA)
- 52 Ing. C.J. Prins (CBS)
- 53 Drs. L.J. Schuddeboom (HIL)
- 54 Depôt van Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 55 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
- 56 Dr.Ir. C. van de Akker
- 57 Ir. A.H.M. Bresser
- 58 Ir. N.D. van Egmond
- 59 Drs. C.A. van der Heijden
- 60 Dr. H.A. van 't Klooster
- 61 Drs. A.G.A.C. Knaap
- 62 Dr. P.G.N. Kramers
- 63 Prof. Dr. R. Kroes
- 64 Dr. H.A.M. de Kruijf
- 65 Ir. F. Langeweg
- 66 Dr. D. Onderdelinden
- 67 Prof. Dr. B. Sangster
- 68 Drs. R. Reiling (LAE/CIMI)
- 69- 73 Bureau Project Begeleiding
- 74 Bibliotheek ACT
- 75 Bibliotheek CML
- 76 Bibliotheek EMD
- 77 Bibliotheek LAC
- 78 Bibliotheek LAE

- 79 Bibliotheek LBG
- 80 Bibliotheek LCM
- 81 Bibliotheek LLO
- 82- 83 Bibliotheek RIVM
- 83-100 Reserve-exemplaren t.b.v. DGM
- 101-123 Auteurs
  - 124 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 125-150 Bureau Rapportenbeheer

Titel	Basisdocument chloorfenolen
Trefwoorden	Basisdocument, chloorfenolen, pentachloorfenol, bodem-, water- en luchtkwaliteit, normen, meetmethoden, meetstrategieën, bronnen, emissies, productie, verspreiding, omzetting, concentraties in het milieu, humane toxiciteit, ecotoxiciteit, bestrijdingstechnieken en -kosten, bedrijfs-economische gevolgen, risico-analyse
Samenvatting	Dit rapport bevat een systematisch overzicht en een kritische evaluatie van de belangrijkste gegevens over de prioritaire stofgroep chloorfenolen ten behoeve van het effectgericht milieubeleid
Datum publicatie	Augustus 1990
Opdrachtgever	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directie Stoffen en Risico-beheersing (VROM/SR)
Programmacoördinator	Dr. A.G.J. Sedee
Projectcoördinator	Dr. J.A. van Zorge
Begeleidingscommissie	Dr. J.A. van Zorge (vz.), Ir. J.W. Corver, Dr. K.R. Krijgsheld, Drs. C.H.T. Vijverberg, Ing. R. Faasen (DBW/RIZA) en Drs. L.H.H. van Vliet (L&V)
Uitvoerende organisatie	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) met medewerking van het Koninklijk Ingenieurs en Architectenbureau Haskoning en het Instituut voor Milieuvraagstukken (IvM)
Programmалеider	Dr. W. Slooff (RIVM/BPB)
Deelprojectleiders	Ing. H.J. Bremmer, Drs. J.A. Janus en Drs. A.J.C.M. Matthijsen
Auteurs	Dr. W. Slooff, Dr. P. van Beelen, Ir. R. van den Berg, H.J.Th. Bloemen, Ing. H.J. Bremmer, Drs. J.H. Canton, Drs. H.C. Eerens, Ir. J. Hrubec, H. Janssens, Drs. J.A. Janus, Drs. A.G.A.C. Knaap, Dr. F.A.A.M. de Leeuw, Ir. A.M.A. van der Linden, Dr. Ir. J.P.G. Loch, Dr. H. van Loveren, Drs. A.J.C.M. Matthijsen, Dr. Ir. W.J.G.M. Peijnenburg, Dr. A.H. Piersma, Dr. J. Struijs, Dr. R.D.F.M. Taalman, Drs. R.M.C. Theelen, Ir. J.F.M. Versteegh (allen RIVM), Ir. J.C. Jumelet, Ir. J.M.A. van der Velde, Drs. J.J. Verburgh (allen Haskoning) en Drs. K.F. van der Woerd (IvM)
Toetsingscommissie	Ir. F. Langeweg (vz.), Drs. C.A. van der Heijden (plv. vz.), Ir. A.H.M. Bresser, Ir. W. Cramer, Dr. H.A. van 't Klooster, Drs. A.G.A.C. Knaap, Dr. P.G.N. Kramers, Dr. H.A.M. de Kruijf, Dr. D. Onderdelinden

INHOUD

INHOUD	V
SAMENVATTING	VIII
INLEIDING	1
1. <u>Stofeigenschappen en bestaande normen</u>	3
1.1. Stofeigenschappen	3
1.1.1. Naamgeving, molecuulstructuur en registratienummers	3
1.1.2. Fysisch-chemische basisgegevens	4
1.2. Normen en richtwaarden	4
1.2.1. Bodem en grondwater	4
1.2.2. Oppervlaktewater en waterbodem	5
1.2.3. Lucht	7
1.2.4. Voeding en drinkwater	8
1.2.5. Overig	9
2. <u>Productie, toepassingen, bronnen en emissies</u>	10
2.1. Productie en toepassingen	10
2.1.1. Productie	10
2.1.2. Toepassingen	11
2.2. Bronnen en emissies	12
2.2.1. Champignonteelt	13
2.2.2. Houtverduurzaming	14
2.2.3. Lijm- en kleefmiddelenindustrie	17
2.2.4. Textiel	17
2.2.5. Kunstvezelindustrie	18
2.2.6. Lederindustrie	20
2.2.7. Papier- en kartonindustrie	21
2.2.8. Bestrijdingsmiddelen	21
2.2.9. Diffuse bronnen	21
2.2.10. Vorming en afbraak	22
2.2.11. Grensoverschrijdende emissies	24
2.2.12. Stedelijk afval	25
2.2.13. Zuiveringsslib	26
2.3. Samenvatting en conclusies	27
3. <u>Verspreiding en omzetting</u>	29
3.1. Speciatie	29
3.2. Gedrag in de bodem	32
3.2.1. Verspreiding	32
3.2.2. Omzetting	35
3.3. Gedrag in oppervlaktewater	38
3.3.1. Verspreiding	38
3.3.2. Omzetting	39
3.4. Gedrag in lucht	44
3.4.1. Depositie	44
3.4.2. Omzetting	46
3.5. Gedrag in biota	48
3.6. Samenvatting en conclusies	49
4. <u>Concentraties, fluxen en blootstellingsniveaus</u>	51
4.1. Meetmethoden	51
4.1.1. Grond en sediment	54
4.1.2. Oppervlaktewater en grondwater	55
4.1.3. Lucht	55
4.2. Achtergrondconcentraties	55
4.3. Voorkomen in bodem en grondwater	56
4.3.1. Voorkomen in de bodem	56
4.3.2. Voorkomen in het grondwater	56

4.4.	Voorkomen in oppervlaktewater en waterbodem	57
4.4.1.	Rijkswateren	57
4.4.2.	Niet-Rijkswateren	60
4.4.3.	Waterbodem	61
4.5.	Voorkomen in lucht	63
4.6.	Voorkomen in voeding en drinkwater	65
4.6.1.	Voeding	65
4.6.2.	Drinkwater	66
4.7.	Fluxen in het milieu	67
4.8.	Blootstellingsniveaus	69
4.9.	Samenvatting en conclusies	70
5.	<u>Effecten</u>	72
5.1.	Humane toxiciteit (zie bijgevoegde appendix)	72
5.1.1.	Chemobiokinetiek en metabolisme	72
5.1.2.	Acute en subacute toxiciteit	75
5.1.3.	Reproductietoxiciteit	77
5.1.4.	Semichronische en chronische toxiciteit	78
5.1.5.	Genotoxiciteit	85
5.2.	Ecotoxiciteit - Aquatische organismen	86
5.2.1.	Accumulatie	86
5.2.2.	Toxiciteit	87
5.3.	Ecotoxiciteit - Terrestrische organismen	90
5.3.1.	Accumulatie	90
5.3.2.	Toxiciteit	92
5.4.	Toxiciteit voor landbouwhuisdieren	93
5.4.1.	Chemobiokinetiek en metabolisme	93
5.4.2.	Toxiciteit	94
5.5.	Toxicologische advieswaarden	96
5.5.1.	Mensen	96
5.5.2.	Aquatisch milieu	101
5.5.3.	Terrestrisch milieu	103
6.	<u>Emissiebeperkende maatregelen</u>	108
6.1.	Toepassing van chloorfenolen	108
6.1.1.	Champignonteelt	108
6.1.2.	Houtverduurzaming	108
6.1.3.	Lijm- en kleefmiddelenindustrie	110
6.1.4.	Textielveredelingsindustrie	110
6.1.5.	Kunstvezelindustrie	111
6.1.6.	Leerindustrie	112
6.1.7.	Bestrijdingsmiddelenindustrie	112
6.1.8.	Diffuse bronnen	112
6.1.9.	Stedelijk afval	113
6.1.10.	Zuiveringsslib	113
6.2.	Bedrijfseconomische gevolgen	114
6.2.1.	Textielveredeling	114
6.3.	Samenvatting en conclusies	117
7.	<u>Evaluatie</u>	119
7.1.	Overschrijding van de huidige normen en richtwaarden	119
7.1.1.	Bodem en grondwater	119
7.1.2.	Oppervlaktewater en waterbodem	119
7.1.3.	Lucht	120
7.2.	Risico's en risicogroepen	120
7.2.1.	Risico's voor de mens	120
7.2.2.	Risico's voor ecosystemen	122
7.3.	Milieukwaliteitsdoelstellingen	123
7.3.1.	Bodem	123
7.3.2.	Water	124

7.3.3. Lucht	125
7.4. Meetstrategieën	125
7.5. Haalbaarheid van milieukwaliteitseisen	126
7.6. Conclusies en aanbevelingen	126
8. <u>Referenties</u>	128
Bijlage I : Definities inzake effectgerichte normstelling	145
Bijlage II: De toxicologische benadering	147

**SAMENVATTING**

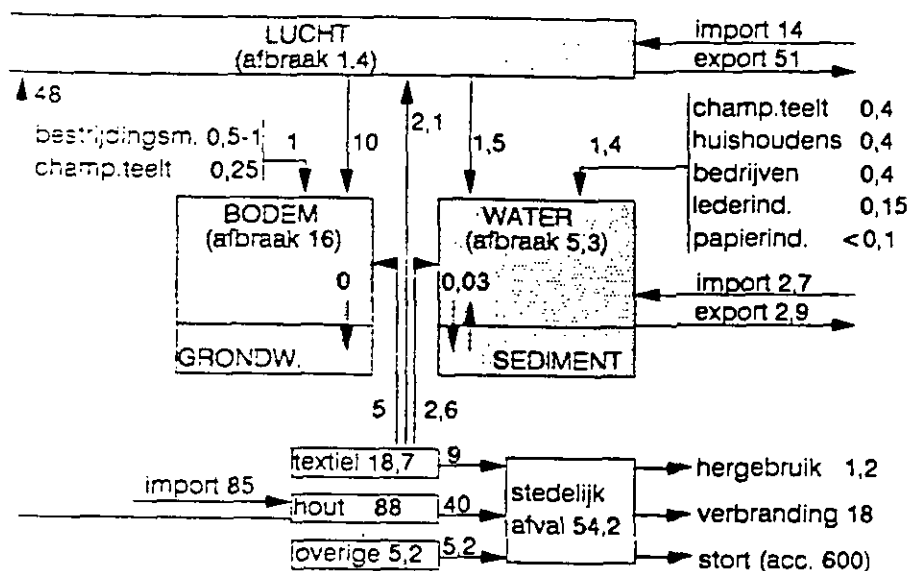
Dit document omvat gegevens over chloorfenolen inzake de bronnen en verspreiding, de risico's op basis van vergelijking van blootstellingsniveaus en schadelijke concentraties, de technische mogelijkheden deze risico's te reduceren en, voor zover van belang, de bedrijfseconomische gevolgen van eventueel te nemen maatregelen. Gesubstitueerde chloorfenolen zijn buiten beschouwing gelaten.

De chloorfenolen vormen een groep van in totaal 19 organische verbindingen. Deze verbindingen worden gekenmerkt door een basisstructuur die bestaat uit een benzeen-ring waaraan een hydroxyl-groep en één tot maximaal vijf chlooratomen zijn gekoppeld. Chloorfenolen worden in hoofdzaak door de mens (direct of indirect) in het milieu gebracht. In Nederland zijn er normen en richtwaarden voor bodem en grondwater, en voor oppervlaktewater en waterbodem.

Dioxinen worden ondermeer gevormd uit en bij de produktie van chloorfenolen; dit aspect wordt niet in dit basisdocument behandeld maar komt in het nog op te stellen basisdocument Dioxinen aan de orde.

Industriële produktie van chloorfenolen vindt in Nederland niet plaats. De belasting van het milieu met chloorfenolen is over het algemeen de laatste jaren afgenomen. Deze afname is het directe gevolg van een sterke reductie van de toepassingen van chloorfenolen in Nederland in het afgelopen decennium. Gezien de huidige emissies is uitsluitend pentachloorfenol (PCP) van belang. De belangrijkste emissie van PCP vindt plaats naar de lucht (48 ton per jaar), vnl. als gevolg van verdamping uit hout dat in het verleden met PCP is verduurzaamd (35 ton) en door import van hout en houtprodukten die met PCP zijn behandeld (13 ton). Mede hierdoor vormt de depositie een belangrijke bijdrage aan de totale de belasting van bodem en oppervlaktewater (ca. 11,5 ton op een totaal van 14 ton) ten opzichte van andere bronnen. Een overzicht van de stromen en de accumulatie van PCP in het milieu is gegeven in figuur A.





*Figuur A Schematisch overzicht van de emissies van pentachloorfenol in Nederland, de bijdragen vanuit het buitenland, en de stromen en reservoirs in het Nederlandse milieu (in tonnen, jaarbasis 1987)*

Chloorfenolen worden in het milieu in het algemeen redelijk goed afgebroken. De halfwaardetijd varieert afhankelijk van de matrix, milieu-omstandigheid en mate van chlorering van tientallen uren tot tientallen dagen.

Gegevens over het voorkomen van de chloorfenolen in het milieu zijn niet compleet. Er bestaat een redelijk overzicht van de gehalten in grondwater en in oppervlaktewater van de Rijkswateren, maar die in regionale wateren en van waterbodems zijn gedateerd en beperkt. Gegevens over de gehalten in landbodem zijn fragmentarisch en ontbreken veelal voor gebieden waar een verhoogd gehalte verwacht kan worden. Concentratieniveaus in de buitenlucht zijn onbekend. Nader onderzoek is noodzakelijk om vast te stellen of, en zo ja in hoeverre, de huidige normen en richtwaarden worden overschreden. Op basis van de beschikbare gegevens kan wel worden geconcludeerd dat de concentraties in het water van de Rijkswateren en in grond van natuurterreinen, alsook in grondwater afkomstig van oeverinfiltratiewater, veelal aan de normen voldoen.

Toxicologische gegevens zijn niet voor alle chloorfenolen in voldoende mate aanwezig om een wetenschappelijke advieswaarde te onderbouwen.

Voor de mens zijn er alleen voor 2,4-dichloorfenol en pentachloorfenol voldoende gegevens om een toxicologisch maximaal aanvaardbare dagelijkse orale inname af te leiden. Voor beide chloorfenolen werd deze waarde afgeleid door toepassing van een extrapolatiefactor van 100 op de dosiszonder-effect, afgeleid uit dierproeven. Voor 2,4-dichloorfenol werd een advieswaarde afgeleid van  $0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$  lichaamsgewicht per dag bij een levenslange blootstelling, corresponderend met een totale dagelijkse orale opname van 0,18 mg bij een volwassene van 60 kg. De orale belasting van de mens in Nederland is dusdanig laag (gehalte in voeding en drinkwater ligt beneden de analytische detectie-grens) dat de risico's voor de algemene bevolking nihil zijn. Voor PCP werd voor de orale blootstelling een advieswaarde van  $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$  lichaamsgewicht per dag afgeleid, corresponderend met een totale dagelijkse inname van 1,8 mg bij een volwassene van 60 kg. De dagelijkse inname wordt voornamelijk bepaald door voeding en bedraagt in Nederland gemiddeld minder dan 0,004 mg per dag. Maximaal bedraagt de inname 0,02 mg per dag. Daar het maximaal toelaatbaar niveau ruim boven het gemiddelde en het maximale blootstellingsniveau ligt (ca. een factor 100 of meer), worden de risico's van PCP voor de algemene bevolking nihil geacht.

Voor de inhalatoire blootstelling zijn de gegevens onvoldoende om advieswaarden af te leiden. Beschikbare gegevens indiceren dat bij een gemiddelde concentratie van  $5 \mu\text{g PCP.m}^{-3}$  of lager het optreden van effecten bij de algemene bevolking onwaarschijnlijk is. Op grond van metingen in Duitsland en België wordt aangenomen dat de grootschalige jaargemiddelde PCP-concentratie in Nederland meer dan een factor 1000 daaronder ligt. In de binnenlucht kunnen echter problemen optreden in geval van behandeling van huizen tegen schimmels en insecten, toepassing van PCP-verduurzaamd hout voor aftimmerwerk en parket.

Ofschoon voor de overige chloorfenolen de gegevens ontoereikend zijn om toxicologische advieswaarden te onderbouwen, wordt ondanks de beperkte effectgegevens op basis van de geringe emissies en lage blootstellingsniveaus, verondersteld dat deze stoffen voor de mens geen risico van betekenis inhouden. Wel kunnen in drinkwater mogelijk organoleptische effecten optreden; de smaakdrempels liggen zeer laag.

Met betrekking tot het afleiden van advieswaarden ter bescherming van ecosystemen worden thans discussies gevoerd over de te volgen (wetenschappelijke) methode. Ofschoon de meest recente methoden nog ter discussie staan, zijn deze in dit basisdocument gehanteerd voor het afleiden van de advieswaarden.

- Voor het aquatisch milieu zijn alleen voor PCP voldoende chronische gegevens voorhanden om een toxicologisch maximaal toelaatbare concentratie af te leiden:  $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ . In het oppervlaktewater van Nederland liggen de concentraties minimaal een factor 2 en gemiddeld een factor 67 lager. Voor de overige chloorfenolen zijn slechts indicatieve maximaal toelaatbare niveaus aan te geven, welke ruim boven de in Nederland voorkomende blootstellingsniveaus liggen.
- Voor het terrestrisch milieu kunnen op grond van het beperkte karakter van de effectgegevens uitsluitend indicatieve maximaal toelaatbare niveaus worden aangegeven. Deze niveaus liggen minimaal een factor 6 en gemiddeld tot meer dan een factor 300 boven gemeten concentraties in natuurterreinen in Nederland. Gegevens over gebieden waar verhoogde concentraties verwacht kunnen worden, zijn niet beschikbaar. Het optreden van vergiftiging als gevolg van biomagnificatie is niet aannemelijk.

Over het algemeen worden de risico's verbonden aan de huidige blootstellingsniveaus aan chloorfenolen beperkt geacht. Op basis van autonome ontwikkelingen wordt een verdere daling van de emissies en daarmee van de concentraties van chloorfenolen in het Nederlandse milieu verwacht. Zo zal de emissie van Nederlandse bronnen naar bodem en oppervlaktewater in 2010 met ca. 50% en die naar de lucht met ca. 25-30% zijn afgenomen. Het is echter niet duidelijk of deze afname leidt tot concentraties welke voldoen aan de voorstellen voor milieukwaliteitseisen op streefwaarde-niveau (afgeleid door het beleid als zijnde 1% van het maximaal toelaatbaar niveau). Hiertoe is zowel voor de bodem als het oppervlaktewater actualisering van de meetgegevens nodig. Daarbij wordt de kanttekening geplaatst dat de technische mogelijkheden ter verdere reductie van de emissies zeer beperkt zijn. Mogelijk kunnen andersoortige maatregelen bijdragen tot een vermindering van de blootstelling aan chloorfenolen. Aanbevelingen worden gedaan voor het terugdringen van de blootstellingsniveaus in de binnenlucht (specifieke situaties) en voor het verminderen van de PCP-afvalstroom en het daarmee terugdringen van de accumulatie in de bodem.

## INLEIDING

Op rijksniveau is het milieubeleid in de eerste plaats gericht op het bereiken en het handhaven van een zodanige milieukwaliteit, dat de gezondheid en het welbevinden van de mens, planten en dieren alsook een duurzame maatschappelijke ontwikkeling zijn gewaarborgd (Nationaal Milieubeleidsplan, 1989). Bij gebrek aan toereikende kennis is het voorlopig echter niet mogelijk om de beoogde algemene milieukwaliteit volledig te omschrijven. Daarom is de aandacht in eerste instantie gericht op factoren waarvan wordt aangenomen dat deze een groot risico inhouden, zoals milieugevaarlijke stoffen. Van de vele stoffen die van belang zijn vanwege emissie of gebruik is een selectie gemaakt en een lijst van prioritaire stoffen opgesteld. Voor de meeste van deze prioritaire stoffen worden zogenaamde basisdocumenten opgesteld.

Basisdocumenten omvatten stofs- of stofgroepsgewijs gegevens over de bronnen en het verspreidingspatroon (bodem, water, lucht, biota), de risico's van heersende en de te verwachten concentraties voor mens, (onderdelen van) ecosystemen en materialen, alsmede de technische mogelijkheden en de bedrijfseconomische gevolgen van een reductie van deze risico's. Deze informatie dient als wetenschappelijke basis voor het formuleren van het effectgericht beleid. Dit beleid is gericht op het bereiken van een zo groot mogelijke risico-reductie, waarbij als einddoel de streefwaarde geldt. Deze waarde is die concentratie in het milieu waarbij geen nadelige effecten (effecten waarvan het risico verwaarloosbaar wordt geacht) voor mens, plant, dier en materialen optreden. Indien de streefwaarde niet binnen een redelijke termijn kan worden gehaald, dan wordt voor een beperkte periode een grenswaarde vastgesteld, waarbij de risico's gelegen zijn tussen het maximaal toelaatbare en streefwaarde-niveau. Bij het vaststellen van de grenswaarde zijn naast de mogelijke risicoreductie ook economische en maatschappelijke factoren bepalend. Dit document beperkt zich tot het aandragen van informatie benodigd voor het beleidsmatig vaststellen van genoemde milieukwaliteitseisen; tevens kan de verstrekte informatie resulteren in een globale taakstelling voor de emissie-reducties per bronsoort. De onderdelen van dit document bevatten derhalve geen beleidsstandpunt.

Basisdocumenten worden onder verantwoording van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) opgesteld. Bij de tot standkoming van dit rapport werd bijgedragen door het Koninklijk Ingenieurs- en Architectenbureau Haskoning, terwijl ook door het Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM) een aandeel werd geleverd. Bij de voorbereiding zijn overheid, bedrijfsleven en vertegenwoordigers van wetenschappelijke instituten betrokken. Zo is het document integraal getoetst op inhoudelijke aspecten door een Toetsingscommissie van het RIVM, terwijl de begeleiding werd verzorgd door een Begeleidingsgroep met medewerk(st)ers van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Dienst Binnenwateren (DBW/RIZA) en het Ministerie van Landbouw en Visserij. Het bedrijfsleven leverde middels het Dwarsverband Basisdocumenten van het Bureau Milieu en Ruimtelijke Ordening van VNO/NCW belangrijke, deels vertrouwelijke, informatie. Indien er sprake is van verschillen in inzicht kan een addendum, opgesteld onder verantwoording van het Dwarsverband, aan het document worden toegevoegd. Deze mogelijkheid bestaat ook voor milieugroeperingen via de Stichting Natuur en Milieu. In een later stadium geeft de Gezondheidsraad een beknopt advies over het document, inclusief de eventuele addenda.

Dit document gaat over chloorfenolen, een groep van in totaal 19 verbindingen gekenmerkt door een basisstructuur die bestaat uit een benzeenring waaraan een hydroxyl-groep en één tot maximaal 5 chlooratomen zijn gekoppeld. Alle 19 derivaten worden door de mens geproduceerd, veelal door chlorering van fenol of hydrolyse van chloorbenzenen. In beginsel worden alle chloorfenolen geëvalueerd. De problematiek inzake chloorfenolen als bron voor dioxines en benzofuranen wordt zijdelings behandeld. Opgemerkt wordt dat basisdocumenten inzake chloorbenzenen en dioxines in voorbereiding zijn.

Conform de opdracht zijn vooral accenten gelegd op de diffuse bronnen, de eco-toxiciteit en emissie-beperkende maatregelen. Met betrekking tot de effect-onderdelen (met name de humane toxicologie) zal conform de wens van de opdrachtgever zoveel mogelijk worden uitgegaan van de reeds bestaande recente overzichtsartikelen; de oorspronkelijke literatuur wordt alleen geraadpleegd indien er sprake is van inconsistente gegevens c.q. conclusies in de overzichtsartikelen en indien specifieke gegevens gebruikt worden voor de afleiding van de toxicologische advieswaarden.

# 1. STOFEIGENSCHAPPEN EN BESTAANDE NORMEN

## 1.1. STOFEIGENSCHAPPEN

### 1.1.1. Naamgeving, molecuulstructuur en registratienummers

Van de negentien chloorfenolen (chloor-congeneren) zijn de namen en molecuulformules in tabel 1.1. samengevat.

Tabel 1.1. Naamgeving, molecuulgewicht, molecuulformule en Chemical Abstracts Service (CAS) registratienummer (NIOSH, 1983) van de chloorfenolen

Naam van de verbinding (Engelse naam: chlorophenol)	Afkorting	Molgewicht	Mol.formule	CAS
2-monochloorfenol	2-MCP	128,56	$C_6H_5ClO$	95-57-8
3-monochloorfenol	3-MCP	128,56	$C_6H_4ClO$	108-43-0
4-monochloorfenol	4-MCP	128,56	$C_6H_4ClO$	106-48-9
2,3-dichloorfenol	2,3-DCP	163,01	$C_6H_3Cl_2O$	576-24-9
2,4-dichloorfenol	2,4-DCP	163,01	$C_6H_3Cl_2O$	120-83-2
2,5-dichloorfenol	2,5-DCP	163,01	$C_6H_3Cl_2O$	583-78-8
2,6-dichloorfenol	2,6-DCP	163,01	$C_6H_3Cl_2O$	87-65-0
3,4-dichloorfenol	3,4-DCP	163,01	$C_6H_3Cl_2O$	95-77-2
3,5-dichloorfenol	3,5-DCP	163,01	$C_6H_3Cl_2O$	591-35-5
2,3,4-trichloorfenol	2,3,4-TCP	197,46	$C_6H_2Cl_3O$	15950-66-0
2,3,5-trichloorfenol	2,3,5-TCP	197,46	$C_6H_2Cl_3O$	933-78-8
2,3,6-trichloorfenol	2,3,6-TCP	197,46	$C_6H_2Cl_3O$	933-75-5
2,4,5-trichloorfenol	2,4,5-TCP	197,46	$C_6H_2Cl_3O$	95-95-4
2,4,6-trichloorfenol	2,4,6-TCP	197,46	$C_6H_2Cl_3O$	88-95-4
3,4,5-trichloorfenol	3,4,5-TCP	197,46	$C_6H_2Cl_3O$	609-19-8
2,3,4,5-tetrachloorfenol	2,3,4,5-TeCP	231,89	$C_6HCl_4O$	4901-51-3
2,3,4,6-tetrachloorfenol	2,3,4,6-TeCP	231,89	$C_6HCl_4O$	58-90-2
2,3,5,6-tetrachloorfenol	2,3,5,6-TeCP	231,89	$C_6HCl_4O$	935-95-5
pentachloorfenol	PCP	266,35	$C_6HCl_5O$	87-86-5

### 1.1.2. Fysisch-chemische basisgegevens

In tabel 1.2. zijn enkele milieu-relevante fysisch-chemische basisgegevens vermeld. Opmerkelijk is dat er in de literatuur geen gegevens voorhanden zijn betreffende pentachloorfenyllauraat.

Tabel 1.2. Fysisch-chemische eigenschappen van chloorfenolen (Veith en Hunter, 1986; Verschuieren en Kolkhuis Tanke, 1989)

Verbinding	Smeltpunt (°C)	Kookpunt (°C)	Dichtheid 18/15°C (g/ml)	Dampdruk mmHg	Oplosb.* water (20°C mg/l)	pKa	log Kow
2-MCP	9,3	175	1,24	0,8	1730	8,48	2,17
3-MCP	33,5	214	1,24	0,1	681	9,37	2,5
4-MCP	43,2-43,7	220	1,31	0,1	553	8,97	2,6
2,3-DCP	58-60	206	-	0,15	114	7,58	3,19
2,4-DCP	45	210	-	0,1	146	7,85	2,75
2,5-DCP	56-58	211	-	0,1	109	7,59	3,2
2,6-DCP	68-69	219-220	-	0,08	192	6,89	2,8
3,4-DCP	66-68	145-146	-	-	42	8,62	3,37
3,5-DCP	68	233	-	-	28	8,27	3,52
2,3,4-TCP	77-79	subl.	-	0,008	5,7	7,04	4,07
2,3,5-TCP	62	248-249	1,49	0,008	8,1	6,75	4,21
2,3,6-TCP	58	272	1,49	0,008	37	6,06	3,88
2,4,5-TCP	67	253	1,50	0,008	14	7,04	3,72
2,4,6-TCP	69	246	1,49	0,008	28	6,35	3,69
3,4,5-TCP	101	275	-	0,008	4,9	7,73	4,39
2,3,4,5-TeCP	116-118	subl.	-	0,001	0,3	6,22	4,95
2,3,4,6-TeCP	69-70	164	1,60	0,001	4,4	5,22	4,1
2,3,5,6-TeCP	114-116	310	-	0,001	0,4	5,24	4,9
PCP	188-190	309-310	1,85	0,0001	0,14	4,74	4,75

\* oplosbaarheid van de niet-gedissoceerde vorm

### 1.2. NORMEN EN RICHTWAARDEN

Zie de bijlagen voor de gehanteerde terminologie.

#### 1.2.1. Bodem en grondwater

Voor de beoordeling van de concentratieniveaus in de bodem is in een concept van de Leidraad Bodemsanering (VROM, 1988) een toetsingskader aangegeven (tabel 1.3.). De hierin genoemde richtwaarden moeten niet worden gezien als normen, maar als een beoordelingskader.

Tabel 1.3. Toetsingstabel voor de beoordeling van de concentratieniveaus van chloorfenolen in de bodem

Verbinding	Grond (mg.kg <sup>-1</sup> d.s.)			Grondwater (µg.l <sup>-1</sup> )		
	A	B	C	A	B	C
Chloorfenolen (individueel)	*	0,5	5	0,01 (d)	0,3	1,5
Chloorfenolen (totaal)	-	1	10	-	0,5	2

A = referentiewaarde

B = toetsingswaarde ten behoeve van nader onderzoek

C = toetsingswaarde ten behoeve van saneringsonderzoek

\* = pentachloorfenol: 0,1 mg per kg droge stof

d = de referentiewaarde voor een goede bodemkwaliteit onderschrijft de gangbare detectielimiet.

Teneinde het grondwater te beschermen tegen verontreiniging is volgens een EEG-richtlijn (1980) directe of indirecte lozing verboden van organische halogeenvverbindingen en stoffen waaruit in water dergelijke verbindingen kunnen ontstaan.

#### 1.2.2. Oppervlaktewater en waterbodem

In de Derde Nota Waterhuishouding (1989) worden de algemene milieukwaliteit (kwaliteitsdoelstelling 2000) voor water en waterbodem en de toetsingswaarde en signaleringswaarde voor de waterbodem aangegeven. Voor de meting en toetsing van de algemene milieukwaliteit wordt een onderscheid gemaakt tussen stoffen op de M-lijst, die de meest relevante probleemstoffen bevat, en de I-lijst. De norm voor de algemene milieukwaliteit van dichloorfenolen (I-lijst) in water is 0,08 µg.l<sup>-1</sup>, voor pentachloorfenol (M-lijst) in water 0,05 µg.l<sup>-1</sup> en in de waterbodem 0,02 mg.kg<sup>-1</sup> en voor vluchtige halogeenkoolwaterstoffen (VOX; M-lijst) 5 µg.l<sup>-1</sup>. In het IMP-Water 1985-1989 (1984) werden voor de basiskwaliteit van oppervlaktewater de volgende waarden vermeld: extraheerbare (EOX) en adsorbeerbare (AOX) organohalogeenvverbindingen (mediaan; als chloor) respectievelijk 5 en 40 µg.l<sup>-1</sup> en 2,4,5-trichloorfenol een maximaal mediaan gehalte van 0,05 µg.l<sup>-1</sup>. Verder is de waarde gegeven voor niet specifieke gechlloreerde stoffen van belang (0,5 µg.l<sup>-1</sup>) en de waarde voor bestrijdingsmiddelen (0,1 µg.l<sup>-1</sup>). T.a.v. "de novo" synthese van chloorfenolen tijdens toepassing van chloor bij de drinkwaterbereiding zijn de waarden vermeld in tabel 1.4. van belang (Waterleidingbesluit, 1984; EEG, 1975).



Tabel 1.4. Normen ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) voor met waterdamp vluchtige fenolen in oppervlaktewater dat bestemd is voor de produktie van drinkwater

Soort zuivering	Richtwaarde		Grenswaarde	
	Nederland	EEG	Nederland	EEG
Eenvoudige zuivering			0,001	0,001
Normale zuivering		0,001	0,005	0,005
Grondige zuivering	0,01	0,01	0,01	0,1

Zwemwater mag aan met waterdamp vluchtige fenolen maximaal  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  bevatten. Voor water voor zalmachtigen en karperachtigen geldt dat de daarin aanwezige vissen niet mogen worden gekenmerkt door een onnatuurlijke smaak zoals die in het bijzonder kan optreden door de invloed van fenolen of olie. Voor schelpdierwater geldt dat schelpdieren niet mogen worden gekenmerkt door een onnatuurlijke smaak en dat de concentratie aan gehalogeneerde organische stoffen in het schelpdierwater of in het schelpdiervlees geen schadelijke effecten mogen veroorzaken op de schelpdieren en hun larven (Staatsblad 606, 1983; afgeleid van de EEG-richtlijn, 1975).

De grenzen voor chloorfenolen in water, waarbij nog organoleptische bezwaren voor visserijprodukten kunnen ontstaan, zijn gegeven in tabel 1.5. (Gezondheidsraad, 1976)

Tabel 1.5. Maximaal toelaatbare concentraties in water teneinde smaakbederf van visserijprodukten te voorkomen ( $\text{mg/l}$ )

Verbinding	Smaakgrens
2-MCP	0,001-0,15
4-MCP	0,01 -0,05
2,3-DCP	0,084
2,4-DCP	0,001-0,014
2,5-DCP	0,023
2,6-DCP	0,035
2,4,6-TCP	0,003-0,05

Voor het gehalte aan chloorfenolen in de waterbodem is recentelijk (MPV-89, 1988) een aanzet gegeven voor adviesnormen voor de waterbodem, waarbij als uitgangspunt dient dat de algemene milieukwaliteit en de referentiewaarde bodemkwaliteit (tabel 1.3.) in principe een identiek beschermingsniveau aangeven. Voor de algemene milieukwaliteit van de waterbodem mag het gehalte aan extraheerbare organohalogeenvverbindingen maximaal  $5,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  bedragen. De voorlopige C-waarde voor de waterbodem, de waarde waarboven

onderzoek naar de noodzaak van sanering urgent is, is gesteld op 20 mg.kg<sup>-1</sup>.

DBW/RIZA (1989) heeft ten behoeve van de Derde Nota Waterhuishouding kwaliteitsdoelstellingen voor oppervlaktewater en waterbodems vastgesteld (tabel 1.6.).

Tabel 1.6. Kwaliteitsdoelstellingen voor oppervlaktewater en waterbodems (5% organisch koolstof en 25% lutum) (DBW/RIZA, 1989)

Verbinding	Water (in opl.; µg/l)	Waterbodems (mg/kg)
Monochloorfenolen	9	0,07 *
Dichloorfenolen	0,08	0,004 *
Trichloorfenolen	10	1,7 *
Pentachloorfenol	0,4	0,2

\* waarden voor water hebben de voorkeur boven waarden voor waterbodems, vanwege de lage waarde voor log K<sub>ow</sub>

#### - Europese Gemeenschap

Zwemwater mag wat fenol (totaal fenolen) betref geen specifieke geur bezitten, de richt-waarde is 0,005 en de grenswaarde 0,05 mg.l<sup>-1</sup> fenol (EEG, 1976).

#### - Verenigde Staten en Canada

De EPA (1980) hanteert, op basis van organoleptische effecten, voor chloorfenolen in oppervlaktewater maxima tussen 1 en 0,04 µg.l<sup>-1</sup>, afhankelijk van de soort verbinding. In Canada gelden voor zoet water voor mono-, di-, tri-, tetra- en pentachloorfenol maximale waarden van respectievelijk 7; 0,2; 18; 1 en 0,5 µg.l<sup>-1</sup>.

#### 1.2.3. Lucht

Voor de buitenlucht zijn geen normen opgesteld. Voor de luchtkwaliteit op de werkplek geldt in Nederland (Nationale MAC-lijst, 1989) en in Oost- en West-Duitsland, Zweden en de VS (TNO, 1977) voor pentachloorfenol een MAC-TGG-waarde van 0,5 mg.m<sup>-3</sup>. Onder de Maximaal Aanvaarde Concentratie- Tijd-Gewogen Gemiddelde (MAC-TGG) verstaat men de over de tijd gemiddelde maximale aanvaarde concentratie bij een blootstellingsduur tot 8 uur per dag en niet meer dan 40 uur per week.

#### 1.2.4. Voeding en drinkwater

De norm voor met waterdamp vluchtige fenolen in drinkwater is volgens het Waterleidingbesluit (1984)  $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$  fenol, conform een EEG-richtlijn.

De drempelwaarden voor reuk en smaak is in tabel 1.7. weergegeven.

Tabel 1.7. Organoleptische drempelwaarden voor chloorfenolen (Quentin, 1988) (in  $\mu\text{g/l}$ , pH 7 en kamertemperatuur)

Verbinding	Geurdrempel	Smaakdrempel
2-MCP	10	0,1
3-MCP	50	0,1
4-MCP	60	0,1
2,3-DCP	30	0,04
2,4-DCP	40	0,3
2,5-DCP	30	0,5
2,6-DCP	200	0,2
3,4-DCP	100	0,3
2,3,6-TCP	300	0,5
2,4,5-TCP	200	1
2,4,6-TCP	300	2
2,3,4,6-TeCP	600	1
PCP	1600	30

De WHO (1984) doet de volgende aanbevelingen:

- vanwege de geur een richtwaarde van  $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2-, 4-, 2,4-, 2,6-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,3,4,6- en pentachloorfenol, voor deze verbindingen wordt geen richtwaarde gegeven op basis van de gezondheid;
- de richtwaarde voor 2,4,6-trichloorfenol is  $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ , gebaseerd op organoleptische eigenschappen en  $12 \mu\text{g.l}^{-1}$  indien deze op de gezondheid is gebaseerd;
- voor pentachloorfenol is de drempelwaarde vanwege de smaak  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$  en de richtwaarde, gebaseerd op de gezondheid,  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Bij deze laatste waarde is uitgegaan van een dagelijkse aanvaardbare inname (ADI) van  $3 \mu\text{g}$  per kg lichaamsgewicht.

De laagste WHO-normen voor chloorfenolen, met uitzondering van pentachloorfenol, zijn dus gebaseerd op organoleptische overwegingen.

In Canada zijn de normen voor drinkwater voor 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP en PCP respectievelijk  $0,9$ ;  $0,005$ ;  $0,1$  en  $0,06 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

#### 1.2.5. Overig

Volgens de Wet Chemische Afvalstoffen wordt afval als chemisch afval aangemerkt als de concentratie aan fenol en fenolische verbindingen groter is dan  $5 \text{ g.kg}^{-1}$ .

2,4,5-Trichloorfenol moet volgens een richtlijn van VROM brandveilig bewaard worden in verband met mogelijke dioxinevorming bij brand.

Op EG-niveau zijn beperkingen op toepassing en gebruik van pentachloorfenol in bestrijdingsmiddelen voorbereid in het kader van de verbodsrichtlijn chemische stoffen 76/769/EEG. Tussen de lidstaten wordt momenteel een discussie gevoerd over een integraal verbod op de toepassing op hout, textiel en steen.

## 2. PRODUKTIE, TOEPASSINGEN, BRONNEN EN EMISSIES

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van produktie, toepassingen, bronnen en emissies van de chloorfenolen. Voor een uitgebreide beschrijving wordt verwezen naar Haskoning (1989).

### 2.1. PRODUKTIE EN TOEPASSINGEN

#### 2.1.1. Produktie

Alle chloorfenolen worden, overwegend door chlorering van fenol of door hydrolyse van chloorbenzenen, door de mens vervaardigd. Commercieel geproduceerd zijn 2-MCP, 4-MCP, 2,4-DCP, 2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP en PCP.

Tabel 2.1. geeft een indruk van de mondiale produktie van chloorfenolen. In Nederland worden chloorfenolen niet geproduceerd (Haskoning, 1989), maar werden in het verleden wel geformuleerd.

Tabel 2.1. Produktie van chloorfenolen in de wereld

Verbinding	Gebied	Jaartal	Volume (ton/jr)	Referentie
2-MCP	EEG	± 1984	± 1.000	De Bruin, 1985
4-MCP	EEG	± 1984	± 1.000	De Bruin, 1985
2,4-DCP	EEG	± 1984	± 1.000	De Bruin, 1985
2,4,5-TCP	EEG	± 1984	± 1.000	De Bruin, 1985
2,4,6-TCP	EEG	1984	± 1.000	De Bruin, 1985
PCP	EEG	1986	8.000	NATO/CCMS, 1988
PCP	VS	1986	26.000	NATO/CCMS, 1988
PCP	wereld*)	1986	35.000-40.000	NATO/CCMS, 1988

\*) zonder Oostblok

Tabel 2.2. geeft het handelsvolume van chloorfenolen in Nederland weer. Uit deze tabel blijkt dat momenteel in Nederland vrijwel geen import en/of export van chloorfenolen plaatsvindt, met uitzondering van het lauraat van pentachloorfenol.

Tabel 2.2. Import en export van chloorfenolen in Nederland (1987)

Verbinding	Import (t/j)	Export (t/j)
Monochloorfenol	0	0
Dichloorfenol	0	0
Trichloorfenol	< 1	0
Tetrachloorfenol	0	0
Pentachloorfenol	2-4	< 1
Pentachloorfenyllauraat	37,5	0

2.1.2 Toepassingen

In tabel 2.3. worden algemene toepassingen van chloorfenolen beschreven (Haskoning, 1989); in tabel 2.4. wordt een overzicht gegeven van de huidige toepassingen van chloorfenolen in Nederland. Hierbij wordt opgemerkt dat onder "pentachloorfenol" het fenol en het natriumfenolaat zijn gegeven.

Tabel 2.3. Algemene toepassingen van chloorfenolen

Verbinding	Relatief belangrijk	Relatief onbelangrijk
Monochloorfenol	intermediair voor hoger gechlloreerde fenolen	intermediair voor de produktie van verfstoffen; extractiemiddel voor S en N uit steenkool; intermediair voor de produktie van bestrijdingsmiddelen; oplosmiddel
Dichloorfenol	intermediair voor 2,4-D; intermediair voor hoger gechlloreerde fenolen	intermediair voor moten mijtbestrijdingsmiddelen en zaaddesinfektantia
Trichloorfenol	intermediair voor 2,4,5-T	intermediair voor pesticiden (Silvex en Ronnel); additief (herbicide/fungicide) in kleefmiddelen, koelwater, papier, textiel, olie, rubber en leer; desinfectiemiddel in ziekenhuizen, zwembaden en schoonmaakartikelen.
Tetrachloorfenol	houtverduurzamingsmiddel	intermediair voor pentachloorfenol
Pentachloorfenol	houtverduurzamingsmiddel	additief in kleefmiddelen, textiel, leer, verf, papier, olie en koelwater

In tabel 2.4. is het verbruik van pentachloorfenyllauraat weergegeven.

Tabel 2.4. Toepassingen van chloorfenolen in Nederland (1987)  
(Siemons, 1988; IMP, 1986-1990; tel. bedr. inf.)

Verbinding	Toepassing	Hoeveelheid (ton)
Monochloorfenol	--	0
Dichloorfenol	--	0
Trichloorfenol	PVA-lijmen	< 1
Tetrachloorfenol	--	0
Pentachloorfenol	houtverduurzaming	1-3
	pesticiden	1
Pentachloorfenyllauraat	textiel	30
	sponzen	7,5 *

\* als zodanig niet meer toegelaten

De toepassing van chloorfenolen in Nederland is het laatste decennium sterk afgenomen. In het verleden zijn chloorfenolen in Nederland ook gebruikt voor veel van de toepassingsgebieden genoemd in tabel 2.3. Pentachloorfenol werd bijvoorbeeld tot ongeveer 1980 toegepast als biocide in gesloten koelwatersystemen. In het afvalwater van de frisdrankindustrie en bierbrouwerijen werden door Van Starckenburg en Van Luin (1985) relatief hoge concentraties PCP en trichloorfenol aangetroffen. Deze verontreinigingen werden hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door toepassing van PCP als conserveringsmiddel in etikettenlijm. In Nederland wordt momenteel geen PCP meer als conserveringsmiddel aan lijm toegevoegd (tel. bedr. inf.). In de papier- en kartonindustrie, de ledereindustrie, de farmaceutische industrie, de verf- en drukinktindustrie en de metaal-verwerkende industrie worden momenteel geen chloorfenolen meer toegepast.

## 2.2. BRONNEN EN EMISSIES

Op basis van de huidige toepassingen van chloorfenolen in Nederland, bedrijfstakken waar vroeger chloorfenolen werden toegepast en een DWB/RIZA studie betreffende het voorkomen van chloorfenolen in bedrijfsafvalwater (Van Starckenburg en Van Luin, 1985), zijn bronnen van chloorfenolen geselecteerd. In deze paragraaf worden deze mogelijke bronnen besproken. De

emissies die veroorzaakt worden door de import van produkten die chloorfenolen bevatten is meegenomen in de besproken bedrijfstakken of bij de diffuse bronnen bij bedrijven en huishoudens.

### 2.2.1. Champignonteelt

In de champignonteelt wordt natriumpentachloorfenolaat (Na-PCP) gebruikt bij de ontsmetting van houten bodems en/of kantplanken. Het gebruik van houten bodems is de laatste jaren sterk afgenomen. Ze zijn vervangen door aluminium bodems. Het huidige verbruik van Na-PCP wordt geschat op 1-3 ton/jaar. Met ingang van 1 januari 1990 vervalt de toelating voor het gebruik van Na-PCP in de champignonteelt. De emissie van Na-PCP via afvalwater werd geschat op 25-30% van de gebruikte hoeveelheid. (CUWVO, 1985). Van het totale teeltoppervlak is 60% aangesloten op de riolering (tel. bedr. inf.). Uitgaande van een zuiveringsrendement van 30% (CUWVO, 1985) levert dit een emissie naar oppervlaktewater van ca. 0,4 ton per jaar (0,2-0,8 ton per jaar).

Emissies van Na-PCP naar de lucht bij de champignonteelt zijn onbekend. Gezien de wijze van toepassing (spuiten) en het fysisch/chemisch karakter van de stof zijn emissies naar lucht niet uit te sluiten.

Bij een bedrijf dat met houten stellingen werkt en de stellingen behandelt met Na-PCP werd  $4 \text{ mg.kg}^{-1}$  PCP in de champignonmest (champost) aangetroffen (RIVM, 1989b). Bij een bedrijf dat met aluminium stellingen werkt, werd voor en na het stomen van de champost een monster genomen. Merkwaardigerwijze werd voor het stomen geen PCP aangetoond en na het stomen  $1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  (RIVMb, 1989). Een éénduidige verklaring hiervoor is niet te geven. Opgemerkt kan wel worden dat de in de champost verwerkte kuikenmest veelal houtkrullen bevat. Het is niet uitgesloten dat de aangetroffen hoeveelheid PCP uit deze bron afkomstig is geweest (tel. bedr. inf.).

In 1988 werd naar schatting 490.000 ton champost afgezet in de land- en tuinbouw (tel. bedr. inf.). Gebaseerd op een gemiddelde concentratie van 0,5 mg PCP per kg champost voor de totale hoeveelheid jaarlijks afgezette champost betekent dit een diffuse bodembelasting van 245 kg PCP per jaar. Bovenstaande berekening moet als een maximale schatting worden beschouwd. Gezien het stopzetten van de toepassing van Na-PCP in zowel de champignonteelt als de houtconservering mag verwacht worden dat het gehalte PCP in de champost zal dalen.



In België en West-Duitsland vindt ook champignonteelt plaats. In beide landen is Na-PCP niet toegelaten in de champignonteelt.

### 2.2.2. Houtverduurzaming

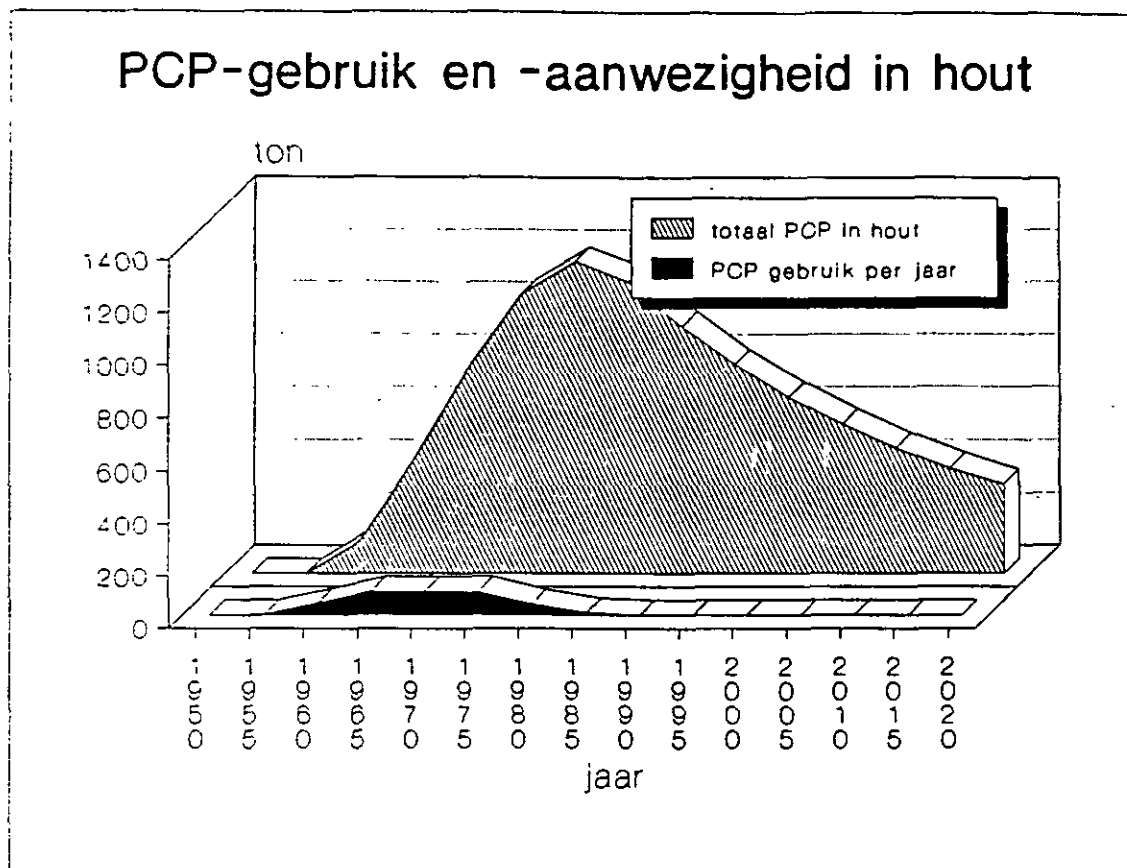
In de houtverduurzamingsindustrie werd tot voor kort tetrachloorfenol en pentachloorfenol toegepast als preventief en, in incidentele gevallen, als curatief houtverduurzamingsmiddel. De verduurzaming vond veelal plaats door dompelen in relatief kleine dompelbaden (ca. 30 m<sup>3</sup>) en verven of spuiten. PCP en Na-PCP werden voornamelijk toegepast voor hout gebruikt als gevelbekleding en slechts in beperkte mate voor hout dat met grond en/of water in contact kwam (paaltjes, waterbouw, etc.). In 1980 bedroeg het verbruik ca. 45 ton en in 1985 ca. 4 ton. Sinds 1 januari 1989 is het gebruik van PCP en Na-PCP als houtconserveringsmiddel niet meer toegestaan. Vanwege dit verbod zijn uitsluitend de emissies ten gevolge van het gebruik in het verleden en de import van PCP-bevattend hout en houtprodukten van belang.

Het verbruik van PCP in het verleden en de hoeveelheid PCP die momenteel nog aanwezig is in hout in Nederland is weergegeven in figuur 2.1. Hierbij is uitgegaan van een gemiddeld verdampingspercentage van naar schatting 50% in 15 jaar (bij berekeningen is uitgegaan van een lineaire afname door verdamping van 3,3% per jaar; telefonische bedrijfsinformatie). Bij het gegeven verdampingspercentage is ook rekening gehouden met het feit dat een gedeelte van het behandelde hout wordt verbrand voordat alle PCP is verdampt. Uit de figuur kan worden afgeleid dat in 1987 ca. 35 ton pentachloorfenol uit het behandelde hout is verdampt.

Het effect van luchtstroming, vochtigheid en temperatuur op hout dat op commerciële wijze is behandeld met PCP, is bestudeerd door Ingram et al. (1986). Het effect van luchtstroming en de relatieve vochtigheid bleek gering te zijn. Een toename van de temperatuur leidde echter tot een sterke toename van het PCP-gehalte in de lucht: een stijging van 20 naar 30°C leidde tot een toename van het PCP-gehalte met een factor 3 tot 4. De organische oplosmiddelen, waarin PCP is opgelost, zijn van invloed op de verdampingssnelheid; epoxyharsen en bitumen-coating zijn effectieve coatings om uitdamping van PCP te reduceren (Ingram et al., 1986).

Afvalhout wordt gestort, verbrand of opgeslagen. Verbranding van PCP-bevattend hout leidt tot een reductie van ca. 98% van het aanwezige PCP (Sein et al., 1989). Emissies van PCP naar lucht door verbranding van

afvalhout zijn derhalve gering ten opzichte van de emissie door verdamping uit hout.



*Figuur 2.1. Schematisch overzicht van het gebruik van pentachloorfenol per jaar als houtverduurzamingsmiddel in Nederland en als geaccumuleerde hoeveelheid in hout in Nederland (tel. bedr. inf.)*

Het is aannemelijk te veronderstellen dat geïmporteerd rondhout niet behandeld is met PCP (tel. bedr. inf.; TNO-Houtinstituut). In gezaagd hout (planken) zal een gedeelte van de totale import waarschijnlijk wel met PCP zijn behandeld (tel. bedr. inf.). De aanwezigheid van PCP is afhankelijk van het land van herkomst en de daar geldende wetgeving ten aanzien van het gebruik van PCP. In landen als West-Duitsland, Zweden, Finland en Noorwegen is het gebruik van PCP tegenwoordig verboden, maar in landen als Frankrijk, Portugal, Tsjechoslowakije, Polen, Chili, Brazilië en Maleisië is het gebruik van PCP wel toegestaan.

In 1987 is een onderzoek uitgevoerd naar de aanwezigheid van PCP in divers hout uit verschillende landen (Rijkskeuringsdienst van Waren, 1988). In 35% van de onderzochte monsters rookhout werd meer dan  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  aangetoond (detectiegrens); maximaal werd 26 mg PCP per kg hout gevonden. In 55% van de monsters pallethout werd PCP aangetoond, In 21% van de monsters werden

gehalten van 1-3,4 g PCP per kg pallethout aangetroffen. Alle monsters pallethout afkomstig uit Chili en Portugal bleken PCP te bevatten. Van de monsters parkethout bleek 22% meer dan 1 mg PCP per kg hout te bevatten. Eiken parket uit Frankrijk bleek in alle gevallen meer dan 100 mg PCP per kg hout te bevatten. In het hout van groente- en fruitkisten bleek 38% van de monsters PCP te bevatten. Hoge concentraties van PCP werden aangetoond in hout afkomstig uit Portugal.

In tabel 2.5. is een berekening gegeven van de hoeveelheid PCP welke met de import van hout en houtprodukten Nederland binnenkomt (tel. bedr. inf.; CBS). Hierin zijn houtprodukten als meubels niet opgenomen omdat hierover geen gegevens beschikbaar zijn. De verwachting bestaat dat de hoeveelheid PCP welke met meubels en dergelijke Nederland binnenkomt relatief gering is ten opzichte van de hoeveelheid PCP welke met pallethout binnenkomt.

*Tabel 2.5. Schatting van de hoeveelheid PCP welke Nederland binnenkomt via de import van hout en houtprodukten (1987)*

Hout	Volume (m <sup>3</sup> /jaar)	Dichtheid ton/m <sup>3</sup>	Gem. conc. mg/kg *	Hoeveelheid PCP (ton/jaar)
Parket	--	--	--	0,8 **
Pallet	150.000 #	0,5	1.000	75
Groente- en fruitkisten	200.000 ##	0,5	100	10
Rookhout	?	0,5	--	0 ###
Totaal				ca. 85

\* Rijkskeuringsdienst van Waren, Assen (1988)

\*\* Berekend op netto import-export van 500.000 m<sup>2</sup>, waarvan 350.000 m<sup>2</sup> behandeld is (ca. 300.000 m<sup>2</sup> is afkomstig uit Frankrijk), oppervlaktebehandeling van een 2-3% PCP-oplossing en dosering van 50-100 g oplossing per m<sup>2</sup>

# Berekend op 150.000 m<sup>3</sup> behandeld van totale hoeveelheid van 200.000 m<sup>3</sup> (import uit o.a. Portugal, Brazilië, Chili)

## Berekend op 200.000 m<sup>3</sup> behandeld van totale hoeveelheid van 2.000.000 m<sup>3</sup> (import uit onder andere Portugal, Chili, Frankrijk, Polen)

### Rookhout wordt niet apart door het CBS geregistreerd, maar valt voor deze berekening binnen de categorieën pallethout en groente- en fruitkisten

Op basis van bovenstaande gegevens kan een schatting gemaakt worden van de emissie van PCP ten gevolge van de import van PCP-bevattend hout en houtprodukten. Pallethout en groente- en fruitkisten hebben een levensduur welke korter is dan de periode welke nodig is voordat de totale hoeveelheid PCP verdampt is. De levensduur van pallethout wordt geschat op vijf jaar en

van groente- en fruitkisten op één jaar (gemiddelde van de eenmalig te gebruiken kisten en de vroeger veel gebruikte stevige kisten). Wederom wordt aangenomen dat 3,3 % van het aanwezige PCP jaarlijks verdampt. De jaarlijkse emissie naar lucht kan dan berekend worden op ca. 13 ton PCP wanneer wordt aangenomen dat de saldi van import-export jaarlijks constant blijven.

PCP en Na-PCP zijn zowel in België als in West-Duitsland niet toegelaten als houtconserveringsmiddel. Het jaarlijks verbruik van PCP en Na-PCP in West-Duitsland in de zeventiger jaren bedroeg ca. 2000-2500 ton en in België ca. 100 ton. Het verbruik liep in de tachtiger jaren sterk terug, vergelijkbaar met de situatie in Nederland.

Uitgaande van eenzelfde gebruikscurve zoals gegeven in figuur 2.1., is geschat dat in West-Duitsland jaarlijks ca. 600 ton PCP naar de lucht geëmitteerd wordt en in België ca. 30 ton.

#### 2.2.3. Lijm- en kleefmiddelenindustrie

In lijmen en kleefmiddelen op basis van polyvinylacetaat (PVA) wordt momenteel nog trichloorfenol gebruikt als conserveringsmiddel (verbruik minder dan 1 ton per jaar). De emissies naar oppervlaktewater tijdens productie zullen waarschijnlijk minder dan 10 kg per jaar bedragen.

In de overige lijmen en kleefmiddelen worden voor zover bekend geen chloorfenolen toegepast (tel. bedr. inf.).

#### 2.2.4. Textiel

##### - Textielindustrie

In de textielindustrie wordt pentachloorfenyllauraat toegepast als rot- en schimmelwerend middel bij de nabehandeling van cellulose- en viscosevezels (o.a. katoen, jute, sisal, linnen) (tel. bedr. inf.; VROM 1986a, VROM 1987a). Opgemerkt wordt dat PCP-lauraat niet standaard wordt toegepast bij de nabehandeling van textiel, maar op aanvraag van de gebruiker. In de meeste viscose- of celluloseweefsels hoeft in principe geen conserveringsmiddel te worden toegepast behalve in bijv. tentdoek en zonweringen. Het Ministerie van Defensie schrijft PCP-lauraat voor voor alle textielweefsels

(van tenten tot en met zakdoeken). Het verbruik in Nederland van PCP-lauraat (zuivere stof) in de textielindustrie wordt geschat op ca. 30 ton per jaar (tel. bedr. inf.).

Tijdens het finishen wordt naar schatting minimaal 90 % van de biociden door het textiel opgenomen (tel. bedr. inf.). De verbruikte finishoplossing wordt niet hergebruikt en slechts in zeer beperkte mate voorgezuiverd voordat op het riool geloosd wordt. Bij een aangenomen zuiveringsrendement van 30 % van rioolwaterzuiveringsinstallaties (CUWVO, 1986) bedraagt de maximale emissie van PCP-lauraat naar oppervlaktewater ca. 2 ton per jaar. De emissie van PCP-lauraat naar lucht is naar verwachting  $< 0,2$  ton per jaar.

#### - Textiel

In figuur 2.2. is een ruwe schets gegeven van de stroom van PCP-lauraat in Nederland.

De import van met PCP-lauraat behandelde textiel is waarschijnlijk verwaarloosbaar klein (tel. bedr. inf.). Aangenomen is dat de hoeveelheden PCP-lauraat door import en export van textiel aan elkaar gelijk zijn. Evenzo is verondersteld dat de hoeveelheden PCP-lauraat afkomstig van tenten van buitenlandse toeristen die naar Nederland komen even groot is als de hoeveelheid afkomstig van tenten van Nederlandse toeristen die naar het buitenland gaan. Met betrekking tot het gedrag van PCP-lauraat in textiel (fotochemische afbraak, hydrolyse, verdamping en uitloging) zijn weinig gegevens bekend. Onderzoek van veredelingsbedrijven en leveranciers heeft uitgewezen dat PCP-lauraat niet of nauwelijks uitloopt uit behandelde textiel (tel. bedr. inf.).

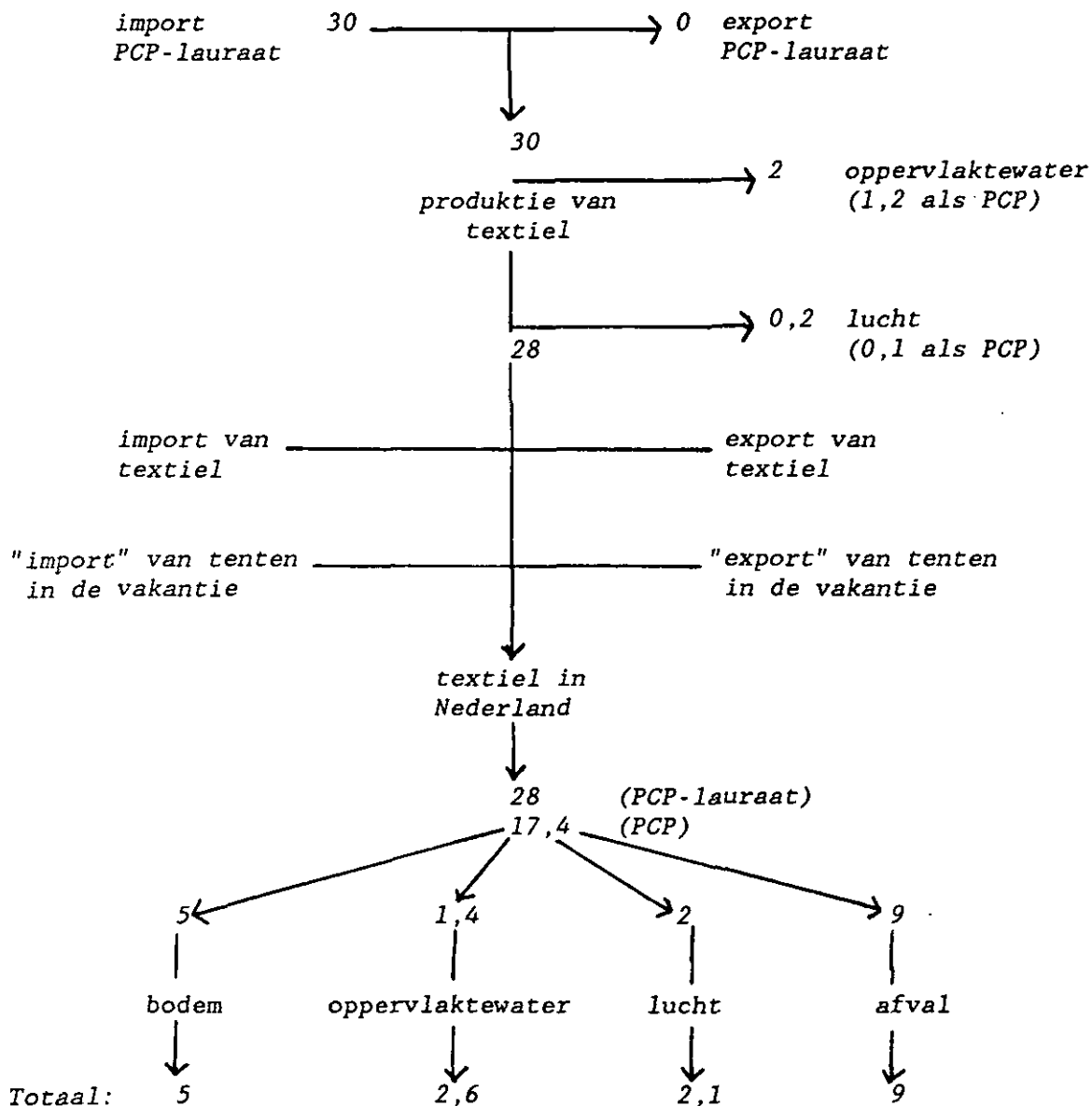
Met PCP-lauraat behandelde textiel in het afvalstadium komt ook in paragraaf 2.2.12. (stedelijk afval) aan de orde.

#### 2.2.5. Kunstvezelindustrie

In de kunststoffenindustrie worden voor enkele toepassingen chloorfenolen gebruikt. De toepassing in polyvinylacetaatlijmen is beschreven in 2.2.3. Jaarlijks wordt 7,5 ton PCP-lauraat als rot- en schimmelwerend middel toegepast in sponzen (tel. bedr. inf.). De verwachting is dat de PCP-lauraat emissie tijdens de produktie  $< 0,1$  ton zal zijn.

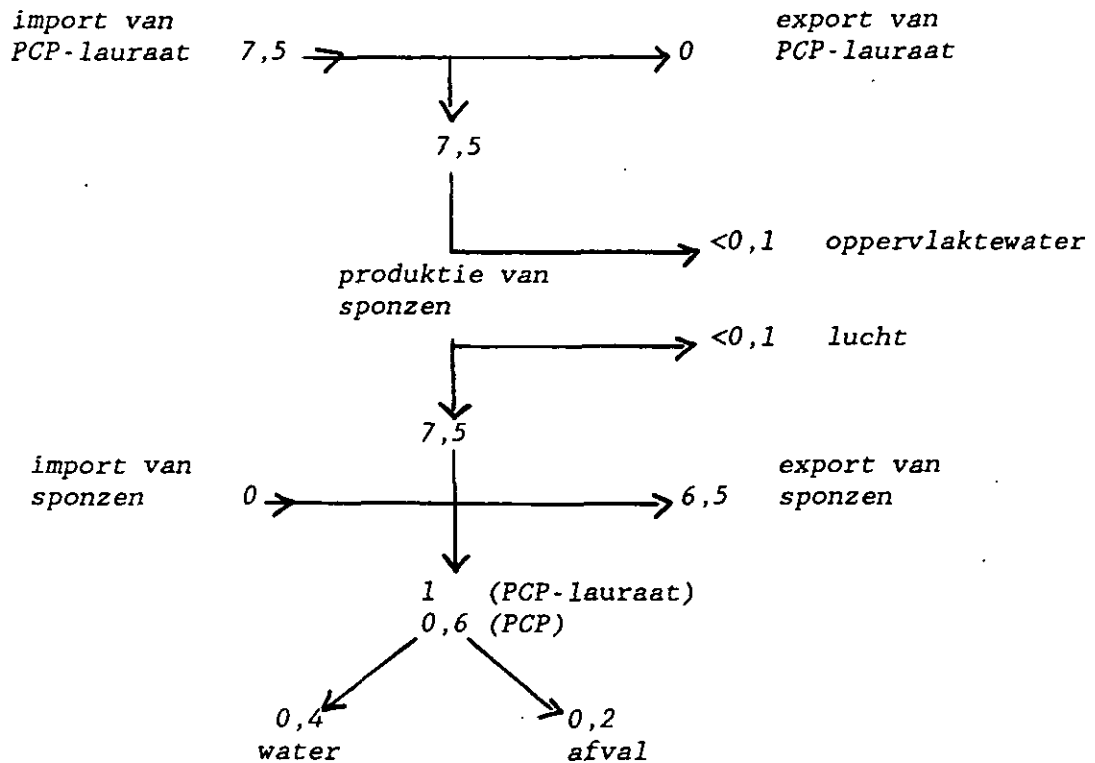
In figuur 2.3. is de stofstroom van PCP-lauraat in sponzen weergegeven. Bij het gebruik van met PCP-lauraat behandelde sponzen zal emissie optreden via

het waswater en door slijtage. Deze emissie vindt diffuus plaats door huishoudens en is onderdeel van de verontreiniging van huishoudelijk afvalwater met chloorfenolen, hetgeen wordt behandeld in paragraaf 2.2.9. De hoeveelheid PCP-lauraat in sponzen, die als huishoudelijk afval wordt afgevoerd, komt ook in paragraaf 2.2.12. aan de orde.



Figuur 2.2. Ruwe schatting van PCP-lauraat in textiel en van PCP in emissies en afval (in ton per jaar; 1987)

Van de in Nederland geproduceerde sponzen wordt ca. 87 % geëxporteerd (tel. bedr. inf.). Import van PCP-lauraat bevattende sponzen is waarschijnlijk verwaarloosbaar (tel. bedr. inf.).



Figuur 2.3. Ruwe schatting van PCP-lauraat in sponzen (verboden toepassing) en van PCP in emissies en afval (in ton per jaar; 1987)

#### 2.2.6. Lederindustrie

In de lederindustrie in Nederland werd pentachloorfenol en trichloorfenol in het verleden als biocide aan de huiden toegevoegd. Een gedeelte hiervan werd gebonden in het leer. De oorzaak voor het feit dat in het afvalwater van de lederindustrie toch pentachloorfenol en trichloorfenol zijn aangetroffen (Van Starckenburg en Van Luin, 1985) is waarschijnlijk gelegen in uit/afspoeling van de chloorfenolen uit geïmporteerde wet-blue (een halffabriek van leer), dat in het buitenland met chloorfenolen is bewerkt. Uitgaande van ca. 45 lederbewerkingsbedrijven (TNO, 1985; VROM, 1988) betekent dit via een ruwe extrapolatie een jaarlijkse lozing via het afvalwater van naar schatting 0,04-0,4 ton pentachloorfenol en 0,005-0,2 ton trichloorfenol. Gelet op het rendement van een rioolwaterzuiveringsinstallatie voor pentachloorfenol (30%) en trichloorfenol (20-35%) (CUWVO, 1986) komt dit neer op een jaarlijkse belasting van het oppervlaktewater van naar schatting 0,15 ton pentachloorfenol en 0,075 ton trichloorfenol.

### 2.2.7. Papier- en kartonindustrie

In de Nederlandse papier- en kartonindustrie worden sinds een tiental jaren geen chloorfenolen meer toegepast (Feenstra en Govers, 1984). Uit een onderzoek van Van Starckenburg en Van Luin (1985) bleek echter dat in het afvalwater van papierindustrieën pentachloorfenol en trichloorfenol aanwezig was. Op basis van gegevens van Van Starckenburg en Van Luin (1985) kan een ruwe schatting gemaakt worden van emissies van chloorfenolen naar oppervlaktewater. Deze wordt geschat op maximaal 0,1 ton pentachloorfenol en maximaal 0,25 ton 2,4,6-trichloorfenol per jaar.

### 2.2.8. Bestrijdingsmiddelen

In Nederland worden voor de produktie van bestrijdingsmiddelen geen chloorfenolen gebruikt (tel. bedr. inf.). Bij formuleringsbedrijven wordt in enkele gevallen pentachloorfenol gebruikt als schimmelwerend middel in bestrijdingsmiddelen welke organische stof bevatten, b.v. slakkenkorrels. Het gebruik van pentachloorfenol voor deze toepassing leidt tot een diffuse emissie naar de bodem van maximaal 0,5-1,0 ton per jaar. De verwachting bestaat dat pentachloorfenol voor deze toepassing in de toekomst niet meer gebruikt wordt; conform de uitspraak van de Commissie Bestrijdingsmiddelen is het gebruik niet meer toegestaan.

### 2.2.9. Diffuse bronnen

In deze paragraaf worden de emissies naar water besproken van diffuse bronnen die in de voorgaande paragrafen niet aan de orde zijn geweest.

#### - Huishoudens

De emissiefactoren per inwoner zijn afkomstig van onderzoek van DBW/RIZA (1989), waarin het gehalte aan organische microverontreinigingen in huishoudelijk afvalwater is bepaald (zie tabel 2.6.).



Tabel 2.6. Emissies van chloorfenolen via huishoudelijk afvalwater in Nederland in 1988 in kg (extrapolatie naar DBW/RIZA, 1989, met behulp van actief slib model TIMAS, uitgaande van 15 miljoen inwoners en 90 % aansluitingen op rwzi

	2,4- DCP	2,4,5- TCP	2,4,6- TCP	2,3,4,5- TeCP	2,3,4,6- TeCP	PCP
Totale emissie	135	60	60	30	300	375
- w.v. direct naar opp.vl.water	14	6	6	3	30	28
- w.v. naar rwzi	121	54	54	27	270	327
- w.v. naar opp.vl. water	68	28	32	10	184	259
Totale belasting opp.vl.water	82	34	38	13	214	297

Pentachloorfenol zou o.a. afkomstig kunnen zijn uit met PCP-lauraat behandelde sponzen. Chloorfenolen zouden kunnen ontstaan bij de afbraak/omzetting van andere stoffen of spontaan worden gevormd uit chloor en fenol. Het gaat bij de emissie uit huishoudens waarschijnlijk om verwaarloosbare hoeveelheden (DBW/RIZA tel. inf.).

#### - Bedrijven

Uit de gegevens van Van Starckenburg en Van Luin (1985) en gegevens over het aantal bedrijven per bedrijfstak, kan worden afgeleid dat de diffuse emissie door bedrijven grofweg in dezelfde orde van grootte ligt als de diffuse emissie door huishoudens.

#### 2.2.10. Vorming en afbraak

##### - Afbraak/omzetting

Afbraak/omzetting van bepaalde bestrijdingsmiddelen kan resulteren in de vorming van chloorfenolen. Gezien de toegepaste hoeveelheid van bestrijdingsmiddelen die tot chloorfenolen zouden kunnen worden afgebroken en de veelal geringe afbraak/omzetting tot chloorfenolen, wordt geschat dat de hoeveelheid chloorfenolen die worden gevormd uit bestrijdingsmiddelen kleiner is dan 2 ton per jaar (0,1-5 ton per jaar). Voor de uit- en afspoeling van bestrijdingsmiddelen naar oppervlaktewater wordt 1-5 % aangehouden. De emissies naar oppervlaktewater ten gevolge van uit- en

afspoeling worden geraamd op minder dan 0,1 ton per jaar (0,01-0,25 ton per jaar).

Chloorbenzenen kunnen in water worden afgebroken tot chloorfenolen. Het werkdocument Chloorbenzenen (Slooff et al., 1990) geeft aan dat de emissie van chloorbenzenen naar oppervlaktewater ca. 7 ton per jaar bedraagt, waarvan ca. 4 ton 1,4-dichloorbenzeen veroorzaakt door toepassing van 1,4-dichloorbenzeen in toiletblokjes en urinoirtabletten. De hoeveelheid chloorfenolen die zouden kunnen worden gevormd uit chloorbenzenen in oppervlaktewater is waarschijnlijk kleiner dan 0,07 ton per jaar (0-0,4 ton per jaar).

- "De novo"-synthese

"De novo"-synthese van chloorfenolen kan optreden wanneer chloor en fenol tegelijkertijd in (afval)water aanwezig zijn. Met name monochloorfenolen worden gemakkelijk en snel gevormd. Wanneer fenol een chlooratoom heeft opgenomen inactiveert deze de aromatische ring voor verdere opname. De vorming van hoger gechlorideerde fenolen wordt dus geremd. DWB/RIZA schat dat "de novo"-synthese van tri-, tetra- en pentachloorfenol vanuit fenol en chloor tijdens chloring van effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties volledig verwaarloosbaar zijn. Daarnaast is volgens tel. inf. van DWB/RIZA de "de novo"-synthese van chloorfenol tijdens de chlorering van het effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties verwaarloosbaar t.o.v. de hoeveelheden chloorfenolen die in het influent en het effluent (na biologische zuivering) worden aangetroffen.

Bij de chloring t.b.v. drinkwaterbereiding is de kans op het ontstaan van chloorfenolen aanzienlijk groter omdat de chloorconcentratie veel hoger is. Ook bij het gebruik van chloordioxide of ozon als desinfectiemiddel kunnen chloorfenolen worden gevormd. Chloorfenolen kunnen ook uit andere organische verbindingen dan fenolen worden gevormd. De vorming van chloorfenolen tijdens de bereiding van drinkwater uit met fenolen verontreinigd ruw water, was één van de ernstigste drinkwaterkwaliteitsproblemen van de jaren vijftig en zestig (Morris, 1975; Burtschell et al., 1958). Momenteel is de problematiek minder actueel omdat de verontreiniging van de grondstof voor de drinkwaterbereiding met fenolen sterk is afgenomen en het gebruik van chloor bij de drinkwaterbedrijven is gereduceerd. Vorming van chloorfenolen (met name monochloorfenol) bij chloring van drinkwater in Nederland is zeer gering en zal minder dan 0,05 ton per jaar bedragen (Verschueren, 1983; de Bruin, 1985; tel inf.

DBW/RIZA; tel. bedr. inf.). Het chloren van drinkwater zal in de toekomst nog verder afnemen.

Bij bepaalde industriële processen kunnen fenolen en chloor tesamen in het afvalwater belanden. De verwachting is dat de hoeveelheden chloorfenolen (m.n. mono- en dichloorfenol) die hierdoor worden gevormd kleiner dan 0,1 ton per jaar zullen zijn (0,01-1 ton per jaar).

#### 2.2.11. Grensoverschrijdende emissies

##### - Oppervlaktewater

De aanvoer van chloorfenolen via Rijn en Maas is gemeten door Rijkswaterstaat (zie hfdst. 4). In Rijn en Maas zijn slechts gegevens bekend over de aanwezigheid van pentachloorfenol, 2,4,5- en 2,4,6-trichloorfenol. Uitgaande van eenzelfde verhouding tussen deze drie chloorfenolen en de overige chloorfenolen die in Nederlandse wateren meetbaar aanwezig zijn (Wegman en Hofstee, 1983; Wammes et al., 1985; Wammes et al., 1986; Canton et al., 1987) wordt geschat dat de totale hoeveelheid aan chloorfenolen die via Rijn en Maas Nederland binnenkomt maximaal in de orde van grootte van 10 ton per jaar is, waarbij de bijdrage van de individuele derivaten rond de 1 ton per jaar bedraagt. De import van PCP wordt geschat op 2,7 ton per jaar en de export op 2,9 ton per jaar (zie figuur 4.2.). De aanvoer via grensoverschrijdende beken is gezien het relatief geringe debiet (< 1 % van dat van Rijn + Maas) buiten beschouwing gelaten.

##### - Lucht

Informatie over de concentratie van chloorfenolen is zeer beperkt (zie hfdst. 4); aangenomen wordt dat de concentraties van de individuele chloorfenolen tussen < 0,1-0,5 ng.m<sup>-3</sup> liggen. De grensoverschrijdende toevoer van pentachloorfenol via de lucht wordt ruwweg geschat op 14 ton, de afvoer op 51 ton per jaar (zie figuur 4.2.).

2.2.12. Stedelijk afval

Het RIVM (1988b) heeft het gehalte aan chloorfenolen in zakkenvuil bepaald: gemiddeld bevat 1 ton afval 614 mg chloorfenolen (tabel 2.7.).

Tabel 2.7. Samenstelling zakkenvuil (Janssens et al., 1988; Cornelissen, 1987)

Materiaal	Gew. % droge fractie	% Water	Concentratie ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; droog)			
			2,4,5- TCP	2,3,4,6- TeCP	2,3,5,6- TeCP	PCP
Rubber/leer	0,9	4,3	105	780	69	10800
Hout	0,4	2,9	< 20	< 20	< 20	980
Plastic	6,4	24,2	< 20	56	< 20	1370
Textiel	1,7	18,8	< 20	74	< 20	152
Tapijt/matten	0,3	7,8	< 20	139	< 20	2850
Papier	26,0	33,1	< 20	61	< 20	2400
Rest	64,3					

De samenstelling en de verwerking van stedelijk afval worden weergegeven in tabel 2.8. Via extrapolatie van bovenstaande gegevens kan, uitgaande van een aantal aannames, geschat worden dat jaarlijks ca. 54 ton chloorfenolen (meer dan 99 % PCP) in het stedelijk afval aanwezig is (tabel 2.8.). Van deze hoeveelheid wordt jaarlijks naar schatting ca. 35 ton gestort. Chloorfenolen worden in percolatiewater van stortplaatsen in het algemeen aangetroffen in concentraties van enkele  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  of zijn niet aantoonbaar. De emissie van chloorfenolen door percolatiewater van stortplaatsen wordt geschat op minder dan 0,001 ton per jaar (RIVM, 1989).

In stortplaatsen zijn de omstandigheden zodanig dat pentachloorfenol waarschijnlijk nauwelijks zal worden afgebroken en, zoals ook uit bovenstaande blijkt, nauwelijks zal uitlogen. Een gering deel van de PCP uit stortplaatsen zal met stortgas worden verwijderd (RIVM, 1989). De totale hoeveelheid PCP die in stortplaatsen aanwezig is ligt in de grootte-orde van 600 ton.

Uit een éénmalige proef bij AVR, Roteb en AVI Alkmaar (tezamen 50% van de Nederlandse vuilverbrandingscapaciteit) (Sein et al., 1989) is berekend dat tijdens de verbranding van stedelijke afval in Nederland jaarlijks 0,04 ton chloorfenolen naar lucht worden geëmitteerd, 0,02-0,03 ton in de vliegias belandt en het overige deel van de aangevoerde hoeveelheid chloorfenolen wordt vernietigd.

Tabel 2.8. Chloorfenolstromen bij stedelijk afval verwerking (Bremmer et al., 1987; Janssens et al., 1988; Siemons, 1988)

	Hoeveelheid (Mton per jaar)	Chloorfenolen (ton per jaar)			
		2,4,5- TCP	2,3,4, 6-TeCP	2,3,5, 6-TeCP	PCP
<u>Aanvoer</u>	7,5	0,003	0,2	0,002	54,2
<u>Verwerking</u>					
verbranden	2,6	0,001	0,06	0,001	18
storten	4,2	0,002	0,08	0,001	35
papier t.b.v. hergebruik	0,5		0,03		1,2
glas uit glasbakken	0,2				

Aangenomen is dat:

- PCP-lauraat bevattende sponzen geheel met zakkenvuil worden afgevoerd;
- klein bedrijfsafval en grof huishoudelijk afval eenzelfde gemiddeld chloorfenolgehalte hebben als zakkenvuil, PCP-lauraat bevattend textiel en met PCP geïmpregneerd hout niet meegerekend;
- PCP-lauraat bevattend textiel (voornamelijk tenten en zonwering) in het afvalstadium geheel met stedelijk afval wordt afgevoerd (waarschijnlijk voor een aanzienlijk deel met grof huishoudelijk afval);
- dat de hoeveelheid PCP die met PCP-geïmpregneerd hout (met name pallets, groente- en fruitkisten en gevelbetimmering) per jaar wordt verbrand naar schatting 13 ton per jaar bedraagt en de hoeveelheid die jaarlijks wordt gestort naar schatting 27 ton;
- glas uit glasbakken geen chloorfenolen bevat;
- oud papier dat wordt hergebruikt eenzelfde chloorgehalte heeft als de papierfractie in zakkenvuil.

### 2.2.13. Zuiveringsslib

DWB/RIZA (1985) heeft chloorfenolen bepaald in zuiveringsslib van zes RWZI's. In 2 installaties werd 2,3,4,6-tetrachloorfenol aangetoond ( $0,1$  en  $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Evenééns in 2 installaties werd pentachloorfenol aangetoond ( $0,2$  en  $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Andere chloorfenolen waren niet aantoonbaar. Opvallend was dat tetra- en pentachloorfenol alleen werden aangetoond als het slib aeroob gestabiliseerd was. Waarschijnlijk worden tetra- en pentachloorfenol tijdens anaerobe slibstabilisatie beter (i.t.t. 3.3.2.) afgebroken dan bij aerobe slibstabilisatie. Uit aanvullend literatuur onderzoek (DWB/RIZA, 1985) blijkt dat PCP in slib veelal niet aantoonbaar is.

Uitgaande van een mogelijk gemiddeld gehalte van  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  chloorfenolen (m.n. pentachloorfenol) in zuiveringsslib zou de totale hoeveelheid zuiveringsslib in Nederland (ca.  $0,6 \text{ Mton d.s. per jaar}$ ) minder dan  $0,035$  ton chloorfenolen bevatten. Zuiveringsslib wordt momenteel voor ca.  $40 \%$  gecontroleerd gestort,  $60 \%$  komt, via hergebruik, diffuus op de bodem (CBS, 1988). De diffuse bodembelasting van chloorfenolen via zuiveringsslib is derhalve minder dan  $0,02$  ton per jaar.

### 2.3. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Industriële productie van chloorfenolen vindt in Nederland niet plaats. Directe en indirecte toepassingen van chloorfenolen in Nederland zijn de laatste jaren sterk afgenomen en zijn momenteel, op toepassing van pentachloorfenyllauraat in de textiel- en kunstvezelindustrie (sponzen) na, vrijwel nihil.

Een overzicht van de emissies vanuit de diverse bedrijfstakken en vanuit diffuse bronnen naar het milieu in Nederland in 1987 is gegeven in tabel 2.9.

Tabel 2.9. Bronnen en emissies van chloorfenolen in Nederland in 1987 in ton/jaar

Bronnen	Bodem diffuus	Lucht	Oppervlakte- water	Aantal bronnen
<u>Monochloorfenol</u>				
- drinkwaterbereiding			< 0,05	
<u>Dichloorfenol</u>				
- huishoudens diffuus			0,08	
- bedrijven diffuus			0,08	
<u>Trichloorfenol</u>				
- lederindustrie			0,08	ca. 45
- huishoudens diffuus			0,07	> 1000
- bedrijven diffuus			0,07	> 1000
- papierindustrie			< 0,25	ca. 35
<u>Tetrachloorfenol</u>				
- huishoudens diffuus			0,2	> 1000
- bedrijven diffuus			0,2	> 1000
<u>Pentachloorfenol</u>				
- champignonteelt	0,25		0,4	> 100
- huishoudens *			0,3	> 1000
- bedrijven diffuus			0,3	> 1000
- lederindustrie			0,15	ca. 45
- papierindustrie			<0,1	ca. 35
- textiel **	5	2,1	2,6	> 1000
- bestrijdingsmiddelen	0,5-1,0			> 1000
- zuiveringsslib	<0,02			> 1000
- hout t.g.v. gebruik verleden		ca.35		> 1000
- hout t.g.v. import		ca.13		> 1000
- verbranding stedelijk afval		0,04		12
<u>Chloorfenolen</u>				
- afbraak/omzetting bestrijdingsmiddelen	<2		<0,17	> 1000
- "De Novo"-synthese industriële processen			<0,10	> 100
<b>Totaal</b>	<b>7</b>	<b>50</b>	<b>5</b>	

\* Inclusief pentachloorfenyllauraat uit sponzen

\*\* Pentachloorfenyllauraat (uitgedrukt in hoeveelheid PCP)

De emissies naar bodem en oppervlaktewater bedragen respectievelijk 7 en 5 ton per jaar. De emissie naar lucht is beduidend hoger en bedraagt naar schatting 50 ton per jaar en wordt veroorzaakt door uitdamping uit hout dat in het verleden met pentachloorfenol is verduurzaamd en door de import van met pentachloorfenol behandeld hout en houtprodukten.

De bijdrage door grensoverschrijdende emissies via het oppervlaktewater en de lucht bedraagt naar schatting respectievelijk maximaal 10 ton en 14 ton per jaar (zie hfdst.4).

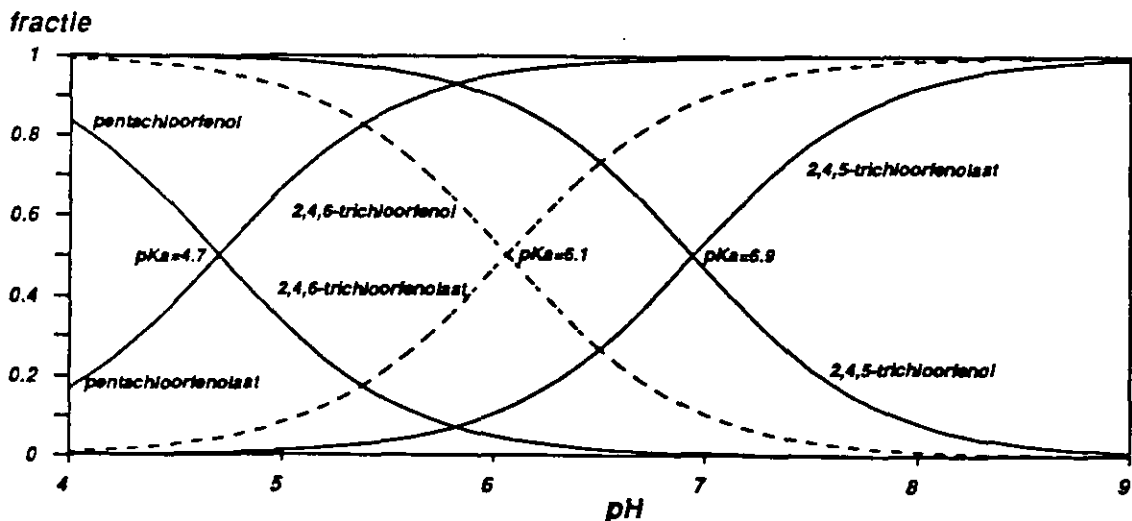
Import van met chloorfenolen behandelde materialen anders dan hout (leer, textiel, lijm, papier) is een (beperkte) bron van chloorfenolen in Nederland. Deze materialen belanden uiteindelijk veelal in het stedelijk afval. Met stedelijk afval worden naar schatting 54 ton chloorfenolen (meer dan 99 % PCP) afgevoerd. Hiervan wordt ca. 18 ton door verbranding vernietigd, ca. 35 ton wordt gestort, terwijl papier dat wordt hergebruikt meer dan ca. 1 ton chloorfenolen bevat (op jaarbasis).

### 3. VERSPREIDING EN OMZETTING

#### 3.1. SPECIATIE

In de neutrale, ongedissocieerde vorm gedragen chloorfenolen zich als matig tot slecht wateroplosbare hydrofobe stoffen. De hydrofobiciteit, uitgedrukt als de water-octanol partiticoëfficiënt ( $K_{ow}$ ), loopt op met het aantal chlooratomen aan de ring van ca. 100 voor 2-monochloorfenol tot meer dan 10.000 voor het slecht wateroplosbare pentachloorfenol (zie hfdst. 1). Op grond hiervan zou men verwachten dat PCP in water een affiniteit voor biota en slib/sediment/bodem vertoont, die ook orden van grootte uitstijgt boven die van van de lager gechloroerde fenolen. Dat dit niet het geval is, is te verklaren uit het zure karakter van deze verbindingen; de dissociatieconstante ( $pK_a$ ) voor pentachloorfenol is eveneens orden van grootte lager dan voor monochloorfenol. Bovendien is de  $pK_a$  van pentachloorfenol een aantal eenheden lager dan de pH van een doorsnee oppervlaktewater, terwijl de  $pK_a$  van monochloorfenol ongeveer 9 is. Dus de vorm waarin een chloorfenol in de waterfase voorkomt, als een neutrale hydrofobe verbinding of als een goed oplosbaar fenolaat anion, is afhankelijk van de  $pK_a$  van het betreffende chloorfenol én van de pH van het milieu waarin het zich bevindt.

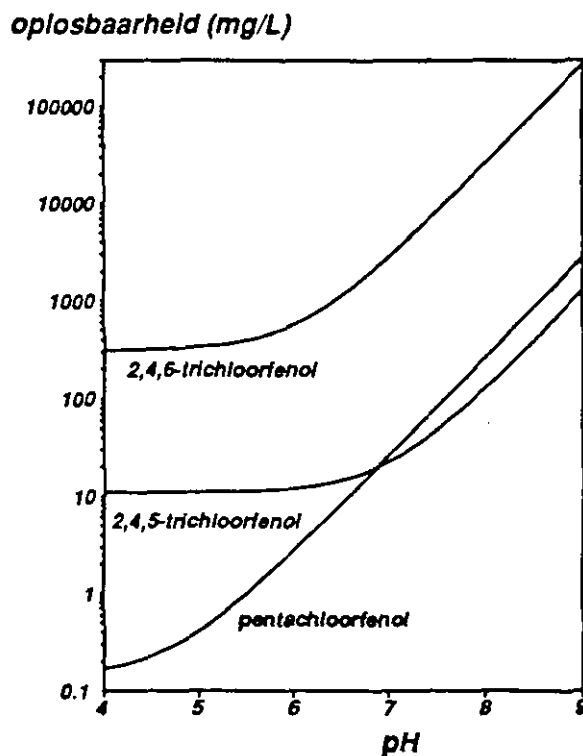
In figuur 3.1. zijn voor de 3 belangrijkste chloorfenolen (zie par. 4.4.) de speciatiëcurven weergegeven als functie van de pH. In water van pH = 7 komen monochloorfenolen ( $pK_a = 9$ ) voornamelijk voor als neutrale verbindingen (niet weergegeven in figuur 3.1.).



Figuur 3.1. Het relatieve voorkomen van 2,4,5-trichloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol als functie van de pH



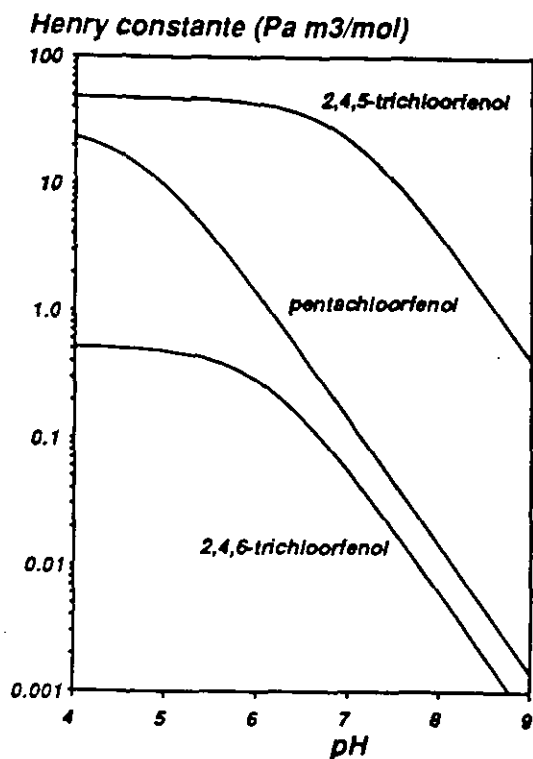
De verhouding 2,4,5-trichloorfenol/fenolaat is in neutraal milieu 1:1 en het "zure" pentachloorfenol is dan voornamelijk in de fenolaatvorm aanwezig. Figuur 3.1. laat zien hoe opvallend de speciatieovergang kan zijn voor de beide trichloorfenolen en pentachloorfenol in aquatische systemen met een pH tussen 5 en 8. In dit relevante pH-traject neemt de oplosbaarheid sterk toe (figuur 3.2.) met als consequentie dat de distributiecoëfficiënten die aan de wateroplosbaarheid gerelateerd zijn, zoals water-slib/sediment en water-lucht, eveneens sterk variëren met de pH.



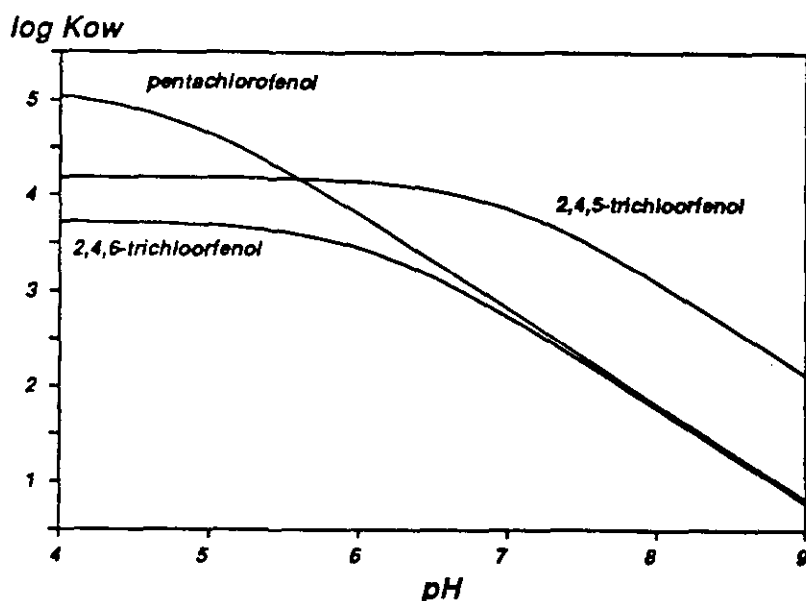
Figuur 3.2. Oplosbaarheid van een aantal chloorfenolen in water bij verschillende pH's

De totale oplosbaarheid, bij een bepaalde pH, is gedefinieerd als de som van de verzadigingsconcentraties van de fenol- en de fenolaatvorm en kan worden berekend door de -lage- oplosbaarheid van de neutrale fenolvorm te vermenigvuldigen met een factor  $1+K_a/[H^+]$ . Door de dampspanning en de oplosbaarheid in octanol te relateren aan de totale oplosbaarheid in water wordt een schijnbare Henry-constante, respectievelijk  $K_{ow}$  verkregen als functie van de pH (zie figuren 3.3. en 3.4.). De log  $K_{ow}$ -curve voor

pentachloorfenol verschilt in dit pH-gebied weinig van experimentele gegevens van Kaiser en Valdmanis (1982). Bij  $\text{pH} > 9$  blijkt uit deze publikatie echter dat het lipofiele karakter van pentachloorfenolaatzout een rol gaat spelen. Schellenberg et al. (1984) en Westall et al. (1985) hebben waargenomen dat dit effect bij een lagere pH kan optreden naarmate de ionsterkte toeneemt.



Figuur 3.3. Schijnbare Henry-constante als functie van de pH



Figuur 3.4. Log Kow als functie van de pH

In de atmosfeer komen chloorfenolen in het algemeen in gasvormige toestand voor. Als vuistregel geldt dat verbindingen met een dampdruk van meer dan  $10^{-4}$  Pa voor minimaal 80% in de gasfase voorkomen (Wittlinger en Ballschmiter, 1987). Bij analyse van aerosolmonsters is niet of nauwelijks chloorfenol aangetoond (Leuenberger et al., 1985).

### 3.2. GEDRAG IN DE BODEM

#### 3.2.1. Verspreiding

Vervluchtiging vanuit de bodem is voor chloorfenolen een verwaarloosbaar proces (Murthy et al., 1979; Valo en Salkinoja-Salonen, 1986; Scheunert et al., 1986; en Lagas et al., 1988).

De sorptie in het systeem water/bodem wordt beschreven door de bodem-water-verdelingscoëfficiënt  $K_{bw}$ . De grootte van  $K_{bw}$  hangt af van de stof-eigenschappen (zie paragraaf 3.1.) en de bodemeigenschappen zoals pH, AEC (anionen-omwisselingscapaciteit), organisch stofgehalte, basebezetting van de CEC (kationen-omwisselingscapaciteit), kleitype en kleigehalte.

Voor de neutrale chloorfenolmoleculen gelden in het algemeen andere sorptiemechanismen dan voor de fenolaat-anionen. De sorptie van de neutrale chloorfenolmoleculen wordt gezien als een vorm van hydrofobe sorptie (Matthes, 1989; Karickhoff, 1981; Lagas, 1988).

$$K_{bw} = f_{oc} \times A \times K_{ow}^B \dots\dots\dots I$$

waarin:  $f_{oc}$  = de fractie organisch koolstof

$A, B$  = constante

$K_{ow}$  = de octanol-water-verdelingscoëfficiënt

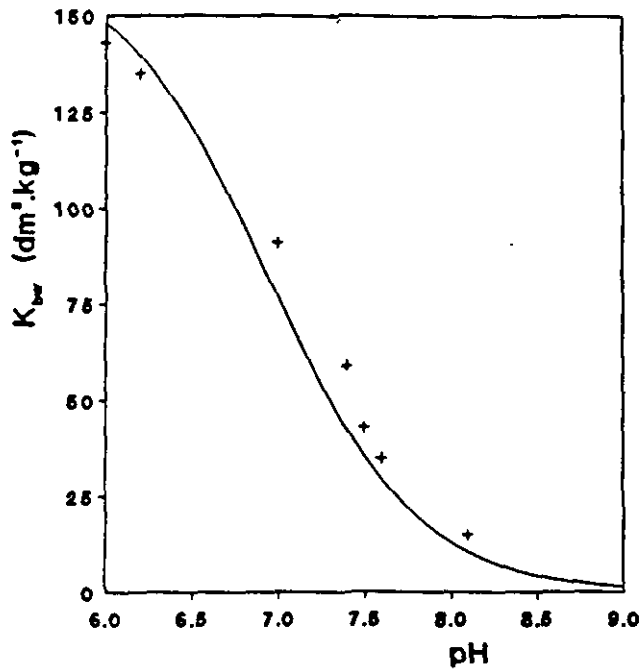
Als de pH van de bodem in de buurt van de  $pK_a$  van een stof of daarboven is, moet rekening worden gehouden met de dissociatie van een chloorfenol. Door Schellenberg et al. (1984) werd voornoemde relatie aangepast tot:

$$K_{bw} = f_{nd} \times f_{oc} \times A \times K_{ow}^B \dots\dots\dots II$$

waarin:  $f_{nd}$  = de fractie niet-gedissoceerde moleculen

$$f_{nd} = 1 / (1 + 10^{(pH - pK_a)})$$

Door te corrigeren voor de fractie gedissocieerde moleculen konden gemeten waarden redelijk worden voorspeld (zie figuur 3.5.).



Figuur 3.5. Voorspelde versus experimenteel bepaalde bodem-water verdelingscoëfficiënten voor 2,4,5-trichloorfenol (Schellenberg et al, 1984)

Door Lagas (1988) werd aan de hand van een onderzoek met vijf chloorfenolen (3-MCP, 3,4-DCP, 2,4,5-TCP, 2,3,4,6-TeCP en PCP) in verschillende gronden en kunstmatige systemen gevonden dat als relatie II wordt herschreven tot III de hydrofobe sorptie van alle chloorfenolen binnen een factor 2 nauwkeurig kan worden voorspeld als  $\log A = 0.62$  (SE = 0.14) en  $B = 0.75$  (SE = 0.04).

$$\log K'_{oc} = \log A + B \times \log Kow \dots \dots \dots III$$

$$\text{waarin: } K'_{oc} = K_{bw} / (f_{oc} \times f_{nd})$$

onder de voorwaarden dat de pH van de grond  $\leq pK_a + 1$  en de concentratie niet-gedissocieerde moleculen kleiner is dan  $0,5 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Behalve sorptie van niet gedissocieerde moleculen kan ook sorptie van de fenolaat-anionen optreden. Van belang bij fenolaatsorptie is de pH en het organisch stofgehalte van de bodem en de ionensterkte van het bodemvocht of grondwater (Westall et al. ,1985). De sorptie van gedissocieerde moleculen is onvoldoende onderzocht om een kwantitatieve voorspelling mogelijk te maken. Lagas (1988) constateert dat voor tetra- en pentachloorfenol de fenolaatsorptie een factor 15 tot 30 lager is dan de hydrofobe sorptie.

De mobiliteit van chloorfenolen in de bodem wordt aangegeven als een vertraging van de transportsnelheid ten opzichte van de transportsnelheid van water:

$$v_w = R \times v_s \dots\dots\dots IV$$

waarin:  $v_w$ ,  $v_s$  = de transportsnelheid van water resp. stof

$R$  = de vertragingfactor

met  $R = 1 + K_{bw} \times \rho / \theta$

waarin:  $\rho$  = de droge volumieke massa van de bodem

$\theta$  = het volumieke vochtgehalte

De vertragingfactor wordt berekend uit IV met behulp van de bodem-water-verdelingscoëfficiënt, de droge volumieke massa van de bodem en het volumieke vochtgehalte. De mobiliteit van chloorfenolen hangt dus af van bodem- en stoffeigenschappen en kan uiteenlopen van zeer mobiel (lage pKa, hoge pH en lage Kow) tot vrijwel immobiel (hoge pKa, lage pH en hoge Kow). In tabel 3.1. is dit voor enkele chloorfenolen uitgewerkt.

Tabel 3.1. Vertragingfactoren van enkele chloorfenolen bij verschillende pH's en organische stofgehalten van de bodem

$f_{oc}$	pH	2,4,5-TCP	2,4,6-TCP	PCP
0,001	4	22	10	97
0,001	6	19	6,0*	6,6*
0,001	8	2,5*	1,1*	1,1*
0,01	4	220	100	970
0,01	6	190	60	66*
0,01	8	25*	11*	11
0,1	4	2.200	1.000	9.700*
0,1	6	1.900*	600*	660*
0,1	8	250*	110*	106*

Vertragingfactoren berekend met behulp van de relaties II, III en IV met pKa respectievelijk 6,9; 6,1 en 4,7 en log Kow respectievelijk 4,2; 3,7 en 5,2 voor 2,4,5-CP, 2,4,6-CP en PCP. Voor  $\rho$  is de waarde  $1,4 \text{ kg.m}^{-3}$  aangenomen en voor  $\theta$  0,4

\* Deze vertragingfactor is een onderschatting omdat ook nog fenolaatsorptie een rol kan spelen (Lagas, 1988)

### 3.2.2. Omzetting

#### - Abiotische omzetting

Erickson et al. (1988) rapporteren voor 2,3-di- en 2,5-dichloorfenol abiotische halfwaardetijden van 12 tot 37 dagen. Complexvorming als gevolg van auto-oxidatie of omzetting door andere oxidatieprocessen (bv. met metaalionen) is aangetoond. Shannon en Bartha (1988) toetsen de auto-oxidatie tot complexen voor immobilisatie van chloorfenolen. Onderzoek van Van den Berg (1989) en Weijnen (1989) wees niet op chemische omzetting van chloorfenolen (één vertegenwoordiger per isomeer) in bodemmateriaal. Fotolyse van chloorfenolen is in de bodem alleen mogelijk aan het bodemoppervlak en speelt daarom ook een geringe rol (Kaufman, 1978).

#### - Biodegradatie

Biologische omzetting, zowel aerob als anaerob, is voor (vrijwel) alle chloorfenolen aangetoond. Mineralisatie en/of gebruik als koolstof- en energiebron is voor een beperkte groep congenereen aangetoond. Aerobe en anaerobe mineralisatie is beschreven voor de monochloorfenolen, 2,4-dichloorfenol en pentachloorfenol en alleen aerob voor 2,4,5-trichloorfenol. Een groot aantal reïncultures zijn geïsoleerd die chloorfenolen aerob kunnen afbreken. Anaerob zijn nog geen reïncultures beschreven.

Biologische omzetting van chloorfenolen in de bodem is met name onderzocht voor pentachloorfenol (Engelhardt et al., 1986) en dan nog met name voor verontreinigde situaties. De algemeen gehanteerde stelling dat anaerobe afbraak sneller zou gaan dan aerobe afbraak lijkt een gevolg te zijn van het gehanteerde uitgangsmateriaal.

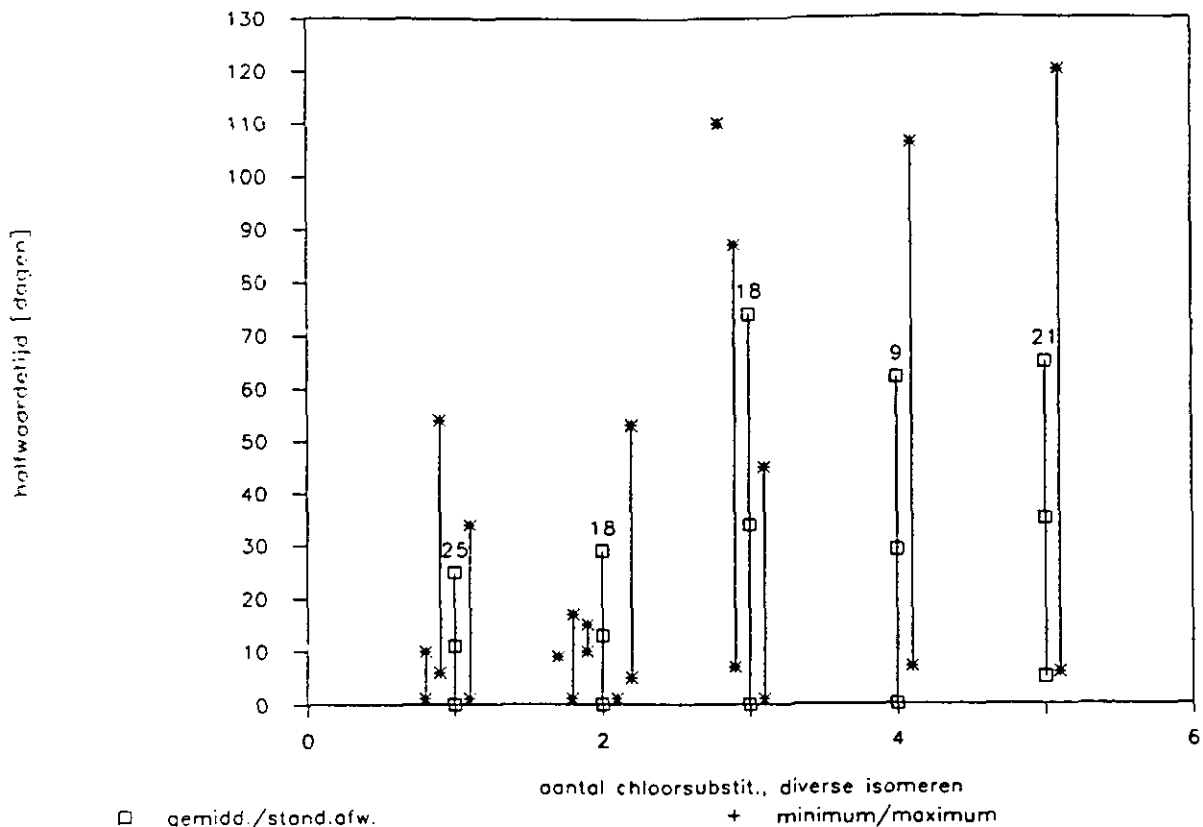
In verschillende studies (Baker en Mayfield, 1980; Valo en Salkinoja-Salonen, 1986; Alexander en Aleem, 1961; McRae en Alexander, 1965; Alexander en Lustigman, 1966; Vonk et al., 1981; Van den Berg, 1989; Weijnen et al., 1989) is de aerobe omzetting van de meeste chloorfenolen aangetoond met uiteenlopende en niet eenduidige snelheden. Met name chloorfenolen met chloorsubstituenten op de meta-plaats worden traag omgezet.

Biologische omzetting van chloorfenolen vindt via een aantal routes plaats, O-methylering met vorming van anisolen, hydroxylering en hydrolytische dechlorering met vorming van dihydroxyverbindingen en reductieve dechlorering met vorming van lager gechloroerde fenolen. De mechanismen

voor aerobe omzetting van de chloorfenolen kunnen verschillen tussen de verschillende microorganismen (Karns et al., 1983; Apajalahti en Salkinoja-Salonen, 1986).

De kinetiek van de omzetting van chloorfenolen in de bodem is geenszins eenduidig beschreven en afhankelijk van bodemeigenschappen, biomassa en chloorfenolconcentreer. Meestal kan het proces bij lage substraatconcentraties met een (pseudo) eerste orde kinetiek beschreven worden. Valo en Salkinoja-Salonen (1986) rapporteerden halfwaardetijden van 25 tot 50 dagen voor de verschillende chloorfenolen gedurende een compostering. Vonk et al. (1981) stelden voor pentachloorfenol een halfwaardetijd vast van 11 dagen of langer en voor 2,4,5-trichloorfenol varieerde de halfwaardetijd van 8 tot 11 dagen. In onderzoek van Van den Berg (1989) en Weijnen et al. (1989) werden halfwaardetijden voor aerobe omzetting van een zestal chloorfenolen (één vertegenwoordiger per isomeer) in een viertal gronden geconstateerd van 1 tot 100 dagen. Duidelijk bleek ook de invloed van de biomassa op de kinetiek, die voor een algemene beschrijving van de kinetiek een tweede orde reactie rechtvaardigt. De afbraaksnelheid lijkt met name bij sterkere sorptie van de chloorfenolen (in gronden met een hoog organisch stofgehalte en/of een lage zuurgraad) beperkt te worden door de desorptiesnelheid. Dit laatste wordt ook gesuggereerd uit onderzoek naar een landfarming van pentachloorfenol verontreinigde grond, waar een halfwaardetijd van 21 dagen werd gevonden (Verschoor et al., 1988).

Alle literatuurgegevens tesamen wijzen op halfwaardetijden voor de chloorfenolen van enkele tot tientallen dagen; deze gelden echter uitsluitend voor aerob gestimuleerde systemen. De halfwaardetijden in het milieu kunnen derhalve langer zijn. Figuur 3.6. toont halfwaardetijden berekend voor aerobe afbraak (eigenlijk verdwijnen van de specifieke stof, dus inclusief grondgebonden residuvorming) onder aanname van eerste orde afbraak als functie van de mate van chlorering. Mono- en dichloorfenolen hebben kortere halfwaardetijden dan hoger gechlloreerde fenolen. De ligging van het gemiddelde en de spreiding in de waarnemingen voor de tri- en hoger gechlloreerde fenolen maakt een onderscheid in deze groep niet verder mogelijk. Opgemerkt wordt dat onder anaerobe condities (diepere bodemlagen) de halfwaardetijden langer zullen zijn.



**Figuur 3.6.** Berekende halfwaardetijden voor aerobe afbraak in de bodem

Over anaerobe omzetting is te weinig bekend om ook een dergelijk figuur te kunnen geven. In rijstvelden werden halfwaardetijden van 10 tot 70 dagen gerapporteerd (Kuwatsuka en Igarashi, 1975). Bij onderzoek in aquifers werd onder methanogene omstandigheden omzetting van chloorfenolcongeneren aangetoond met halfwaardetijden van 13 (alle mono's en 2,4-CP) tot honderden (enkele di's en 2,4,5-CP) dagen (Gibson en Suflita, 1986).

In de literatuur is in een aantal gevallen het effect van temperatuur en zuurgraad op de omzetting onderzocht. In het algemeen kan een optimale omzetting bij temperaturen van 10 tot 30 °C verwacht worden en bij neutrale pH. Omdat de zuurgraad van de bodem effect heeft op de ionisatie van chloorfenolen zal deze laatste uitspraak ook afhangen van het type chloorfenol en zijn zuurdissociatieconstante.

Hoewel in rein- en ophopingscultures een hoge graad van mineralisatie wordt gevonden voor de verschillende chloorfenolen, blijken deze in de bodem aanmerkelijk minder hoog. In het algemeen worden hiervoor waarden tot ca. 40% gerapporteerd (Weijnen et al., 1989; Vonk et al., 1981; Schuphan et al., 1987; Scheunert et al., 1986; Tieleman, 1989; Smith, 1985). McCall et al. (1981) rapporteerden een mineralisatie van 83 % voor afbraak van 2,4-dichloorfenol.



Gegevens over gebonden residuvorming (dat deel van de stof dat niet met behulp van uitputtende organische oplosmiddelenextractie van de grond vrijgemaakt kan worden) zijn vrijwel alleen over pentachloorfenol beschikbaar. Voor pentachloorfenol zijn percentages van 10 tot 44 % van de toegepaste dosis gevonden (Weiss et al., 1982; Scheunert et al., 1986; Vonk et al., 1981; Murthy et al., 1979). In een enkel geval van 2,4,6-trichloorfenol werd door Scheunert et al. (1986) een percentage van 61% vastgesteld en McCall et al. (1981) vonden voor 2,4-dichloorfenol percentages van 4 tot 22 %. Het mechanisme achter de gebonden residuvorming is nog niet opgehelderd, maar de humusfractie lijkt een belangrijke rol hierin te spelen (Weiss et al., 1982). In het onderzoek van Weijnen et al. (1989) en Tieleman (1989) is gebonden residuvorming tot 50 % waargenomen voor 4-mono- en 3,4-dichloorfenol. Uit dit onderzoek zijn sterke aanwijzingen gevonden dat de gebonden residuvorming niet het chloorfenol zelf betreft, maar dat het een produkt van een microbiële omzetting betreft, mogelijk het corresponderende anisool, zoals ook Murthy et al. (1979) suggereren.

Dec en Bollag (1988) onderzochten de omzetting van humusgebonden chloorfenolen en stellen dat slechts een beperkt deel (tot 20%) weer beschikbaar kan komen voor andere omzettingsprocessen. De rest zit meer aan 'kern'materiaal gebonden.

### **3.3. GEDRAG IN OPPERVLAKTEWATER**

#### **3.3.1. Verspreiding**

Vervluchtiging van chloorfenolen vanuit de waterfase speelt nagenoeg geen rol van betekenis. Van de monochloorfenolen is 2-chloorfenol het meest vluchtig en heeft een halfwaardetijd van 15 dagen in 1 m diep water dat geroerd wordt (Krijgsheld en Van der Ven, 1986). Hoewel de dampdruk en de wateroplosbaarheid van de niet-gedissoceerde vorm van sommige chloorfenolen, met name pentachloorfenol, een indicatie zijn voor een niet te verwaarlozen transport vanuit de waterfase naar de lucht, wordt dit proces gecontroleerd door de dissociatie in water en is dus afhankelijk van de pH. In turbulente ondiepe wateren bij pH lager dan 5 kan vervluchtiging van pentachloorfenol een rol spelen (Klöpffer et al., 1982). Echter in het pH-gebied, relevant voor de Nederlandse situatie, is pentachloorfenol goed oplosbaar (zie 3.1.) en is vervluchtiging verwaarloosbaar t.o.v. andere

processen zoals adsorptie en degradatie. Dit werd bevestigd in veldstudies door Crossland et al. (1986).

Adsorptie aan gesuspendeerde deeltjes en sediment is belangrijk voor transport door het aquatische milieu en voor verwijdering vanuit de waterkolom naar de onderwaterbodem. De hydrofobiciteit van chloorfenolen in de niet-gedissocieerde toestand neemt toe met het aantal chlooratomen. In de pH-range van 6,5 tot 8,5 zijn de verschillen echter kleiner omdat de hoger ge-chloreerde fenolen als fenolaat goed wateroplosbaar zijn. De schijnbare Kow en de daaraan gerelateerde adsorptieconstante zijn in neutraal milieu nage-noeg gelijk voor 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol (zie 3.1.). Op grond van de voor de pH gecorrigeerde Kow zou 2,4,5-trichloorfenol zelfs sterker geadsorbeerd worden dan pentachloorfenol (zie 3.1.). Dit is consis-tent met de gemeten concentraties chloorfenolen in water ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) en sedi-ment ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) in Nederland (Wegman en Van den Broek, 1983). De verhouding varieerde tussen 15 en 440 en bedroeg 43, 15 en 20 voor respectievelijk 2,4,5-trichloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol. Er was geen tendens waarneembaar van hogere sediment/water ratio's naarmate het aantal chlooratomen groter is. Adsorptie van monochloorfenolen is verwaarloosbaar evenals adsorptie van chloorfenolen aan anorganische deeltjes (Schellenberg et al., 1984). Bij natuurlijke pH-waarden neemt de adsorptie van penta-chloorfenol af met toenemende pH (Ontario Ministry of the Environment, 1984), corresponderend met de pH-afhankelijke hydrofobiciteit (zie 3.1.). Schellenberg et al. (1984) stellen echter dat dit slechts geldt voor water met een lage ionsterkte ( $I < 0,001 \text{ M}$ ) en een pH die niet hoger is dan één eenheid ten opzichte van de pKa van het betreffende chloorfenol. Dus voor het "zure" pentachloorfenol ( $\text{pKa} = 4,7$ ) zou dit slechts beperkt zijn tot aquatische systemen met een  $\text{pH} < 5,7$ . Bij hogere pH-waarden en een grotere ionsterkte, zoals in het mariene milieu, moet rekening gehouden worden met sorptie van het fenolaat-anion geassocieerd met een anorganisch kation. Westall et al. (1985) hebben dit ook aangetoond voor 2,3,4,5-tetrachloorfe-nol in octanol-water systemen met verschillende ionsterktes.

### 3.3.2. Omzetting

#### - Abiotische omzetting

Hydrolyse van chloorfenolen onder milieuomstandigheden is niet waarschijn-lijk; gegevens betreffende hydrolyse-snelheden werden niet in de literatuur aangetroffen.

De snelheid van oxidatie door fotochemisch gevormd singulet zuurstof [ $^1O_2$ ] blijkt afhankelijk te zijn van de speciatie van de uitgangsverbinding. Voor de niet-gedissocieerde vorm van zowel 2,4-dichloorfenol als 2,4,6-trichloorfenol is een snelheidsconstante van  $5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  gerapporteerd, voor de gedissocieerde vorm  $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Scully en Hoigné, 1987). Dit betekent dat bij een gemiddelde [ $^1O_2$ ] van  $4 \times 10^{-14} \text{ M}$  in de bovenste meter van het wateroppervlak de halveringstijd bij een pH van 7-8 gelijk is aan 62 uur. Hierbij dient bedacht te worden dat de hier genoemde singulet-zuurstof concentratie gemeten is op een zonnige dag, rond het middaguur. Aangezien de [ $^1O_2$ ] afhankelijk is van zowel het tijdstip van de dag alsook van het seizoen, terwijl de [ $^1O_2$ ] sterk met de diepte afneemt (exponentieel verminderende lichtintensiteit), zal de halveringstijd in Nederlandse oppervlaktewateren aanzienlijk langer zijn.

De oxidatiesnelheden van monochloorfenolen door reactie met fotochemisch gevormde gehydrateerde electronen en hydroxylradicalen bedragen respectievelijk  $4 \times 10^8$  (Anbar en Neta, 1967) en  $8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Farhataziz en Ross, 1977). Ook voor deze processen geldt dat de overall-snelheden in Nederlandse oppervlaktewateren aanzienlijk lager zullen zijn. Desondanks is door verschillende auteurs gemeld dat directe fotochemische omzettingen de belangrijkste bijdrage leveren aan de verwijdering van chloorfenolen uit het aquatische milieu. De fotolytische omzettingen van de lager gechlorideerde fenolen zijn vrij goed beschreven (Yasuhara et al., 1977 en Boule et al., 1982). Gezien het feit dat de lichtabsorptie karakteristieken van de gedissocieerde en de niet-gedissocieerde vorm van de verschillende chloorfenolen sterk verschillen, speelt de speciatie van de uitgangsverbinding ook in dit geval een belangrijke rol. De eerste stap in het afbraakproces is het verbreken van de C-Cl binding. De positie van het chloride atoom blijkt hierbij de omzetting sterk te beïnvloeden (Omura en Matsuura, 1971). Voor de moleculaire vorm van 2-chloorfenol is het hoofdprodukt catechol (fotolytische hydrolyse), bestraling van de anionische vorm leidt tot de vorming van pentadieenzuur, dat vervolgens dimeriseert. Bestraling van zowel de moleculaire als de anionische vorm van 3-chloorfenol leidt tot de vorming van resorcinol. 4-Chloorfenol reageert minder specifiek; de belangrijkste produkten zijn: hydroquinon, benzoquinon, trihydroxybenzenen en dihydroxybifenylen.

In het geval van de dichloorfenolen treedt fotohydrolyse bij voorkeur op de meta positie op; het gedrag van 2,3-, 2,5-, 3,4- en 3,5-dichloorfenol is

dan ook gelijk aan dat van 3-chloorfenol (Boule et al., 1984). Verder is gebleken dat de para-positie minder reactief is dan zowel de meta- als de ortho-positie. Het gedrag van 2,6- en 2,4-dichloorfenol is dan ook vergelijkbaar met dat van 2-chloorfenol.

Analoog hieraan zal het fotochemisch gedrag van de verschillende tri- en tetrachloorfenolen gelijk zijn aan dat van 3-chloorfenol, de enige uitzondering hierop vormt 2,4,6-trichloorfenol dat analoog aan 2-chloorfenol reageert; bestraling van 2,4,6-trichloorfenol leidt tot de vorming van gechlloreerde pentadieenzuren (Tissot et al., 1985). Bestraling van pentachloorfenol tenslotte levert als primaire fotoproducten tetrachloorresorcinol, tetrachloorcatechol en tetrachloorhydroquinon, daarnaast treedt fotoreductie op tot tetra- en trichloorfenolen (Wong en Crosby, 1981). Als bijprodukten van de fotolyse van pentachloorfenol is door een aantal auteurs de vorming van gechlloreerde dibenzodioxines beschreven (Crosby et al., 1971; Crosby en Wong, 1976; Buser en Bosshart, 1976).

Door het combineren van enerzijds gemeten kwantumopbrengsten van verschillende chloorfenolen onder laboratoriumcondities en anderzijds veldgegevens betreffende fotolysesnelheden van specifieke chloorfenolen, kunnen de snelheden van de directe fotochemische omzettingen in Nederlandse oppervlaktewateren, worden berekend. Zo blijkt gaande van monochloorfenol naar tetrachloorfenol, de fotolysesnelheid af te nemen (Hwang en Hodson, 1986). Door Lemaire et al. (1985) is voor 2,4-dichloorfenol een jaargemiddelde halfwaardetijd in de bovenste millimeter van de waterkolom gemeten van 0,075 uur, terwijl onder dezelfde omstandigheden voor pentachloorfenol een halfwaardetijd van 0,14 uur gemeten kon worden. Daarnaast is door Crossland en Wolff (1985) een reactiesnelheidsconstante van  $0,15 - 0,34 \text{ dag}^{-1}$  gemeten in een 1 meter diepe plas, qua watersamenstelling vergelijkbaar met Nederlands oppervlaktewater. Door de hier weergegeven reactiesnelheidsconstanten te delen door de gemiddelde waterdiepte kan dan ook de fotolysesnelheid van pentachloorfenol in Nederlands oppervlaktewater worden berekend. Door deze getallen te combineren met de gegevens verzameld door Lemaire et al. kunnen vervolgens ook fotolysesnelheden voor de overige chloorfenolen worden afgeleid. Dit levert de volgende schattingen van de halfwaardetijd: monochloorfenolen: < 15 dagen, dichloorfenolen: tussen 7 en 15 dagen, tri-, tetra- en pentachloorfenol: tussen 12 en 28 dagen (zie figuur 3.7.).

### - Biodegradatie

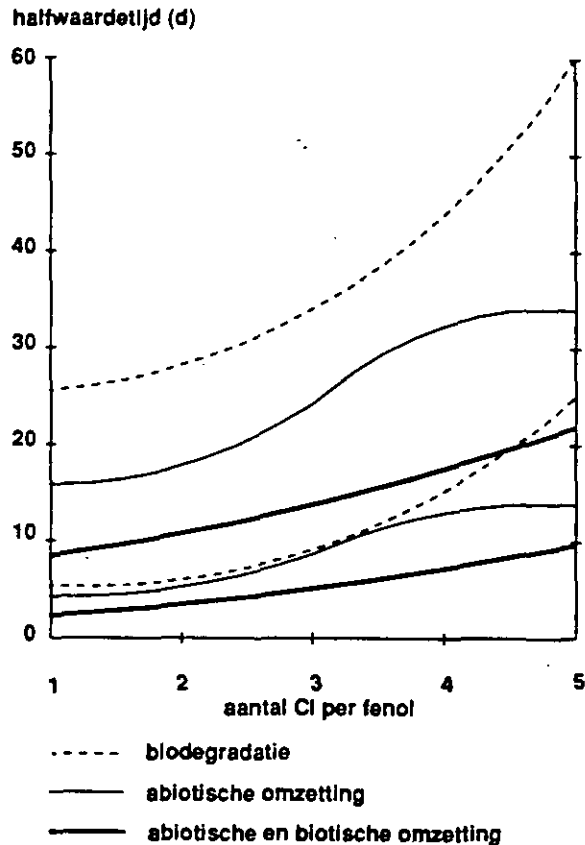
Over de biologische afbraak van chloorfenolen onder aerobe omstandigheden is zeer veel gepubliceerd. Reineke (1984) geeft een overzicht van het effect van chloor-substitutie op de afbraak van aromaten en de mogelijke degradatiemechanismen. Hoger gechloreerde fenolen zijn in het algemeen relatief moeilijk afbreekbaar (Banerjee, 1987) en bij de lager gechloreerde fenolen blijkt de positie aan de ring van invloed te zijn: 3-chloorfenol breekt langzamer af dan de andere mono-isomeren en 2,4-dichloorfenol (Krijgheld en van der Ven, 1986). Mono-, di- en trichloorfenolen kunnen als gemakkelijk biologisch afbreekbaar in water worden beschouwd zoals blijkt uit de resultaten van (inter-)nationale ringonderzoeken ("Ready Biodegradability"; OECD, 1981, 1988 en EEC, 1984).

Vanwege het stringente karakter van de screeningtoetsen worden de lager gechloreerde fenolen dan ook geacht vlot af breken in rwzi's en/of het ontvangende oppervlaktewater en zeewater. Dit is bevestigd voor 4-chloorfenol in een gesimuleerde rwzi (Popp, 1985), in rivieren en meren (Paris et al., 1983), in een estuarium (Hwang et al., 1986) en zeewater (de Kreuk en Hanstveit, 1981). Ook bleek in deze studies dat 2,4-, 3,4- en 2,6-dichloorfenol onder uiteenlopende omstandigheden biologisch afbreekbaar zijn, evenals 2,4,5- en 2,4,6-trichloorfenol. In zeewater echter bleek de microbiële afbraak van 2,4,5-trichloorfenol moeizaam te verlopen (de Kreuk en Hanstveit, 1981). Samenvattend kan worden gesteld dat indien andere omzettings- en uitwisselingsprocessen traag verlopen, biologische afbraak door aerobe micro-organismen het lot van de lager gechloreerde fenolen in het aquatische compartiment zal bepalen. De halfwaardetijd kan variëren van een dag tot een maand, sterk afhankelijk van de milieufactoren zoals temperatuur/seizoensvariaties, pH, saliniteit, de concentratie opgelost organisch koolstof (Shimp en Pfaender, 1985a) en humuszuren (Shimp en Pfaender, 1985b), het zuurstofgehalte en vooral de voorgeschiedenis van het betreffende oppervlaktewater ten aanzien van de aard en niveau van voormalige blootstelling aan organische microverontreinigingen. De omgevingsfactoren zijn van groter gewicht dan het aantal en de positie van de chlooratomen aan de benzeenring, hoewel doorgaans een meta-gesubstitueerde chloorfenol (3-chloorfenol en 2,4,5-trichloorfenol) moeilijker afbreekt dan de andere isomeren.

Over biodegradatie van tetrachloorfenol in natuurlijke aquatische systemen werd geen literatuur aangetroffen, dit in tegenstelling tot pentachloorfenol, waarvan omzetting tot pentachlooranisool en mineralisatie onder

uiteenlopende veldomstandigheden werd aangetoond (Pignatello et al., 1986; DeLaune et al., 1983; de Kreuk en Hanstveit, 1981; Liu et al., 1981 en Engelhardt et al., 1986). Interpolerend van de lager gechlloreerde fenolen naar pentachloorfenol (Banerjee, 1987) mag worden afgeleid dat ook tetrachloorfenolen uiteindelijk worden afgebroken in oppervlaktewater. De gemiddelde halfwaardetijd voor microbiële omzetting van de hoger gechlloreerde fenolen is derhalve significant langer dan bij de lager gechlloreerde fenolen. Daarom zijn interacties met vaste deeltjes en abiotische omzetting, met name fotolyse, meestal meer latsbepalend dan de biologische afbraak (Crossland et al. 1986; Hwang et al., 1986).

Onder anaerobe omstandigheden kunnen chloorfenolen door micro-organismen reductief gedechloreerd worden. Deze reactie verloopt bij methaan-vormende condities en werd voor pentachloorfenol waargenomen in ondergelopen grond i.v.m. de rijstteelt (Ide et al., 1972). Ook in de anaerobe gistingstank van een rwzi werd sequentiële reductieve chloorverwijdering waargenomen, meestal gevolgd door volledige afbraak tot methaan. Voor een overzicht zij verwezen naar Tiedje et al. (1987). Gibson en Suflita (1986) en Kohring et al. (1989) hebben de reductieve dechlorering van mono-, di- en trichloorfenol, gevolgd door mineralisatie, aangetoond in waterbodems. Anaerobe afbraak door bacterien is in het algemeen langzamer dan aerobe processen en dat geldt ook voor de reductieve dehalogenering. Bovendien blijkt dit type omzetting door gespecialiseerde bacteriën te worden uitgevoerd, met als gevolg dat adaptatietijden voor afbraak per lokatie aanzienlijk kunnen verschillen. Belangrijk voor het water/waterbodemsysteem lijken de aanwijzingen dat hoger gechlloreerde aromaten in het anaerobe compartiment gemakkelijker worden omgezet dan de lager gechlloreerde derivaten. Deze tendens is dus tegengesteld aan die in het aerobe compartiment. Daarom mag worden verwacht dat bij afwezigheid van nieuwe emissies van chloorfenolen naar het aquatische milieu, deze stoffen op termijn (maanden-jaren) uit het sediment zullen verdwijnen (zie figuur 3.7.).



Figuur 3.7. Ranges van afbraaksnelheden van chloorfenolen in water

### 3.4. GEDRAG IN LUCHT

#### 3.4.1. Depositie

Chloorfenolen worden zowel door droge als natte depositie uit de atmosfeer verwijderd. De depositiesnelheid hangt af van de (chemische) eigenschappen van de deponerende stof en het soort oppervlak (vegetatie, grond, water). Daarnaast is de depositiesnelheid afhankelijk van de weersomstandigheden (atmosferische stabiliteit). Een schatting van de droge depositieflux kan verkregen worden uit het produkt van depositiesnelheid en luchtconcentratie. Over de depositiesnelheden van chloorfenolen ontbreken gegevens. Depositiesnelheden van gasvormige organische verbindingen zijn in het algemeen zeer klein. Veronderstelt men een depositiesnelheid  $v_d = 10^{-3} \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (dit is in dezelfde orde van grootte als de depositiesnelheid van aceton; Judeikis, 1982) dan is de verwijderingssnelheid  $k_d = v_d/h = 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \%$  per uur.

Bij natte verwijdering kan onderscheid gemaakt worden tussen:

- uitwassen (wash-out, below-cloud scavenging), een proces dat zich onder de wolk afspeelt en waarbij gas- of deeltjesvormige verontreinigingen in de neerslag worden opgenomen tijdens de val van de neerslag;
- uitregenen (rain-out, in-cloud scavenging), een proces dat zich in de wolken afspeelt en waarbij stoffen in het wolkenwater worden opgenomen en vervolgens via de neerslag worden verwijderd.

Uitwassen is belangrijk voor aerosolen met afmetingen groter dan  $1 \mu\text{m}$  en voor goed oplosbare gassen. Bij minder goed oplosbare gassen als chloorfenolen zal het wolkenwater al vrijwel verzadigd zijn met deze verbindingen waardoor er onder de wolk weinig materiaal meer in de druppel kan worden opgenomen. Voor chloorfenolen zal uitregenen dus het belangrijkste verwijderingsproces vormen.

De efficiëntie van de natte verwijdering is afhankelijk van de oplosbaarheid en daardoor van de zuurgraad van het wolkenwater. Bij de voor regenwater "normale" pH van 4-5 is de oplosbaarheid weinig afhankelijk van de zuurgraad. Bij pH's groter dan 6-7 neemt de oplosbaarheid sterk toe.

De jaarlijkse belasting van de bodem door natte depositie kan geschat worden uit de concentratie in de neerslag en de neerslaghoeveelheid. Een karakteristieke verwijderingsconstante  $k_w$  voor natte depositie kan worden geschat met behulp van de scavenging-ratio  $W$  (de verhouding van de concentraties in de neerslag en de lucht, zie tabel 3.2.) en de gemiddelde regenintensiteit  $R$ :  $k_w = WR / h$

waarbij  $h$  de menglaaghoogte is. Bij de bepaling van  $k_w$  is uitgegaan van een jaarlijkse neerslaghoeveelheid van 750 mm en een gemiddelde menglaaghoogte van 800 m.

Tabel 3.2. Henry-constanten en scavenging-ratio\* voor enkele chloorfenolen

Verbinding	$H_3$ ( $\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$W_{\text{berek.}}$	$W_{\text{waargen.}}$	$k_w$ ( $\% \text{ uur}^{-1}$ )	Referentie
2,4-DCP	$1,1 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^4$	$4 \times 10^3$	0,04	(a)
2,4,5-TCP	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	0,18	(a)
2,4,6-TCP	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	0,18	(a)
PCP			$1 \times 10^5$	1,1	(b)

\*  $W_{\text{berek.}}$  is bepaald via de relatie  $W = RT/H$  voor  $T = 281 \text{ K}$ ,  $W_{\text{waargen.}}$  is bepaald uit de verhouding van gemeten concentraties in neerslag en lucht. Henry-constanten conform literatuur; deze wijken enigszins af van de waarden afleidbaar uit tabel 1.2.

(a) Leuenberger et al. (1985)

(b) Bruckmann et al. (1988b)



### 3.4.2. Omzetting

Atmosferische omzetting van chloorfenolen vindt plaats door reactie met OH-radicalen, via fotolyse en in mindere mate door reactie met andere verontreinigende componenten zoals NO<sub>2</sub>.

#### - Reactie met OH

In de reactie met een elektrofiel reagens als OH verhoogt een OH-substituent de reactiviteit van de aromaatring; Cl-substituenten hebben een verlagend effect op de reactiviteit. De reactie met het OH-radicaal verloopt voor chloorfenolen aanzienlijk langzamer dan voor fenol (reactiesnelheidsconstante  $28,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ; Rinke en Zetzsch, 1984). Bij de reactie met het OH-radicaal is de initiële stap additie van OH aan de aromaatring; verdere reactieproducten zijn echter niet geïdentificeerd.

Reactiesnelheidsconstanten voor de OH-reactie zijn slechts voor enkele chloorfenolen experimenteel bepaald. Bekend is echter dat er een goede correlatie bestaat tussen  $k_{\text{OH}}$  en de ionisatiepotentiaal  $I_p$  (tabel 3.3.; Güsten et al., 1984). Een schatting van de  $k_{\text{OH}}$  is verkregen door toepassing van de regressie:

$$\log (k_{\text{OH}} / \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 2 - 3/2 I_p \text{ (eV)}$$

De ionisatiepotentialen zijn bepaald volgens de MNDO-benadering (Dewar en Theil, 1977; Dewar en Rzepa, 1983). Uitgaande van een gemiddelde concentratie van OH radicalen van  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ , bedraagt de pseudo eerste orde omzettingssnelheid  $k_c = k_{\text{OH}}[\text{OH}] = 0,04\text{-}0,7\%$  per uur.

#### - Fotolyse

Naast de reactie met OH-radicalen vindt omzetting plaats door fotolyse (Bunce et al., 1987). De initiële reactie is verbreking van een C-Cl band. Het gevormde radicaal zal verder reageren met zuurstof tot fenolen. Omdat de chloorfenolen slechts zwak absorberen bij golflengten groter dan 300 nm is fotolyse onder invloed van zonlicht van ondergeschikt belang. Bij een toenemenend aantal Cl-substituenten treedt een verschuiving in absorptie op naar langere golflengten zodat de fotolysesnelheden toenemen. Voor PCP wordt de fotolysesnelheid (onbewolkt weer, 12 uur 's middags) geschat op 1,4% per uur (winter) tot 6% per uur in de zomermaanden (Bunce et al., 1987).

Tabel 3.3. De ionisatiepotentialen  $I_p$  (eV) en bijbehorende reactiesnelheidsconstanten  $k_{OH}$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Verbinding	$I_p$		$k_{OH} (\times 10^{12})$	
	berek.	(a) waargen.	berek.	waargen.
2-MCP	9,19	9,18 (b)	1,6	
3-MCP	9,22		1,5	
4-MCP	9,14	9,07 (b)	1,9	
2,3-DCP	9,44		0,69	1,66 (c)
2,4-DCP	9,41		0,77	1,06 (c)
2,5-DCP	9,49		0,58	
2,6-DCP	9,43		0,72	
3,4-DCP	9,40		0,79	
3,5-DCP	9,53		0,51	
2,3,4-TCP	9,56		0,46	
2,3,5-TCP	9,72		0,26	
2,3,6-TCP	9,65		0,33	
2,4,5-TCP	9,64		0,35	
2,4,6-TCP	9,63		0,36	
3,4,5-TCP	9,64		0,35	
2,3,4,5-TeCP	9,82		0,19	
2,3,4,6-TeCP	9,80		0,20	
2,3,5,6-TeCP	9,87		0,16	
PCP	9,96		0,12	

(a) De Leeuw (1989), niet gepubliceerde berekeningen

(b) Rosenstock et al. (1977)

(c) Witte en Zetzsch (1987), niet gepubliceerde metingen

(d) Güsten et al. (1984)

#### - Reactie met NO

Onder laboratoriumomstandigheden is in NO-rijke lucht (concentratie ca. 1000 ppm) de omzetting van 2,5-dichloorfenol in 2,5-dichloor-6-nitrofenol gerapporteerd (Nojima en Kanno, 1980). Of deze reactie ook onder atmosferische omstandigheden een bijdrage levert in de omzetting van chloorfenolen is niet bekend.

Hoewel het verloop en de atmosferische reactie van chloorfenolen nog onvoldoende bekend zijn, zal bij afbraak van chloorfenolen in de atmosfeer HCl gevormd worden. Dit HCl zal bij depositie verzurend werken doch de bijdrage aan de totale zure depositie is gering. Voor Nederland bedraagt de Cl-emissie in de vorm van chloorfenolen ca. 1 pro mille van de geschatte HCl-emissie (Lightowlers en Cape, 1988).

Op basis van bovenstaande gegevens wordt voor chloorfenolen een verblijftijd geschat variërend van ca. 13 uur tot maximaal 1 maand. De verblijftijd van de chloorfenolen in de atmosfeer is zo kort dat er geen transport naar de stratosfeer zal optreden. Van enige beïnvloeding van stratosferisch ozon zal geen sprake zijn.

### 3.5. GEDRAG IN BIOTA

De gegevens in dit hoofdstuk zijn gebaseerd op die in hoofdstuk 5.

In aquatische organismen wordt PCP in beperkte mate geaccumuleerd (in dit geval: geconcentreerd). De op basis van laboratorium- en veldstudies berekende bioconcentratiefactoren (BCFs) voor algen, invertebraten en vissen zijn in het algemeen in de orde van grootte van 100-1000. De vergelijkbare BCFs voor vertegenwoordigers van verschillende trofische niveaus wijzen erop dat biomagnificatie (accumulatie in voedselketens) van PCP geen rol van betekenis speelt in het aquatisch milieu. Voor een aantal van de overige chloorfenolen zijn BCFs in de grootte-orde van 1000-10000 gerapporteerd hetgeen wijst op een sterkere mate van accumulatie, in vergelijking met PCP. De gegevens zijn echter te beperkt voor een betrouwbare evaluatie, mede gezien de grote variatie in toetsomstandigheden zoals proefduur en blootstellingsniveau.

Voor bodemorganismen, met name regenwormen, zijn met betrekking tot verschillende chloorfenolen BCFs berekend in de orde van grootte van 0,1-25 op basis van de concentratie in de bodem. Deze gegevens wijzen op een zekere mate van concentratie vanuit de bodem. Voor regenwormen zijn, eveneens met betrekking tot verschillende chloorfenolen, BCFs berekend van 10(0)-1000 op basis van de concentratie in het poriewater; deze waarden zijn redelijk vergelijkbaar met die voor aquatische organismen. Deze overeenkomst en de tamelijk goede correlatie die gevonden werd tussen de BCF in regenwormen (op basis van de concentratie in het poriewater) en de lipofiliteit van de getoetste chloorfenolen wijzen erop, dat de accumulatie vooral bepaald wordt door de concentratie in het bodemvocht. In een veldstudie met verschillende soorten invertebraten (herbivoren, omnivoren, carnivoren) werd geen aanwijzing gevonden voor een aanzienlijke mate van biomagnificatie binnen deze taxonomische groep.

### 3.6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De mobiliteit van chloorfenolen in de bodem is afhankelijk van stof- en bodemeigenschappen en kan uiteenlopen van zeer mobiel (lage pKa, hoge pH en lage Kow) tot vrijwel immobiel (hoge pKa, lage pH en hoge Kow).

Chemische omzetting in de bodem treedt op maar is minder van belang dan de biologische omzetting, aerob en anaerob, waarvan de halfwaardetijden variëren van enkele tot vele tientallen dagen. Mono- en dichloorfenolen hebben kortere halfwaardetijden dan hoger gechloteerde fenolen. Ook in grondwater vindt anaerobe omzetting van diverse chloorfenolen plaats, behalve onder methanogene omstandigheden.

Gebonden residuvorming, waarbij de humusfractie een belangrijke rol lijkt te spelen, kan oplopen tot 50%.

De vorm waarin een chloorfenol in de waterfase voorkomt, als een neutrale hydrofobe verbinding of als een goed oplosbaar fenolaat-anion, is afhankelijk van de pKa van het betreffende chloorfenol én van de pH van het aquatische milieu waarin het zich bevindt. In het milieurelevante pH-traject tussen 5 en 8 neemt de oplosbaarheid sterk toe.

In water is de abiotische omzetting in het algemeen van groter belang dan de biotische. De schatting van de halfwaardetijd voor abiotische omzetting bedraagt voor monochloorfenolen kleiner dan 15 dagen, dichloorfenolen tussen 7 en 15 dagen en tri- tetra- en pentachloorfenol tussen 12 en 28 dagen.

Bij biodegradatie onder aerobe omstandigheden zijn de hoger gechloteerde fenolen in het algemeen relatief moeilijk afbreekbaar en bij de lager gechloteerde blijkt de positie aan de ring van invloed te zijn. Indien andere omzettings- en uitwisselingsprocessen traag verlopen wordt het lot van de lager gechloteerde fenolen bepaald door aerobe micro-organismen. Afhankelijk van milieufactoren kan de halfwaardetijd variëren van een dag tot een maand. De halfwaardetijd van de hoger gechloteerde fenolen is belangrijk langer en daarom zijn voor deze verbindingen interacties met vaste deeltjes en abiotische omzetting, met name fotolyse, meer lots-bepalend dan de biologische afbraak.

Anaerobe afbraak door bacteriën is over het algemeen langzamer dan aerobe afbraak. Er zijn aanwijzingen dat, in tegenstelling tot aerobe biodegradatie, onder anaerobe omstandigheden de hoger gechloteerde fenolen

gemakkelijker worden afgebroken dan de lager gechloroerde. Bij uitblijven van nieuwe emissies zullen chloorfenolen derhalve op termijn (maanden/jaren) uit het aquatisch milieu verdwijnen.

In de atmosfeer komen chloorfenolen in het algemeen in gasvormige toestand voor. Chloorfenolen kunnen uit de lucht worden verwijderd door depositie en door chemische reacties: atmosferische omzetting van chloorfenolen vindt plaats door reactie met OH-radicalen, via fotolyse en in mindere mate door reactie met andere verontreinigende componenten zoals  $\text{NO}_2$ .

De schatting van de verwijderingssnelheid door droge depositie is  $5 \times 10^{-2}$ - $5 \times 10^{-3}$  % per uur, door natte depositie 0,04-1,1% per uur, door radicaalreacties 0,04-0,7% per uur en door fotolyse tot 6% per uur. Hieruit volgt voor chloorfenolen een verblijftijd variërend van 13 uur tot maximaal een maand.

#### 4. CONCENTRATIES, FLUXEN EN BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

##### 4.1. MEETMETHODEN

In de literatuur worden een groot aantal analysemethoden beschreven voor de bepaling van chloorfenolen in diverse matrices. De meest gebruikte techniek voor isolatie uit een matrix is vloeistof/vloeistof-extractie. Vanwege het lipofiele karakter van de chloorfenolen en de mogelijkheid van afsplitsing van  $H^+$  is isolatie op twee manieren mogelijk:

- extractie van de niet geïoniseerde vorm uit een zure oplossing met een organisch oplosmiddel;
- extractie van het fenolaation uit een organische fase met een basische oplossing.

Om een goed extractie-rendement te verkrijgen is het van belang om de pH nauwkeurig in te stellen en te handhaven. Daarnaast kunnen de chloorfenolen uit water worden geïsoleerd door middel van adsorptie met  $C_{18}$ -patronen, reversed-phase adsorptie en XAD. Na isolatie worden de chloorfenolen vaak gederivatiseerd om de chromatografische analyse te vereenvoudigen of de chloorfenolen gevoeliger voor de detectie te maken. Zowel hoge-druk vloeistofchromatografie als gaschromatografie wordt toegepast. Voorafgaande aan de gaschromatografische analyse wordt meestal een derivatisering in de vorm van alkylering of acylering toegepast, waarbij de chloorfenolen worden omgezet in minder polaire, meer stabiele en vluchtige verbindingen. De meest gebruikte alkyleringsreagentia zijn diazomethaan, pentafluorobenzylbromide en pentafluorobenzylchloride. Pyrolytische alkylering werd toegepast door Butte et al. (1983). De alkylderivaten van chloorfenolen zijn stabiel en geschikt voor verdere zuivering bij zure behandeling. Een pentafluorobenzylring geeft daarnaast een aanzienlijke verbetering van de gevoeligheid bij monochloorfenolen. De bezwaren van alkylering zijn:

- relatief lange reactietijden;
- enkele gederivatiseerde verbindingen hebben dezelfde retentietijd, waardoor scheidingsproblemen kunnen ontstaan (Renberg, 1981);
- lage rendementen bij oppervlaktewatermonsters (Buisson et al., 1984).
- het alkyleringsreagens kan ook reageren met andere verbindingen zoals carbonzuren, waardoor de selectiviteit afneemt.

Acetylering van chloorfenolen met azijnzuuranhydride is een eenvoudige reactie die in waterig milieu wordt uitgevoerd, waarna het gevormde derivaat met een organisch oplosmiddel wordt geëxtraheerd. In het algemeen wordt gebruik gemaakt van een capillaire kolom en een elektroneninvang-detector. In tegenstelling tot alkylering zijn bij acetylering de reactietijden kort, de rendementen hoog en reageert het acetyleringsreagens met carbonzuren. De combinatie van een extractie bij lage pH, reëxtractie met een basische oplossing, gevolgd door acetylering met azijnzuuranhydride en extractie van de gevormde derivaten heeft een hoge selectiviteit.

Een vlamionisatiedetector werd toegepast door Coutts et al. (1979) en door Goldberg en Weiner (1980), maar deze is aanzienlijk minder gevoelig voor chloorfenolen. Massaspectrometrie (GC/MS; Korhonen en Knuutinen, 1983) en met Fourier Transformatie Infrarood spectrometrie (GC/FTIR; Malissa et al., 1985) zijn enerzijds meer specialistisch en duurder, maar leveren anderzijds meer informatie omtrent de identiteit van de componenten dan bijvoorbeeld GC-ECD. Bij twijfel omtrent de identiteit van bepaalde componenten wordt vaak GC-MS toegepast. Lee et al. (1984) vergeleken verschillende capillaire kolommen en verkregen de beste resultaten met een apolaire kolom, zoals een OV-101 kolom. Bij HPLC wordt zowel gebruik gemaakt van reversed-phase (RPLC) als normal-phase (NPLC). Bij reversed-phase wordt 5  $\mu\text{m}$  Hypersil ODS als kolom materiaal en methanol-0,01 M fosforzuur (80:20) als eluens gebruikt. Bij gebruik van UV detectie (golflengte 220-230 nm) is de detectiegrens rond 0,5 ng. De selectiviteit is echter laag, omdat bij deze golflengte veel verbindingen absorptie vertonen. Amperometrische detectie is wegens geringe selectiviteit minder geschikt. Ruiters et al. (1988a,b) paste op waterige monsters een HPLC-methode toe, waarbij de dansyl-derivaten, na de scheiding op een HPLC-kolom, fotochemisch (UV) werden afgebroken tot dansyl-OH en dansyl-OCH<sub>3</sub> (post-column). De ontstane verbindingen worden met een fluorescentie-detector gemeten. Doordat het ontledingsproduct veel gevoeliger is dan het derivaat (factor 8000) kan een detectiegrens van ca. 200 pg worden gehaald.

Bij normal-phase wordt als kolom materiaal CP Spher Silica en hexaan-tolueen-ijsazijn als eluens gebruikt. Ten aanzien van de RPLC-UV methode is de selectiviteit iets beter maar de gevoeligheid ligt een factor 5 lager. In tabel 4.1. wordt een overzicht gegeven van de meest gebruikte methoden voor verschillende matrices.

Tabel 4.1. Analysemethoden en detectiegrenzen voor chloorfenolen in bodem, water en lucht en de geschatte kosten (in guldens; prijspeil 1988) per analyse

Monsterbehandeling	Zuivering/ derivatisering	Detectie- methode	Recovery	Monster- grootte	Detectie- grenzen	Ref.	Kosten
<u>Grond/sediment</u>							
Aanzuren, extractie tolueen	vlst-vlst extr. met alkalisch K-carbonaat der.: azijnzuuranh. extr.: hexaan	GC-ECD	75-85%	10-15 g	30-0,5 µg/kg	1	350
Aanzuren, extr. hexaan 30 min. ultrasoon	vlst-vlst extr. met alkalisch K-carbonaat der.: azijnzuuranh. extr.: hexaan	GC-ECD	80-90%	10 g	50-1 µg/kg	2	350
0,1 M NaCO <sub>3</sub> -opl.	der.: azijnzuuranh. extr.: hexaan	GC-ECD	77-99%	1 g	0,1 µg/kg	16	200
<u>Water</u>							
Aanzuren, extr. tolueen	vlst-vlst extr. met alkalisch K-carbonaat der.: azijnzuuranh. extr.: hexaan	GC-ECD	82-92%	1 l	300-5 ng/l	3	350
Water filtreren, aanzuren adsorp.: PRP-1 desorp.: methanol	der.: dansyl-Cl extr.: tolueen post column UV	LC-fluores. (500 nm)	-	-	200 pg (abs.)	4	200
Toev. Borax-opl.	der.: azijnzuuranh. extr.: hexaan	GC-ECD	76-92%	1-2 ml	500-10 µg/l	5	175
<u>Lucht</u>							
Passieve bemonst. filter met paraffine	Extractie met hexaan of petroleumether Derivatisering met diazomethaan	ECD	afhankelijk van lucht- snelheid over filter		0,5 µg/m <sup>3</sup>	6	350
Actieve bemonst. impinger kaliumcarbonaat	Aanzuren tot pH 1,5 Extractie met benzeen	HPLC-UV	-	0,5 m <sup>3</sup>	50 ng/m <sup>3</sup>	7	350
Actieve bemonst. XAD-2	Desorberen met diethylether Derivatisering met azijnzuuranhydride	GC-FID GC-ECD	80-95% TCP, TeCP	5-10 l		8,9	350
Actieve bemonst. PUF (HVS/LVS)	Extractie met 5% diethylether in hexaan	GC-ECD GC-MS	70-100% PCP	3 5,4 m		10,11, 12	350
<u>Serum</u>							
Aanzuren	der.: dansyl-Cl	LC-fluores.	-	200 µl	200 pg (abs.)	13	200



Vervolg tabel 4.1.

Monsterbehandeling	Zuivering/ derivatisering	Detectie- methode	Recovery	Monster- grootte	Detectie- grenzen	Ref.	Kosten
ads.: PRP-1 desorp.: methanol	extr.: toluen post column UV	(500 nm)					
Aanzuren, extr. toluen	vlst-vlst extr. met alkalisch K-carbonaat der.: azijnzuuranh. extr.: hexaan	GC-ECD	-	1-2 ml	300-5 µg/l	15	350
<u>Huishoudelijk afval</u> (hout, plastic, rubber/leer, papier, textiel, tapijt)							
Monster drogen en fijnmalen aangez. water toev. extr.: toluen	vlst-vlst extr. met alkalisch K-carbonaat der.: azijnzuuranh. extr.: hexaan	GC-ECD	65-86%	1 g	200-10 µg/kg	16	350

1. Wegman en Van den Broek (1983), 2. Humppi (1984), 3. Wegman en Hofstee (1979), 4. Ruiter et al. (1988a), 5. Xie (1984), 6. Zimmerli en Zimmermann (1979), 7. Woiwode et al. (1980), 8. Anderson et al. (1981), 9. Anderson et al. (1984), 10. Lewis en MacLeod (1977), 11. Lewis et al. (1987), 12. Lewis et al. (1977), 13. Ruiter et al. (1988b), 14. Wegman et al. (1985), 15. Janssens et al. (1988)

#### 4.1.1. Grond en sediment

Wegman en Van den Broek (1983) analyseerden sedimentmonsters door aanzuren van de monsters gevolgd door extractie met een organisch oplosmiddel, waarna de geëxtraheerde chloorfenolen met een alkalische oplossing werden gereëxtraheerd als chloorfenolaationen. De acetylering werd uitgevoerd in de alkalische oplossing en de derivaten werden geëxtraheerd met een organisch oplosmiddel. De laatstgenoemde extractie is nodig om storing door zuur en neutraal reagerende lipofiele verbindingen te verminderen. De opbrengsten lagen tussen 77-85%.

Humppi (1984) paste ongeveer dezelfde methode toe maar gebruikte hexaan in plaats van toluen en plaatste het geheel gedurende 30 min. in een ultrasoon (opbrengst 80-90%).

Xie (1984) paste een driefase-extractie toe op grondmonsters. De chloorfenolen worden eerst met een alkalische oplossing geëxtraheerd, vervolgens geacetylerd met azijnzuuranhydride en direct daarna geëxtraheerd in de organische fase (opbrengst 76 - 92%).

#### 4.1.2. Oppervlaktewater en grondwater

Voor de gaschromatografische analysemethode van Wegman en Xie werd in plaats van grond, aangezuurd (pH 4) water genomen.

Ruiter (1988) paste op waterige monsters een HPLC methode toe, waarbij de dansyl-derivaten, na de scheiding op de HPLC-kolom, fotochemisch (UV) werden afgebroken tot dansyl-OH en dansyl-OCH<sub>3</sub> (post-column). De ontstane verbindingen werden met een fluorescentie-detector gemeten. Doordat het ontledingsprodukt veel gevoeliger is dan het derivaat (factor 8000) kan een detectiegrens van ca. 200 pg worden gehaald.

Bij enkele bedrijven die drinkwater uit oppervlaktewater bereiden worden analyses uitgevoerd met behulp van GC-MS technieken (Wegman et al., 1983).

#### 4.1.3. Lucht

Van de chloorfenolen zijn voornamelijk voor pentachloorfenol bemonstering- en analysemethoden voor lucht ontwikkeld. Zowel passieve (Zimmerli en Zimmerman, 1979) als actieve bemonstering wordt toegepast. Als adsorbens voor de actieve bemonstering worden oplossingen (kaliumcarbonaat; Woiwode et al., 1980) en de vaste adsorbentia XAD-2 (Anderson et al., 1981, 1984) en PUF (Lewis en MacLeod, 1977; Lewis et al., 1977, 1987) gebruikt. Detectiegrenzen van 1 tot 50 ng.m<sup>-3</sup>, afhankelijk van het monstervolume (0,5-5,3 m<sup>3</sup>), zijn mogelijk.

### 4.2. **ACHTERGRONDCONCENTRATIES**

Aanwijzingen voor het bestaan van natuurlijke bronnen van chloorfenolen zijn uiterst beperkt (Anchel, 1952; Arsenault, 1976). Eder en Weber (1980) hebben gerapporteerd dat vorming van 2,4-dichloorfenol kan optreden in marine-sedimenten. Dit betekent dat de gemeten concentraties bijna geheel kunnen worden toegeschreven aan antropogene emissies. Op grote afstand van bronnen worden in lucht 0,25-0,93 ng.m<sup>-3</sup> (Bolivia) waargenomen (WHO, 1987).

### 4.3. VOORKOMEN IN BODEM EN GRONDWATER

#### 4.3.1. Voorkomen in de bodem

In Nederland zijn door Edelman (1984) grondmonsters afkomstig van natuurterreinen onderzocht op het gehalte aan 2-chloorfenol, 2,4-dichloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol (tabel 4.2.). De lokaties met de hoogste gehalten lagen in Wormer-en Jisperveld (venige klei; 2,4-dichloorfenol), Harensse Wildernis (veen; 2,4,6-trichloorfenol) en Berkenwoude (venige klei; pentachloorfenol).

Tabel 4.2. Frequentietabel van de gehalten aan chloorfenolen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) in 96 grondmonsters (0-10 cm -mv) afkomstig van 38 natuurterreinen (Edelman, 1984)

Verbinding	<1	1-5	5-10	10-15	15-20
2-MCP	96	0	0	0	0
2,4-DCP	84	8	2	1	1
2,4,6-TCP	88	8	0	0	0
PCP	91	5	0	0	0

Er zijn geen meetgegevens bekend van verontreinigde terreinen bij houtconserveringsbedrijven en de textielindustrie. Wel zijn er gegevens over gehalten in de omgeving van champignonkwekerijen (Bommelerwaard). Het gehalte aan individuele chloorfenolen bedraagt in grond veelal minder dan  $5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . In grondwater nabij een infiltratieput van afvalwater werd een PCP-concentratie van  $6,9 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  gemeten. Nabij een belaste watergang bedroeg de concentratie  $0,68 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Op 1 km afstand van de bron was de concentratie in het freatisch grondwater  $0,08 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

#### 4.3.2. Voorkomen in het grondwater

Goewie et al. (1986) onderzochten een aantal grondwatermonsters van oeverinfiltratiewater dat bestemd is voor de winning van drinkwater (tabel 4.3.).

Het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit van het RIVM is alleen in het najaar van 1986 bemonsterd voor analyse op chloorfenolen. Bemonstering vond plaats in een selectie van 18 putten verdeeld over 10 provincies. De bemonsteringsdiepte was 10 m -mv. De concentraties in de onderzochte monsters lagen beneden de detectiegrens (tabel 4.4.).

**Tabel 4.3.** Chloorfenolen ( $\mu\text{g/l}$ ; maximale concentraties) in grondwater, afkomstig van oeverinfiltratiewater en bestemd voor drinkwater, langs de grote rivieren (Goewie et al., 1986)

Verbinding	Plaats van monstername			
	Remmerden	Zwijndrecht	Hardinxveld	Opperduit
2-MCP	0,09	-	0,05	0,12
2,3-DCP	-	0,01	-	0,05
2,4-DCP en/of 2,5-DCP	0,01	-	-	0,02
2,6-DCP	0,01	-	0,01	0,06
3,5-DCP	-	-	-	0,03
2,3,5-TCP	-	-	-	0,02
2,4,5-TCP	0,01	-	-	0,01
2,3,4,5-TeCP	-	-	-	0,01
2,3,4,6-TeCP	0,01	-	-	0,01
2,3,5,6-TeCP	0,01	-	-	0,01
PCP	0,04	-	-	0,04

- = niet aantoonbaar, de detectiegrens is 0,01  $\mu\text{g/l}$

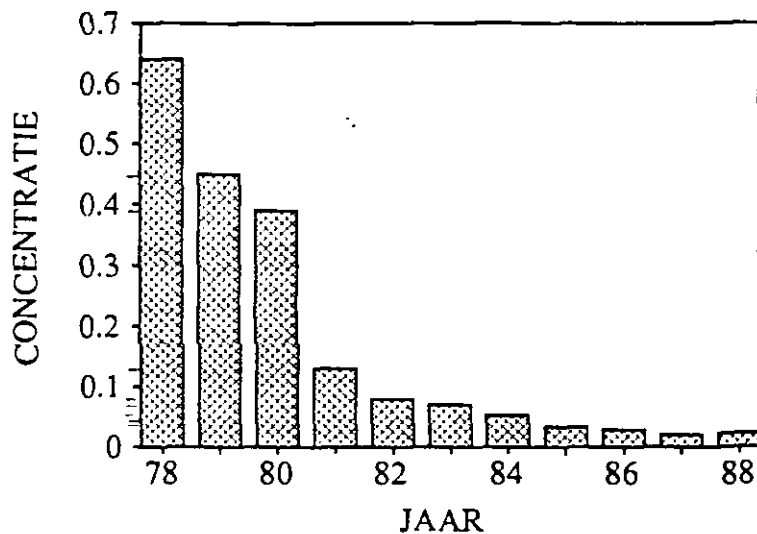
**Tabel 4.4.** Detectiegrenzen van de chloorfenolen die gemeten zijn in het kader van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Geanalyseerde component	Detectiegrens ( $\mu\text{g/l}$ )
2-MCP; 2,4-DCP	0,50
2,4,6-TCP; 2,4,5-TCP	0,30
2,3,4,6-TeCP; 2,3,4,5-TeCP	0,20
PCP	0,04

#### 4.4. VOORKOMEN IN OPPERVLAKTEWATER EN WATERBODEM

##### 4.4.1 Rijkswateren

Door Rijkswaterstaat zijn op verschillende plaatsen die chloorfenolen gemeten waarvan gezien hun toepassing/emissies verwacht mag worden dat die in de hoogste concentraties in de waterfase voor zullen komen: 2,4,5- en 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol. In de tabel 4.5. zijn voor deze drie derivaten de gemeten maximale concentraties en de jaargemiddelde concentraties weergegeven. Voor de lokatie Lobith zijn de jaargemiddelde gehalten van pentachloorfenol bovendien weergegeven in figuur 4.1.



Figuur 4.1. Jaargemiddelde gehalten van pentachloorfenol in Rijnwater, gemeten te Lobith (in  $\mu\text{g.l}^{-1}$ )

Duidelijk blijkt de sterke verlaging van de jaargemiddelde gehalten van elk van de gemeten chloorfenol-derivaten. Op alle plaatsen zijn de jaargemiddelde concentraties teruggelopen van een niveau van  $0,30 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2,4,5-trichloorfenol (1979),  $0,24 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2,4,6-trichloorfenol (1978) en  $0,64 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor pentachloorfenol (1978) tot niveau's van  $0,01-0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$  in 1985. Op dit niveau is een duidelijke stabilisatie van de gemiddelde concentraties opgetreden. Voor 2,4,5-trichloorfenol geldt dat op verschillende plaatsen de concentraties niet meer meetbaar zijn. Daarnaast zijn gedurende de jaren 1985-1988 door de samenwerkende Rijn- en Maas-waterleidingbedrijven (RIWA, 1988) concentraties van alle chloorfenolen in de volgende oppervlaktewateren gemeten: Maas (Keizersveer), Lek (Hagestein) en IJsselmeer (Andijk). Op elk van deze lokaties werden jaargemiddelde pentachloorfenolgehalten van  $0,01-0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$  gemeten. De concentraties van de overige chloorfenolderivaten lagen beneden de detectiegrens ( $2 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor de monochloorfenolen en  $0,01-0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor de overige chloorfenolen).

Tabel 4.5. Overzicht van het voorkomen van chloorfenolen in Nederlandse oppervlaktewateren. Weergegeven zijn de maximale en de jaargemiddelde waarden (in µg/l) (bron: RWS)

	Lobith		Eysden		Schaar v. Oude Doel		KM 2		NW 37	
	max	gem	max	gem	max	gem	max	gem	max	gem
<u>2,4,5.-trichloorfenol</u>										
1978	0,47	0,19								
1979	0,88	0,30	0,10	0,06						
1980	2,50	0,30								
1981	0,07	0,01								
1982	0,05	0,02								
1983	0,01	<0,01								
1984	0,01	0,01								
1985	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			0,01	<0,01
1986	0,03	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,01			0,05	0,01
1987	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<0,01
1988	0,06	0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01			0,04	0,01
<u>2,4,6-trichloorfenol</u>										
1978	0,85	0,24								
1979	1,10	0,23	0,04	0,02						
1980	1,20	0,18	0,02	0,02						
1981										
1982	0,15	0,07	0,03	0,01	0,19	0,08	0,29	0,10	0,10	0,05
1983										
1984										
1985	0,13	0,05	0,04	0,01	0,08	0,04	0,05	0,04	0,07	0,03
1986	0,14	0,05	0,01	0,00	0,07	0,03	0,07	0,03	0,08	0,04
1987	0,07	0,02	<0,01	<0,01	0,04	0,02	0,10	0,02	0,03	0,01
1988	0,03	0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,02	0,03	0,01	0,03	0,01
<u>Pentachloorfenol</u>										
1978		0,64								
1979		0,45								
1980	0,82	0,39								
1981	0,38	0,13								
1982	0,20	0,08	0,10	0,03	0,09	0,05	0,03	0,01	0,07	0,04
1983	0,15	0,07	0,16	0,05	0,19	0,10	0,05	0,03	0,13	0,05
1984	0,13	0,05	0,08	0,06	0,16	0,08	0,05	0,03	0,12	0,05
1985	0,06	0,03	0,06	0,03	0,16	0,06	0,05	0,02	0,07	0,03
1986	0,07	0,03	0,04	0,02	0,24	0,06	0,03	0,01	0,04	0,02
1987	0,09	0,02	0,05	0,01	0,11	0,03	0,09	0,02	0,09	0,02
1988	0,04	0,03	0,07	0,02	0,25	0,07	0,08	0,03	0,04	0,02

4.4.2. Niet-Rijkswateren

Gedurende een aantal jaren is een meetprogramma uitgevoerd, gericht op het voorkomen van bestrijdingsmiddelen en metabolieten daarvan in kleinere Nederlandse oppervlaktewateren in landbouwgebieden. Concentraties van alle chloorfenolen werden als onderdeel van dit programma gedurende de jaren 1982-1984 bepaald (Wammes et al., 1983, 1985, 1986; Greve et al., 1986; Canton et al., 1987). In tabel 4.6. zijn de in de jaren 1982-1984 gemeten maximale waarden en de maximale, op één monsterpunt gemeten, mediane concentraties weergegeven. Met name 2,4- en 2,5-dichloorfenol, 2,4,5-trichloorfenol en pentachloorfenol werden frequent en tot hoge gehalten aangetroffen.

Tabel 4.6. Overzicht van het voorkomen van chloorfenolen in Nederlandse oppervlaktewateren. Weergegeven zijn de maximale waarden en de maximale, op één monsterpunt gemeten, mediane waarden (in  $\mu\text{g/l}$ ) (Canton et al., 1987)

Verbinding	1982		1983		1984	
	max	med	max	med	max	med
2-MCP	1,3				0,3	
3-MCP	1,1				0,4	
4-MCP	1,7				1,5	
2,3-DCP	0,47		0,04		0,11	
2,4- en 2,5-DCP	0,95	0,10	0,54	0,42	1,4	0,18
2,6-DCP	0,47		0,04		0,17	0,01
3,4-DCP	0,39		0,29	0,11	0,20	
3,5-DCP	0,25		0,02		1,8	0,03
2,3,4-TCP	0,05		0,02		0,20	
2,3,5-TCP	2,0	0,02	0,08	0,02	0,29	0,01
2,3,6-TCP	0,31		0,08	0,02	0,17	
2,4,5-TCP	29	0,10	5,0	0,35	1,1	0,03
2,4,6-TCP	1,3	0,06	0,31	0,06	1,3	0,04
3,4,5-TCP					0,01	
2,3,4,5-TeCP	0,25				0,05	
2,3,4,6-TeCP	1,6	0,06	0,08	0,05	0,19	0,01
2,3,5,6-TeCP	0,06	0,01	0,08	0,04	0,18	0,05
PCP	1,7	0,04	0,08	0,04	0,86	0,04

In oppervlaktewater in de Bommelwaard bedraagt de concentratie van individuele chloorfenolen  $<0,01 - 0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$ , een concentratieverhoging gerelateerd aan het PCP-gebruik in champignonkwekerijen.

#### 4.4.3. Waterbodem

In tabel 4.7. zijn de maximale en mediane concentraties weergegeven in sediment afkomstig uit het Ketelmeer, gemeten in de periode maart 1979-maart 1980.

Sommige sediment-monsters afkomstig van Westerschelde, Maas (Lith), Kanaal Gent-Terneuzen, Spui en een stortplaats in de Noordzee van verontreinigd slib uit de Rotterdamse Haven, bleken nauwelijks chloorfenolen te bevatten. De concentraties in Haringvliet-sediment zijn vergelijkbaar met die gemeten in Ketelmeer-sediment. De hoogste gehalten werden gevonden in sediment afkomstig van de Nieuwe Maas te Rotterdam en de rivier de Scheur tussen Rotterdam en Vlaardingen (tabel 4.8.). Door Wammes et al. (1983) werden chloorfenolen gemeten in slibmonsters van de Anna Paulowna polder (tabel 4.8.).

Voor de huidige situatie kunnen, aan de hand van de gemeten waterconcentraties en gebruik makend van de door Wegman en Van de Broek (1983) bepaalde verhoudingen tussen de water- en sedimentconcentraties een aantal sedimentconcentraties worden berekend (tabel 4.8.). De trend die volgt uit de vergelijking van de mediane en berekende sedimentconcentraties is dat op termijn (jaren) een aanzienlijke verlaging van de sedimentconcentraties van alle chloorfenolen zal optreden.

In de Bommelerwaard treedt contaminatie van het bodemslib op als gevolg van het toepassing van PCP in champignonkwekerijen. Gemeten gehalten bedragen 0,6-0,006  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , waarbij een snelle concentratiereductie over korte afstand plaatsvindt.



Tabel 4.7. Overzicht van het voorkomen van chloorfenolen in Ketelmeer-sediment. Weergegeven zijn de maximale en de mediane waarden (in  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , op drooggewichtbasis), alsook de frequentie (%) waarin de verschillende derivaten werden aangetroffen ('79-'80) (Wegman en van de Broek, 1983)

Verbinding	Gemeten concentraties		
	Frequentie	Maximaal	Mediaan
2-MCP	0	-	-
3-MCP	6	43	-
4-MCP	0	-	-
2,3-DCP	41	2,2	1,9
2,4-DCP	82	10	4,4
2,5-DCP	100	11	6,3
2,6-DCP	70	31	1,8
3,4-DCP	94	49	9,8
3,5-DCP	94	12	6,6
2,3,4-TCP	18	0,8	0,7
2,3,5-TCP	100	11	2,4
2,3,6-TCP	0	-	-
2,4,5-TCP	100	15	6,4
2,4,6-TCP	94	3,7	1,9
3,4,5-TCP	82	19	1,2
2,3,4,5-TeCP	100	8,9	0,9
2,3,4,6-TeCP	100	4,9	1,7
2,3,5,6-TeCP	94	2,8	1,4
PCP	100	34	8,4

Tabel 4.8. Gemeten en berekende sedimentconcentraties ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Verbinding	Nieuwe Maas/ Scheur (gemeten)	Anna Palownapolder	
		(gemeten)	(berekend)
2,4-DCP	4		
2,5-DCP	8		
2,6-DCP		0,6	0,2
3,4-DCP	70		
3,5-DCP	20	430	
2,4,5-TCP	3	17	0,4
2,4,6-TCP	6		0,3
3,4,5-TCP	7		
2,3,4,6-TeCP	4	1,6	0,2
PCP	7	0,02	0,6

#### 4.5. VOORKOMEN IN LUCHT

##### - Binnenlucht

##### Concentraties in de werkomgeving

In Nederland is recentelijk door TNO (Geuskens en Nossent, 1988) in opdracht van het Directoraat Generaal van de Arbeid de problematiek rondom PCP geïnventariseerd. In de afgelopen jaren is het aantal beroepsmatig blootgestelde personen en de mate van blootstelling aanzienlijk afgenomen en een verdere afname wordt verwacht. Dit wordt veroorzaakt door het niet meer produceren, het nauwelijks meer formuleren en de inperking van toepassingsgebieden en het gebruik van PCP. Opgemerkt wordt echter dat het vroegere PCP-verbruik ten behoeve van houtverduurzaming nog lang door kan werken, de mate waarin dit plaats vindt is onbekend. Over de mate van blootstelling kunnen door gebrek aan gegevens geen kwantitatieve uitspraken worden gedaan.

##### Concentraties buiten de werkomgeving

Een aantal gevallen van verhoogde PCP-concentraties in de binnenlucht zijn gerapporteerd. Eén geval betrof een woning in Rijswijk (1981), waar de PCP-concentratie als gevolg van bodemverontreiniging ca. 1000x hoger lag dan in de woning daarnaast. Alle andere gevallen betroffen situaties waarin hout in de woning was behandeld met PCP-houdende houtverduurzamingsmiddelen.

Vijf maanden na behandeling van afdekhout in een kelder werd in deze ruimte gemiddeld een concentratie berekend van 1 en 2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  aan respectievelijk tetrachloorfenol en pentachloorfenol. In een andere situatie werd 3 jaar na de behandeling van hout in een slaapkamer ca. 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  gemeten (Zimmerli en Zimmermann, 1979). In een zwemhal werd 7-8 jaar na behandeling van het hout een gemiddelde concentratie PCP van 0,4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  aangetroffen (Gebefügi et al., 1983). Sangster et al. (1982) maken melding van PCP-concentraties in Nederlandse woningen, die varieerden van 0,14-1,2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . In een twintigtal woningen waarin PCP werd toegepast ter bestrijding van huiszwam werden PCP-niveaus gemeten variërend van 2 tot 70  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Cornet, 1983). Vergelijkbare niveaus (0,09-38  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) zijn gerapporteerd in diverse gebouwen in de USA (Sauer et al., 1982).

Geen informatie werd gevonden over PCP-concentraties in woningen als gevolg van verdamping van PCP uit parket of als gevolg van het gebruik van PCP-houdend afvalhout in open haarden en allesbranders.

Met betrekking tot uitdamping van PCP uit parket wordt geschat dat dit maximaal tot een concentratie van  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in de binnenlucht kan leiden. Deze concentratie kan vele tientallen jaren aanhouden totdat alle PCP is verdampt (Mensink et al., 1988). Hierbij dient opgemerkt te worden dat de uitdamping sterk toeneemt met toename van de temperatuur: een factor 3-4 als gevolg van een temperatuurstijging van 20 naar 30 °C (Ingram et al., 1986). Het verbod per 1-1-1990 op het gebruik van PCP als houtconserveringsmiddel in Nederland betekent niet dat het in Nederland gebruikte hout vrij van PCP zal zijn; veel PCP-bevattend hout wordt geïmporteerd, met name eiken parkethout uit Frankrijk.

Ten aanzien van gebruik van PCP-houdend brandhout kan aangenomen worden dat dit gebruik beperkt is. Niettemin wordt gewezen op het gegeven dat hout voor sommige doeleinden (bv. pallethout) relatief veel PCP bevatten (tot enige grammen per kg (Mensink et al., 1988). Het wordt niet uitgesloten dat door verbranding van dergelijk gecontamineerd hout polychloordibenzo-p-dioxines (PCDD's) en polychloordibenzofuranen (PCDF's) uit PCP worden gevormd en in het binnenmilieu terechtkomen. Diverse studies (Jansson et al., 1978; Rappe et al., 1978; Olie et al., 1983) geven aan dat vooral bij onvolledige verbranding verhoogde concentraties PCDD's en PCDF's kunnen ontstaan. Kwantificering is echter niet goed mogelijk gezien de afhankelijkheid van de gehalten van PCP en aanverwante verontreinigingen in het verbrandingsmateriaal, de verbrandingstemperatuur en het zuurstofgehalte.

#### - buitenlucht

Gegevens over concentratieniveaus van chloorfenolen in de buitenlucht in Nederland ontbreken vrijwel. Indicatieve metingen aan PCP in buitenlucht, bemonsterd nabij woningen in Den Haag, die behandeld waren tegen huiszwam, resulteerden in niveaus van 0,1-1,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Cornet, 1983). In stedelijk gebied liggen de niveaus over het algemeen lager (tabel 4.9.). Gegevens inzake niveaus rondom bronnen (houtverduurzaming en afvalverbranding) ontbreken.

Tabel 4.9. Concentraties van chloorfenolen in de buitenlucht ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Verbinding	Lokatie	Concentratie	Referentie
2,3,4-TCP	Hamburg	< 0,0002 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
2,3,5-TCP	Hamburg	< 0,0002 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
2,3,6-TCP	Hamburg	< 0,0002 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
2,4,5-TCP	Hamburg	< 0,0002 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
2,4,6-TCP	Hamburg	0,0005 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
3,4,5-TCP	Hamburg	0,0002 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
2,3,4,5-TeCP	Hamburg	0,0002 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
2,3,4,6-TeCP	Hamburg	< 0,0002 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
2,3,5,6-TeCP	Hamburg	< 0,0002 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
PCP	Hamburg	0,0007 (jaargem.)	Bruckmann et al., 1988
PCP	Antwerpen	0,0057 - 0,0078	Cautreels et al., 1977
PCP	La Paz (Bolivia)	0,00025 - 0,00093	Cautreels et al., 1977
PCP	Rheinfelden	0,000091-0,00017	BUB, 1983
PCP	Tänikon	0,00021	BUB, 1983

Gegevens over de gehalten in regenwater in Nederland ontbreken. Op basis van de gegevens van Leuenberger et al. (1985) zou het gehalte van de afzonderlijke chloorfenolen op ruwweg  $1 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  geschat kunnen worden. Dit lijkt echter een onderschatting: op basis van een aangenomen gehalte van  $2,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  in de lucht en een scavenging-ratio van  $10^5$  (tabel 3.2.) zou de concentratie  $250 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  bedragen. Ook op basis van de modelberekeningen in 4.7. kan een hogere waarde worden afgeleid (ca.  $300 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

#### 4.6. VOORKOMEN IN VOEDING EN DRINKWATER

##### 4.6.1. Voeding

In 1984 en 1985 heeft het RIVM (1987) twee series duplicaat-24-uursvoedingen onderzocht op pentachloorfenol. Er werden gehalten gevonden van  $1,0$  tot  $8,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (mediaan  $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en opnames van  $1,8$  tot  $20,4 \mu\text{g}$  per persoon per dag (mediaan  $4,0 \mu\text{g}$ ).

In de periode 1984-1986 (De Vos et al, 1987) werd door CIVO-TNO een "total diet" studie uitgevoerd. Hierbij werden in voedselgroepen, die tezamen de totale dagvoeding van mannelijke 18-jarigen vormen, de volgende fenolen bepaald: 2,4- en 2,6-dichloorfenol, 2,4,5- en 2,4,6-trichloorfenol, 2,3,4,5- en 2,3,4,6-tetrachloorfenol en pentachloorfenol. Alleen 2,3,4,6-tetrachloorfenol en pentachloorfenol werden aangetoond. De inname van deze

stoffen was respectievelijk 0,05 en 1,2  $\mu\text{g}$  per persoon per dag. 2,3,4,6-Tetrachloorfenol kwam slechts in 2 monsters voor en wel in de vis- en de vleesgroep. Pentachloorfenol werd vaker aangetoond, met name in vlees en verder verdeeld over de andere voedselgroepen.

Deze waarden komen overeen met wat voor pentachloorfenol in de VS (EPA, 1978: gemiddeld 1,5 en Gorchev en Jelinek, 1985: gemiddeld 3,6  $\mu\text{g}$  per persoon per dag) en in Zwitserland (gemiddeld 2,5  $\mu\text{g}$  per persoon per dag) is gevonden.

In het kader van het bewakingsprogramma "Mens en Voeding" van WVC werd onderzoek gedaan naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen en verwante verbindingen. De gehalten aan organochloor-verbindingen in potjes kindervoeding lagen beneden de aantoonbaarheidsgrens (Staatstoezicht op de Volksgezondheid, 1987). Opmerkelijk hoge gehalten zijn gevonden in varkenslever; in 1987 werd door het RIVM een gemiddelde waarde van 0,12 mg PCP per kg aangetoond (20 monsters). Onderzoek door de Rijkskeuringsdienst van Waren bevestigde deze resultaten. De herkomst van deze verontreiniging is onbekend. In moedermelk wordt 2,4-dichloorfenol aangetroffen; ook hiervan is de herkomst onbekend (Staarink, pers. med.).

#### 4.6.2. Drinkwater

Chloorfenolen kunnen in drinkwater smaak- en reukproblemen veroorzaken: de drempelwaarden voor smaak zijn voor de lagere chloorfenolen zeer laag (zie tabel 1.7.). Verontreiniging van het drinkwater met chloorfenolen wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door reactie van fenolen met chloor tijdens de drinkwaterbereiding. In de 50-er en 60-er jaren leverde dit ernstige problemen op ten aanzien van de drinkwaterkwaliteit (Morris, 1975; Burtschill et al., 1959). Daarnaast kunnen chloorfenolen tijdens desinfectie met chloor worden gevormd (Bull, 1986). In Nederland is de verontreiniging van het oppervlaktewater met fenolen sterk afgenomen en wordt chloor nog slechts bij enkele bedrijven in lage concentraties (ca.  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ) gebruikt. De bijdrage aan chloorfenolen door het gebruik van chloor in drinkwater zal dan ook gering zijn en mogelijk in de toekomst nog afnemen.

In gezuiverd drinkwater worden chloorfenolen zelden aangetoond in concentraties boven de detectiegrens (zie 4.1.). Eénmaal is  $0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$  aan 2,3,4,5-tetrachloorfenol gemeten, het jaargemiddelde lag daardoor op de analysegrens van  $0,02 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Voor met name monochloorfenol ligt de analysegrens ver boven de smaakdrempel. In ruw oppervlaktewater bestemd voor de drinkwaterbereiding, worden enkele chloorfenolen wel aangetoond, maar na zuivering waaronder duininfiltratie worden de stoffen niet meer in het drinkwater gedetecteerd (Duinwaterleiding van 's-Gravenhage, 1987; Gemeentewaterleidingen Amsterdam, 1988, 1989; Gemeentelijk Waterleidingbedrijf Groningen, 1988, 1989). Met actieve koolfiltratie worden stoffen, die reuk-en smaakproblemen veroorzaken waaronder chloorfenolen, goed verwijderd.

#### 4.7. FLUXEN IN HET MILIEU

De berekening van de fluxen in het Nederlandse milieu is uitgevoerd voor pentachloorfenol, het enige chloorfenol-isomeer waarvan voldoende gegevens beschikbaar zijn. Voor de berekening van de fluxen van pentachloorfenol is gebruik gemaakt van het op het fugaciteitsmodel van Mackay (1985) gebaseerde multicompartimentale boxmodel SimpleSal (v.d. Meent, 1989). De fluxen zijn betrokken op een sterk geschematiseerde weergave van het milieu in Nederland. In dit schema worden lucht, oppervlaktewater en bodem steeds als één ideaal gemengd systeem gezien. Gebruik is gemaakt van de volgende, voor de Nederlandse situatie specifieke waarden van de modelparameters:

Totaal oppervlak:	45.750	km <sup>2</sup>	(88 % bodem, 12 % water)
Hoogte luchtkolom:	1.000	m	
Hoogte waterkolom:	2,5	m	
Hoogte bodemkolom:	15	cm	
Hoogte sedimentkolom:	3	cm	
Organisch koolstofgehalte sediment:	5	%	
Organisch koolstofgehalte bodem:	2	%	
Verblijftijd lucht:	0,825	dagen	
Verblijftijd water:	50	dagen	

Voor de stofs specifieke parameters en de gemiddelde pentachloorfenol-concentraties in de verschillende milieucompartimenten is gebruik gemaakt van de waarden zoals vermeld in de hoofdstukken 1-4.

**-Bodem:**

Gebruik is gemaakt van een gemiddelde afbraaksnelheid in de bodem van  $0,035 \text{ dag}^{-1}$  (zie 3.3.). Verder is uitgegaan van een emissie van 6,0 ton per jaar (zie tabel 2.9.).

**-Water:**

Uitgegaan is van een emissie van  $4,0 \text{ ton.jaar}^{-1}$  (zie 2.2.), een PCP-concentratie van het binnenkomende water van  $27 \text{ ng.l}^{-1}$  (zie 4.4.) en een jaargemiddelde afbraaksnelheid van  $0,0375 \text{ dag}^{-1}$  (zie 3.3.). Als sedimentatiesnelheid werd een waarde van  $10 \text{ mm.jaar}^{-1}$  gebruikt, terwijl de resuspensiesnelheid gelijk gekozen werd aan  $9,8 \text{ mm.jaar}^{-1}$ .

**-Lucht:**

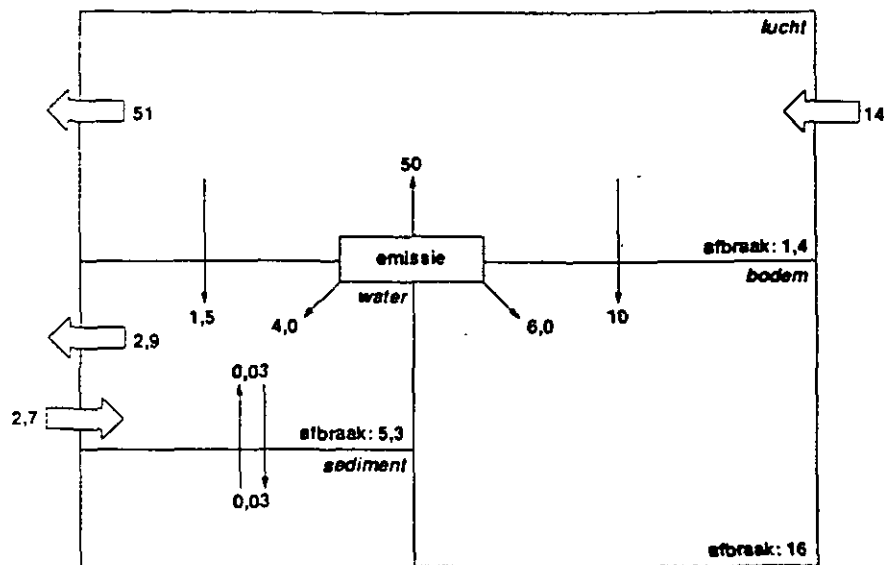
Uitgegaan is van een emissie van  $50 \text{ ton.jaar}^{-1}$  (zie 2.2.), een PCP-concentratie van de binnenstromende lucht van  $0,7 \text{ ng.m}^{-3}$  (zie 4.5.) en een atmosferische omzettingssnelheid van  $1 \text{ maand}^{-1}$  (zie 3.4.).

Voor de overige parameters wordt verwezen naar Mackay (1985).

In tabel 4.10. zijn de berekende concentraties in de verschillende milieucompartimenten weergegeven en in figuur 4.2. zijn de verschillende compartimentale en intercompartimentale stofstromen weergegeven.

Tabel 4.10. *Overzicht van de berekende concentraties van pentachloorfenol in de verschillende milieucompartimenten*

<i>Compartiment</i>	<i>Concentratie</i>
<i>Bodem</i>	$140 \text{ ng.kg}^{-1}$
<i>Water</i>	$29 \text{ ng.l}^{-1}$
<i>Lucht</i>	$2,5 \text{ ng.m}^{-3}$
<i>Sediment</i>	$0,6 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$
<i>Gesuspendeerd Materiaal</i>	$0,9 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$



Figuur 4.2. Fluxen van pentachloorfenol in Nederland (in ton per jaar)

Uit figuur 4.2. valt af te leiden dat de som van emissie en import (77 ton per jaar) gelijk is aan de som van omzetting en export, zodat er geen accumulatie optreedt in water- en landbodem. Van de totale emissie in Nederland (60 ton per jaar) wordt ca. 30% in Nederland omgezet en verdwijnt ca. 70% naar het buitenland. De afbraak van 23 ton per jaar vindt voornamelijk in de bodem plaats (70%) en in mindere mate in het water (24%) en in de lucht (6%). De water/sediment-uitwisseling bedraagt slechts 30 kg per jaar en er is geen netto transport naar de waterbodem.

#### 4.8. BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

Op basis van de (gemeten) concentraties in lucht, voedsel en drinkwater kan voor PCP worden geschat hoe groot de dosis is die, langs elk van de hiervoor genoemde blootstellingsroutes, dagelijks door de mens wordt opgenomen. Van de overige chloorfenolen is te weinig bekend om een schatting van de blootstelling te maken; wel is het aannemelijk dat de blootstelling aan de overige chloorfenolen kleiner is dan die aan PCP, gezien het gebruik en het voorkomen in voeding.

Voor de blootstelling aan PCP via de binnenlucht wordt uitgegaan van een gemiddelde concentratie van  $0,0007 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en een maximale concentratie van



$5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in huizen met hout (parket) dat behandeld is met een houtverduurzamingsmiddel. Er wordt aangenomen dat huizen die pas behandeld zijn tegen huiszwam met PCP ( $1-70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) niet direct worden bewoond. In de buitenlucht wordt uitgegaan van een gemiddelde concentratie van  $0,0007 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en een maximale concentratie van  $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in de buurt van huizen die tegen houtzwam zijn behandeld. Als ademdebiet is  $12 \text{ m}^3$  per dag aangenomen, onderverdeeld in  $9 \text{ m}^3$  binnenlucht en  $3 \text{ m}^3$  buitenlucht. Voor de blootstelling via voeding wordt gemiddeld  $1,8-4$  en maximaal  $20 \mu\text{g}$  per dag aangehouden. De blootstelling via drinkwater wordt nihil verondersteld. Op grond van voornoemde uitgangspunten bedragen de gemiddelde en de maximale blootstelling aan PCP respectievelijk  $<4$  en  $65 \mu\text{g}$  per dag. Gezien de onzekerheid in de concentraties in lucht, dient deze maximale blootstelling als indicatief te worden beschouwd.

#### 4.9. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De detectiegrenzen van beschikbare analysemethoden zijn niet altijd (bodem en grondwater, oppervlaktewater) voldoende laag om de huidige verontreinigingen met chloorfenolen te toetsen aan de thans geldende normen. Wel liggen voor de lagere chloorfenolen de analysegrenzen ver boven de smaak- en reukdrempel.

Er zijn slechts weinig aanwijzingen voor het bestaan van natuurlijke bronnen van chloorfenolen, zodat de achtergrondconcentratie vrijwel gelijk is aan nul. De gemiddelde en maximale concentraties in de milieucompartimenten zijn samengevat in tabel 4.11.

De concentraties in de bodem hebben betrekking op een in 1984 gerapporteerd onderzoek op natuurterreinen; er zijn geen meetgegevens bekend van landbouwgrond of mogelijk verontreinigde bedrijfsterreinen.

De mediane waarden en de maximale concentraties in het oppervlaktewater betreffen uitsluitend metingen in Niet-Rijkswateren in 1984. In Rijn, Maas, Westerschelde, Noordzeekanaal en Nieuwe Waterweg zijn de jaargemiddelde concentraties aan 2,4,5-tri-, 2,4,6-tri- en pentachloorfenol in de periode 1979-1988 een factor 10-60 afgenomen tot een niveau van  $<0,01-0,07 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . De gegevens over de waterbodem betreffen voornamelijk gedateerde gegevens inzake het Ketelmeer (periode 1979-1980). Sedimentmonsters afkomstig van Westerschelde, Maas, Kanaal Gent-Terneuzen, Spui en een stortplaats in de Noordzee van verontreinigd slib uit de Rotterdamse Haven, bevatten nauwelijks chloorfenolen.

Tabel 4.11. Gemiddelde (en maximum) van gemeten concentraties in de milieucompartimenten

Verbinding	Grond ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Grond- water ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Oppervlakte- water ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Water- bodem ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Buiten- lucht <sub>3</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
2-MCP	<1 (<1)*	<0,01 (0,12)	<0,01 (0,3)		
3-MCP			<0,01 (0,4)	- (43)	
4-MCP			<0,01 (1,5)		
2,3-DCP		<0,01 (0,05)	<0,01 (0,1)	1,9 (2,2)*	
2,4-DCP	<1 (20)*	<0,01 (0,02)	0,2 (1,4)**	4,4 (10) *	
2,5-DCP		<0,01 (0,02)	0,2 (1,4)**	6,3 (11) *	
2,6-DCP		<0,01 (0,06)	0,01 (0,17)*	1,8 (31) *	
3,4-DCP			0,1 (0,20)*	9,8 (70) *	
3,5-DCP		<0,01 (0,03)	0,03 (1,8) *	6,6 (430)*	
2,3,4-TCP			<0,01 (0,20)	0,7 (0,8)*	0,0002 ***
2,3,5-TCP		<0,01 (0,02)	0,01 (0,29)	2,4 (11) *	<0,0002 ***
2,3,6-TCP			<0,01 (0,17)		<0,0002 ***
2,4,5-TCP		<0,01 (0,01)	<0,01 (1,1)	6,4 (17) *	<0,0002 ***
2,4,6-TCP	<1 (5)*		0,01 (1,3)	1,9 (6) *	0,0005 ***
3,4,5-TCP			<0,01 (0,01)	1,2 (19) *	0,0002 ***
2,3,4,5-TeCP		<0,01 (0,01)	<0,01 (0,05)	0,9 (8,9)*	0,0002 ***
2,3,4,6-TeCP		<0,01 (0,01)	<0,01 (0,19)*	1,7 (4,9)*	<0,0002 ***
2,3,5,6-TeCP		<0,01 (0,01)	0,05 (0,18)	1,4 (2,8)*	<0,0002 ***
PCP	<1 (5)*	<0,01 (0,04)	0,03 (0,86)	8,4 (34) *	<0,0002 *** (1,5)

\* mediaan

\*\* mediaan, voor 2,4-DCP en 2,5-DCP

\*\*\* jaargemiddelde concentratie in West-Duitsland

Gegevens over concentraties in buitenlucht in Nederland ontbreken vrijwel. In de binnenlucht in woningen zijn voor PCP maximale waarden gemeten van ca.  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  als gevolg van verdamping uit met PCP behandeld parket.

De inname van PCP via de voeding bedraagt 1-20,4  $\mu\text{g}$  per dag (mediaan: 1,8-4  $\mu\text{g}$  per dag). De overige chloorfenolen komen in voeding nauwelijks (2,3,4,6-chloorfenol) of niet voor. Chloorfenolen kunnen in drinkwater smaak- en reukproblemen geven.

De fluxen van PCP in het milieu zijn weergegeven in figuur 4.2. Accumulatie in het Nederlandse milieu treedt niet op.

De blootstelling van de mens aan PCP bedraagt gemiddeld 3  $\mu\text{g}$  per dag en maximaal 65  $\mu\text{g}$  per dag.

## 5. EFFECTEN

Het onderhavige hoofdstuk is een samenvatting van de meest relevant geachte gegevens uit een ten behoeve van dit basisdocument geschreven achtergrondrapport over de mogelijke effecten van chloorfenolen op mens en milieu. Dit achtergrondrapport is als aparte, Engelstalige bijlage uitgebracht (Janus et al., 1990; Appendix "Effects").

In dit hoofdstuk worden slechts enkele referenties genoemd; deze hebben betrekking op de extrapolatiemethoden die gebruikt zijn bij de afleiding van advieswaarden voor oppervlaktewater en bodem. Voor een overzicht van de verwerkte literatuur wordt verwezen naar de bijlage.

In een aantal onderdelen van dit hoofdstuk zijn de gegevens met betrekking tot PCP apart vermeld, in verband met de relatief grote hoeveelheid gegevens ten opzichte van de overige chloorfenolen.

### 5.1. HUMANE TOXICITEIT

#### 5.1.1. Chemobiokinetiek en metabolisme

##### - PCP

###### *Orale blootstelling*

In vergelijkende studies waarin ratten, apen en mensen oraal werden blootgesteld, werd een overeenkomstig algemeen beeld gevonden met betrekking tot de chemobiokinetiek en het metabolisme van PCP in zoogdieren, ondanks de soortspecifieke verschillen voor wat betreft verschillende aspecten zoals eliminatie-halfwaardetijd. Hierbij wordt opgemerkt dat het aantal proefdieren c.q. vrijwilligers in deze studies zeer beperkt was.

PCP wordt in het maagdarmkanaal snel en (bij benadering) volledig geabsorbeerd, in ieder geval bij éénmalige doseringen tot  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  lichaamsgewicht ( $\text{mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ ). Uitgaande van een éénmalige dosis van  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$  werden, op basis van de PCP concentratie in plasma, halfwaardetijden voor absorptie berekend van 0,4 uur in ratten tot 2,5 uur in apen; die voor mensen was 1,3 uur. Met betrekking tot de eliminatie van PCP uit het plasma werden voor dezelfde éénmalige dosering halfwaardetijden berekend van 15 uur in ratten en 78 uur in apen; die voor mensen was 30

uur. In ratten verliep de eliminatie volgens een twee-compartimenten model, met een initiële fase en eindfase van respectievelijk 15 en 36 uur. In apen en mensen verliep de eliminatie volgens een één-compartiment model. Voor de mens werd berekend, voor blootstelling aan een dosering van  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  gedurende 7 achtereenvolgende dagen, dat de evenwichtsconcentratie in het plasma bereikt wordt na ca. 8 dagen (resultierend in een tweemaal hogere concentratie dan na een éénmalige dosering van  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$ ). Op basis hiervan en het uitscheidingspatroon lijkt de accumulatie van PCP gering te zijn, ook bij herhaalde blootstelling (Een dosis van  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  komt overeen met die voor een werknemer die gedurende 8 uur per dag wordt blootgesteld aan een maximaal aanvaarde concentratie van  $500 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ ; MAC-waarde, zie hoofdstuk 1). De hierboven voor de mens aangegeven halfwaardetijd voor eliminatie is echter veel korter dan die van ca. 15 dagen, afkomstig uit een ander onderzoek waarin proefpersonen werden blootgesteld aan éénmalige dosingen van  $0,02 \text{ mg } ^{13}\text{C-PCP.kg}^{-1} \text{ lg}$  of  $0,3 \text{ mg PCP.kg}^{-1} \text{ lg}$ .

De uitscheiding vindt voornamelijk plaats in de urine. In proefdierstudies (ratten, apen) werd bij een éénmalige dosering van  $10-100 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$  minimaal 65% van de toegediende c.q. geabsorbeerde hoeveelheid uitgescheiden in de urine. In ratten wordt PCP voor het grootste deel (ca. 75%) onveranderd uitgescheiden in de urine; het restant bestaat uit ca. 10% PCP-glucuronide en 15% tetrachloor-p-hydroquinon. Bij apen werden geen metaboliëten aangetoond. In studies met proefpersonen werd bij een éénmalige dosering van  $0,02-0,3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$  minimaal 85% uitgescheiden in de urine. Minimaal 65% van deze hoeveelheid werd onveranderd uitgescheiden; de resterende hoeveelheid was geconjugeerd (PCP-glucuronide). In niet-specifiek blootgestelde personen is het percentage PCP-glucuronide hoger, namelijk ca. 65%. De hier genoemde percentages zijn niet absoluut, maar afhankelijk van het blootstellingsniveau.

Op basis van bovengenoemde vergelijkende studies wordt geconcludeerd dat de chemobiokinetiek en het metabolisme van PCP in de rat en de mens in voldoende mate overeenkomen om dit proefdier als model te gebruiken voor het lot van PCP in de mens, ondanks de gevonden verschillen.

In proefdierstudies werden, bij éénmalige of herhaalde blootstelling, de hoogste PCP concentraties aangetoond in de lever, de nieren en/of de darmen (Voor gegevens over de accumulatie in verschillende organen van landbouwhuisdieren bij langduriger blootstelling: zie 5.4.1).

#### *Andere blootstellingsroutes*

Op basis van met name arbeidshygiënische gegevens en de fysisch-chemische eigenschappen wordt aangenomen, dat PCP ook gemakkelijk geabsorbeerd wordt bij dermale en, vooral, inhalatoire blootstelling. Absorptie gebeurt vooral in niet-geïoniseerde vorm.

Gegevens met betrekking tot beroepsmatig blootgestelde personen geven eliminatie halfwaardetijden aan van 12 tot 16 dagen, overeenkomend met die uit één van de twee voornoemde orale studies met proefpersonen.

#### *Aanvullende gegevens PCP*

In niet-specifiek blootgestelde personen en in niet-beroepsmatig blootgestelde personen zijn de PCP concentraties in bloed en urine in de grootte-orde van 10 à 100 (tot 500)  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . In beroepsmatig blootgestelde personen kunnen deze concentraties oplopen tot 1 à 10  $\text{mg.l}^{-1}$ .

Autopsiegegevens van vergiftigingsslachtoffers en andere personen geven verhoogde PCP concentraties aan in de lever, nieren en longen, maar wijzen niet op een sterke mate van accumulatie in deze organen.

#### - Overige chloorfenolen

Op basis van de beperkte gegevens en de fysisch-chemische eigenschappen wordt aangenomen dat ook deze stoffen, evenals PCP, relatief gemakkelijk geabsorbeerd en uitgescheiden worden. In orale en parenterale studies met verschillende stoffen werd tenminste 80% van een éénmalige dosis binnen 7 dagen uitgescheiden in de urine. Lager gechlloreerde stoffen (MCPs, DCPs en TCPs) komen in weefsels en lichaamsvloeistoffen voornamelijk voor als glucuronide- and sulfaatconjugaten, zowel bij blootstelling aan deze stoffen zelf als bij blootstelling aan andere gechlloreerde verbindingen die tot chloorfenolen gemetaboliseerd worden. In een studie met ratten werd aangetoond dat 2,3,5,6-TeCP in belangrijke mate kan worden gemetaboliseerd tot tetrachloor-p-hydroquinon; de overige twee TeCP isomeren werden hoofdzakelijk onveranderd en als conjugaat uitgescheiden, en voor een klein deel als trichloor-p-hydroquinon.

In proefdierstudies met verschillende stoffen werden de hoogste concentraties aangetoond in de lever, nieren en/of milt.

### 5.1.2. Acute en subacute toxiciteit

#### - Proefdieren - acute toxiciteit

Orale LD50-waarden voor MCPs, DCPs, TCPs, TeCPs, PCP (en NaPCP) zijn respectievelijk 260-1400, 465-4000, 455-2960, 90-980, 25-295 (en 70-700)  $\text{mg.kg}^{-1}$  lg. Deze waarden zijn gebaseerd op een relatief groot aantal onderzoeken met verschillende zoogdiersoorten. De hoger gechloroerde stoffen, TeCPs en met name PCP zijn aanzienlijk toxischer dan de lager gechloroerde stoffen. De toxiciteit van de laatstgenoemde stoffen (MCPs, DCPs en TCPs) lijkt, vooral op basis van de laagste LD50-waarden, weinig te verschillen. De meeste LD50-waarden die gevonden zijn bij dermale, subcutane en intraperitoneale blootstelling verschillen niet meer dan een factor 2 van de overeenkomstige (laagste) orale LD50-waarden.

Inhalatoire LC50-waarden zijn slechts beschikbaar voor 2 stoffen: deze waarden zijn 11  $\text{mg.m}^{-3}$  voor 4-MCP en 225 (en 295)  $\text{mg.m}^{-3}$  voor PCP (en NaPCP). Het is niet duidelijk of het onverwachte verschil tussen 4-MCP en PCP te wijten is aan verschillen in proefomstandigheden of aan het feit dat 4-MCP werkelijk toxischer is dan PCP bij deze blootstellingsroute. In een tweede inhalatoire studie met NaPCP werd een LD50-waarde berekend van 12  $\text{mg.kg}^{-1}$  lg; deze waarde is een factor 6 lager dan de laagste orale LD50-waarde voor deze stof.

De effecten bij lethale blootstelling aan de verschillende chloorfenolen zijn in grote lijnen vergelijkbaar, maar er zijn verschillen die samenhangen met de mate van chlorering. Het optreden van convulsies is geassocieerd met blootstelling aan de lager gechloroerde stoffen, terwijl een verhoging van de metabole activiteit (ten gevolge van ontkoppeling van de oxidatieve fosforylering) geassocieerd is met blootstelling aan de hoger gechloroerde stoffen, in het bijzonder PCP.

#### - Proefdieren - subacute toxiciteit

Voor een aantal stoffen zijn één of meerdere orale, subacute toxiciteitsstudies (blootstellingsduur 10 dagen tot 8 weken) beschikbaar. De meeste studies hebben betrekking op 2,4-DCP en PCP. Effecten op overleving, lichaamsgewicht, orgaangewichten en het voorkomen van histo(patho)logische veranderingen worden beschouwd als de meest relevante toxiciteitsparameters in deze kortdurende studies. Op basis van deze parameters werden de volgende doses-zonder-effect vastgesteld: 35  $\text{mg.kg}^{-1}$   $\text{lg.dag}^{-1}$  voor 2-MCP,

640-1400 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor 2,4-DCP, 225 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor 2,4,5-TCP, 1000-1400 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor 2,4,6-TCP, 10-30 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor 2,3,4,6-TeCP en 14-50 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor PCP. De voor één stof gevonden verschillen kunnen verklaard worden door verschillende proefomstandigheden (zoals gebruikte diersoort, blootstellingsduur, manier van toediening van de stof en de onderzochte parameters). De resultaten van deze studies zijn in overeenstemming met die van de acute studies: de hoger gechloroerde stoffen zijn aanzienlijk toxischer dan de lager gechloroerde stoffen, met uitzondering wellicht van MCP(s).

In één of meerdere studies met 2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP en PCP werden bij de hogere doseringen histo(patho)logische veranderingen in de lever gevonden; in een studie met 2,4,5-TCP werden ook effecten in de nieren gevonden. In een vergelijkende studie met muizen werd bij blootstelling aan 10 mg "technisch"-PCP kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> (een PCP-formulering met een hoog gehalte aan polychloordibenzo-p-dioxines, PCDDs, en polychloordibenzofuranen, PCDFs) een onderdrukking van de humorale immuniteit waargenomen, terwijl blootstelling aan een 10 maal hogere dosering van "Dowicide EC-7" (een PCP-formulering met een laag gehalte aan PCDDs en PCDFs) geen effect had. In een aantal studies met PCP werden, behalve de voornoemde, ook andere parameters onderzocht, zoals het effect op leverenzymen van het cytochroom P450 systeem; voor informatie over deze effecten wordt verwezen naar onderdeel 5.1.4 ("semichronische en chronische toxiciteit").

#### - Mensen

Effecten van blootstelling aan "zuivere" chloorfenolen zijn niet bekend, maar de (sub)acute effecten die optreden bij blootstelling aan "technische" chloorfenolen worden in hoofdzaak toegeschreven aan de chloorfenolen zelf. (Lethale) acute vergiftigingsgevallen met PCP hebben onder meer geleid tot de volgende effecten: vermoeidheidsverschijnselen, hoofdpijn, duizeligheid, desoriëntatie, misselijkheid, braken, een versnelde hartwerking en een verhoogde metabole activiteit, resulterend in een stijging van de lichaamstemperatuur en overmatig zweten. De effecten op inwendige organen, met name leververgroting en histopathologische veranderingen in de lever, zijn vergelijkbaar met die in proefdierstudies. De voornoemde specifieke effecten zijn ook bekend uit medisch onderzoek bij beroepsmatig en niet-beroepsmatig blootgestelde personen. In een Nederlands onderzoek werden dergelijke effecten gerapporteerd bij personen die waren blootgesteld aan

concentraties van 0,2 tot 1,2  $\mu\text{g PCP}\cdot\text{m}^{-3}$ , ten gevolge van het gebruik van PCP-houdende (houtverduurzamings)middelen in hun woning.

Effecten van de overige chloorfenolen zijn veel minder frequent beschreven. Dermale en inhalatoire blootstelling kan onder meer leiden tot irritatie van de huid en de slijmvliezen.

### 5.1.3. Reproductietoxiciteit

#### - Teratogeniteitstudies

In zogenaamde "segment II" studies waarin vrouwelijke ratten vanaf de 6<sup>e</sup> tot en met de 15<sup>e</sup> dag van de dracht werden blootgesteld aan "zuiver" 2,4-DCP, "zuiver" en "technisch" 2,3,4,6-TeCP, en "zuiver"- en "technisch"-PCP, werd geen bewijs voor een teratogene werking gevonden. Wel werd in de studies met 2,3,4,6-TeCP en PCP een embryo-/foetotoxisch effect gevonden ("varianten" in skeletstructuur, met name een vertraagde verbening van bepaalde skeletonderdelen, en/of effecten op reproductieparameters zoals foetale resorptie), bij concentraties waarbij geen aanwijzing gevonden werd voor maternale toxiciteit. In de studie met "zuiver"-PCP werd bij de laagste dosering van  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ lg}\cdot\text{dag}^{-1}$  nog een verhoogde prevalentie van een vertraagde verbening van schedelbeenderen gevonden. Op basis van de overige studies werden de volgende doses-zonder-effect vastgesteld:  $375 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ lg}\cdot\text{dag}^{-1}$  voor 2,4-DCP,  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ lg}\cdot\text{dag}^{-1}$  voor 2,3,4,6-TeCP (beide formuleringen) en  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ lg}\cdot\text{dag}^{-1}$  voor "technisch"-PCP.

De embryo-/foetotoxiciteit van PCP werd bevestigd in een drietal andere teratogeniteitstudies; ook in deze studies werd geen teratogene werking gevonden.

#### - Reproductiestudies

Voor 2-MCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP en PCP zijn één of meerdere orale reproductiestudies beschikbaar; de blootstelling vond meestal plaats via drinkwater of voeder. In de meeste studies werden (jonge) vrouwelijke ratten blootgesteld gedurende enige maanden voor de paring en gedurende de dracht. Tot de onderzochte parameters behoorden in ieder geval vruchtbaarheid, worpgrootte, aantal doodgeboren jongen en het geboortegewicht. In enkele studies werd de blootstelling van de moederdieren voortgezet tot en met het eind van de zoogperiode, en werd deze gevolgd door blootstelling van de nakomelingen gedurende 10 tot 15



weken, teneinde het effect van pre- plus postnatale blootstelling te onderzoeken.

De vier voornoemde stoffen waren embryo-/foetotoxisch in ten minste één studie, bij concentraties waarbij geen aanwijzing gevonden werd voor maternale toxiciteit. De laagste effect-doses met betrekking tot embryo-foetotoxiciteit waren -vrijwel- gelijk: 13-30 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor PCP (3 studies) tot 30-50 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor de overige 3 stoffen. Hetzelfde geldt voor de doses-zonder-effect met betrekking tot dit effect: 2,5-4 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor PCP en 3-5 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> voor de overige 3 stoffen. De 3 studies met PCP werden uitgevoerd met verschillende formuleringen, namelijk "zuiver"-PCP, "Dowicide EC-7" en "technisch"-PCP. Uit de resultaten van deze studies blijkt dat de in de laatste twee formuleringen aanwezige onzuiverheden niet of nauwelijks invloed hebben op de reproductie; dit is in overeenstemming met de resultaten van de voornoemde teratogeniteitstudies.

De studies waarin de nakomelingen zowel pre- als postnataal werden blootgesteld aan 2,4-DCP, 2,4,6-TCP of "technisch"-PCP resulteerden in (een) effect(en) op het nageslacht bij een dosering die geen effect had op de voornoemde reproductieparameters. In de studies met 2,4-DCP en "technisch"-PCP was het immuunsysteem de gevoeligste van de onderzochte parameters: een dosis van 3 mg 2,4-DCP.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> respectievelijk 0,25 mg "technisch"-PCP.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> resulteerde in een immuunsuppressief effect (verlaagde "cell-mediated" immuun-respons en/of verlaagde humorale immuun-respons). De dosis-zonder-effect van 2,4-DCP was 0,3 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup>; in de studie met "technisch"-PCP werd geen lagere dosering dan 0,25 mg kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> gebruikt. In de studie met 2,4,6-TCP was het levergewicht van de nakomelingen verhoogd bij 3 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup>; de dosis-zonder-effect was 0,3 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup>.

#### 5.1.4. Semichronische en chronische toxiciteit

##### - Proefdieren - orale blootstelling

Voor 2,4-DCP, 2,4,6-TCP en PCP zijn één of meerdere orale, chronische toxiciteitstudies beschikbaar, waarin zowel carcinogene als een aantal niet-carcinogene effecten onderzocht werden. Daarnaast zijn voor 2,4-DCP en met name voor PCP een aantal semichronische toxiciteitstudies beschikbaar; van de overige stoffen is alleen 2,4,5-TCP onderzocht in een semichronische

toxiciteitstudie. In bijna alle studies werden de proefdieren blootgesteld via het voeder en werd in ieder geval het effect op overleving en lichaamsgewicht onderzocht, evenals het voorkomen van histo(patho)logische veranderingen. In een aantal studies werden aanvullende parameters bestudeerd zoals orgaangewichten, haematologie (bloedbeeld) en biochemische parameters. De in enkele van deze studies onderzochte effecten op de reproductie en op niet-carcinogene effecten bij pre- én postnataal blootgestelde nakomelingen zijn al vermeld in onderdeel 5.1.3 en worden hier derhalve buiten beschouwing gelaten.

#### *Niet-carcinogene effecten*

In de studies met 2,4-DCP, 2,4,5-TCP en 2,4,6-TCP werden bij de lagere doseringen vooral histo(patho)logische veranderingen gevonden in de lever. In een studie met 2,4-DCP en in de studie met 2,4,5-TCP werden ook histopathologische veranderingen in het beenmerg respectievelijk de nieren gevonden. De laagste effect-doses met betrekking tot deze en de in de inleiding van dit onderdeel genoemde parameters (niet-carcinogene effecten) waren  $250 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  voor >99%-zuiver 2,4-DCP ( $230 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  voor een formulering van onbekende zuiverheid),  $150 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  voor 2,4,5-TCP en  $250 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  voor 2,4,6-TCP. Voor >99%-zuiver 2,4-DCP en voor 2,4,5-TCP (zuiverheid eveneens > 99%) werd een dosis-zonder-effect vastgesteld van  $120 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  respectievelijk  $50 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ . In de studies met 2,4,6-TCP werd geen lagere dosering dan  $250 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  getoetst; deze dosering resulteerde in een verlaagd lichaamsgewicht.

In een aantal studies (blootstellingsduur variërend van 3 maanden tot 2 jaar) werd de toxiciteit van "zuiver"-PCP vergeleken met die van één of meerdere andere PCP-formuleringen (zoals "technisch"-PCP of "Dowicide EC-7") die in meer of mindere mate een aantal relatief toxische onzuiverheden bevatten. In deze vergelijkende studies werden bij relatief hoge doseringen ( $10$  tot  $30 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ , afhankelijk van de blootstellingsduur) overeenkomstige effecten gevonden op parameters zoals orgaangewichten en histopathologie (alhoewel er kwantitatieve verschillen met betrekking tot deze parameters waren). Blootstelling aan relatief lage doseringen van "technisch"-PCP resulteerde echter in een aantal effecten die niet optraden bij blootstelling aan overeenkomstige doseringen van "zuiver"-PCP, of die

in het laatste geval alleen optraden bij aanzienlijk hogere doseringen (maar dan in geringere mate). De hogere mate van toxiciteit van "technisch"-PCP is gerelateerd aan de aanwezigheid van polychloordibenzo-p-dioxines (PCDDs) en polychloordibenzofuranen (PCDFs). Op basis van de in de verschillende studies gevonden laagste effect-doses en doses-zonder-effect zijn in het onderstaande alle PCP-formuleringen met een totaal-gehalte aan PCDDs en PCDFs beneden de 30 ppm (onder meer gezuiverde formuleringen en "Dowicide EC-7") gerangschikt onder "zuiver"-PCP en de overige onder "technisch"-PCP. De onderstaande gegevens hebben ook betrekking op studies waarin slechts één PCP-formulering getoetst werd.

- "Zuiver"-PCP

In 6 maanden tot 2 jaar durende studies werden bij doseringen van 17 tot 25  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$  een aantal effecten waargenomen, met name op de lever. Bij deze doseringen werden één of meerdere van de volgende effecten waargenomen: gereduceerd lichaamsgewicht, verhoogd levergewicht, het voorkomen van een aantal histopathologische veranderingen (met name in de lever) en een geringe (3-voudige) verhoging van de glucuronyl transferase activiteit in de lever. In een 3-maanden respectievelijk 2-jaar durende studie werd bij 10  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$  nog een verhoogd levergewicht respectievelijk een ophoping van pigment in lever en nieren waargenomen. Op basis van een aantal van deze studies kon een dosis-zonder-effect worden vastgesteld: 3 tot 5  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$ , afhankelijk van de gebruikte doseringen.

- "Technisch"-PCP

In studies met "technisch"-PCP werden naast de voor "zuiver"-PCP gevonden effecten een aantal andere waargenomen. Alleen de effecten die het meest afwijken van de effecten van "zuiver-PCP" worden hier vermeld.

In een 3-maanden durende studie resulteerde een dosis van 7  $\text{mg "technisch"-PCP.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$  in immuunsuppressie, terwijl bij blootstelling aan een 10 maal hogere dosering van "zuiver"-PCP (in een identieke studie) geen effect op het immuunsysteem gevonden werd. Bij de laagste dosering van "technisch"-PCP die getoetst werd, 1  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$ , werd in een 8-maanden durende studie met ratten een verhoging van de activiteit van leverenzymen gevonden: een 3-voudige verhoging van de "aryl hydrocarbon hydroxylase" [AHH] activiteit en een 15-voudige verhoging van de glucuronyl transferase activiteit. In deze laatste studie werden bij hogere doseringen (5 en 25  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$ ) van "technisch"-PCP ook andere effecten gevonden, onder meer een verhoogd cytochroom P450-gehalte in de lever en

porphyrie, terwijl bij blootstelling aan 25 mg "zuiver"-PCP.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup> (in een identieke studie) alleen de activiteit van glucuronyl transferase 3-voudig verhoogd was. In 6-maanden durende studies werd bij blootstelling aan 2 verschillende "technisch"-PCP formuleringen een 30-voudige verhoging van de AHH activiteit in de lever waargenomen, bij doseringen van 28 en 85 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup>, terwijl bij blootstelling aan 2 verschillende "zuiver"-PCP formuleringen (in identieke studies) slechts een 5-voudige verhoging waargenomen werd, bij doseringen van 170 en 210 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup>. Uit deze studies blijkt dat het AHH inducerend effect gerelateerd is aan het totaal-gehalte aan PCDDs en PCDFs, waarvan bekend is dat ze dit effect kunnen veroorzaken. In de voornoemde 6-maanden studies resulteerde blootstelling aan beide "technische" formuleringen ook in een immuunsuppressief effect (vooral de formulering met het hoogste totaal-gehalte aan PCDDs en PCDFs), terwijl dit effect niet werd waargenomen bij blootstelling aan de "zuivere" formuleringen.

#### *Carcinogene effecten*

Voor 2,4-DCP, 2,4,6-TCP en PCP zijn volwaardige orale carcinogeniteitstudies met B6C3F1 muizen en/of F344 ratten beschikbaar; in deze studies werden de proefdieren blootgesteld via het voeder. De studies met >99%-zuiver 2,4-DCP, hoogste dosering minimaal 250 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup>, resulteerden in een negatieve respons (geen toename van de incidentie van tumoren) in beide diersoorten. De studies met 2,4,6-TCP ("Omal", zuiverheid 96-97%; laagste dosering 250 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup>) resulteerde in een positieve respons in beide soorten: bij de muizen werd een dosisafhankelijke toename van de incidentie van zowel kwaadaardige als goedaardige levertumoren gevonden in beide geslachten; bij de mannelijke ratten werd een dosisafhankelijke toename van de incidentie van (monocyten-)leukemie gevonden. PCP werd, met betrekking tot bovengenoemde proefdier-stammen, onderzocht in 2 studies met B6C3F1 muizen; in de ene studie werd "Dowicide EC-7" (PCP-formulering met zeer laag totaal-gehalte aan PCDDs en PCDFs) gebruikt en in de andere studie "technisch"-PCP (hoog totaal-gehalte aan PCDDs en PCDFs). Beide studies, laagste dosering 17 mg.kg<sup>-1</sup> lg.dag<sup>-1</sup>, waren positief. In beide studies werden bij mannelijke dieren verhoogde incidenties van dezelfde typen tumoren (kwaadaardige en goedaardige levertumoren, en goedaardige feochromocytomen in de bijnier) gevonden. Bij vrouwelijke dieren waren de incidenties van goedaardige levertumoren, goedaardige feochromocytomen (bijnier) en haemangiosarcomen

(milt, lever) verhoogd in de studie met "Dowicide EC-7", terwijl in de studie met "technisch"-PCP alleen de incidentie van de laatstgenoemde tumoren verhoogd was. Op basis van deze studies en de resultaten van identieke studies met HxCDD en 2,3,7,8-TCDD (stoffen die als verontreiniging in PCP-formuleringen kunnen voorkomen) wordt geconcludeerd, dat PCP zelf een carcinogene werking heeft in B6C3F1 muizen.

De mogelijke carcinogeniteit van 2-MCP, 2,4-DCP en PCP werd ook onderzocht in 2-jaar durende orale studies waarin jonge vrouwelijke Sprague-Dawley ratten via het drinkwater (2-MCP en 2,4-DCP; hoogste dosering 50 respectievelijk  $30 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ ) of het voeder (PCP; hoogste dosering  $25 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ ) werden blootgesteld gedurende enige maanden voor de paring en gedurende de dracht en de zoogtijd, gevolgd door blootstelling van de nakomelingen gedurende de resterende periode. In geen van deze studies werd een verhoogde incidentie van tumoren bij de nakomelingen gevonden. De waarde van deze studies is beperkt vanwege het relatief kleine aantal nakomelingen dat blootgesteld werd (ca. 25 dieren van beide geslachten per doseringsgroep) en vanwege het feit dat alleen de weefsels van stervende en gestorven dieren microscopisch onderzocht werden. Met PCP (als "Dowicide EC-7") werd nog een 2-jaar durende carcinogeniteitstudie uitgevoerd met Sprague-Dawley ratten. In deze studie (blootstelling via het voeder aan doseringen tot  $30 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ ) werd evenmin een verhoogde incidentie van tumoren gevonden. Ook in deze studie werden slechts ca. 25 dieren van beide geslachten per doseringsgroep gebruikt.

Tenslotte, in oriënterende orale carcinogeniteitstudies met 2,4,6-TCP ("Omal"; dosering ca.  $40 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ ) en PCP (dosering ca.  $20 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ ) werd alleen voor 2,4,6-TCP een aanwijzing gevonden voor een carcinogene werking.

Op basis van deze studies wordt geconcludeerd dat er geen bewijs respectievelijk onvoldoende bewijs is voor carcinogeniteit van 2,4-DCP respectievelijk PCP in proefdieren, en dat er voldoende bewijs is voor carcinogeniteit van 2,4,6-TCP in proefdieren. Met betrekking tot de overige chloorfenolen zijn geen of onvoldoende gegevens beschikbaar voor evaluatie.

#### - Proefdieren - inhalatoire blootstelling

Blootstelling van ratten en konijnen gedurende 4 maanden (4 uur per dag) aan een PCP concentratie van  $3 \text{ mg.m}^{-3}$  heeft geresulteerd in "geringe" effecten op leverfunctie, cholinesterase activiteit en bloedsuikergehalte.

Bij een vergelijkbare blootstelling aan een NaPCP concentratie van  $3 \text{ mg.m}^{-3}$  werd bij konijnen, maar niet bij ratten, een verhoogd levergewicht gevonden. De originele publicaties van deze onderzoeken zijn niet beschikbaar.

Gegevens over de overige stoffen zijn niet bekend.

#### - Mensen

Verreweg de meeste gegevens over effecten bij langdurende blootstelling zijn afkomstig uit arbeidshygiënische studies en hebben betrekking op PCP. De interpretatie van de gegevens uit arbeidshygiënische studies wordt bemoeilijkt doordat er meestal sprake is van gecombineerde blootstelling en blootstellingsroutes (dermaal/inhalatoir), en van grote verschillen in blootstellingsduur.

##### *Beroepsmatige blootstelling - niet-carcinogene effecten*

Naast de in onderdeel 5.1.2 genoemde (sub)acute effecten zijn bij langdurende blootstelling vooral hardnekkige effecten op de huid en de ademhalingswegen gevonden en verder systemische veranderingen, onder meer met betrekking tot de lever- en nierfunctie, haematologie, klinische chemie en immunologie. Met name de effecten op de huid worden toegeschreven aan verontreinigingen zoals PCDDs en PCDFs.

De gegevens over blootstellingsniveaus die tot deze effecten leiden, zijn zeer beperkt. In een vijftal studies werden bij concentraties die in de meeste gevallen varieerden van  $<30$  tot  $200 \mu\text{g PCP.m}^{-3}$  geen effecten gevonden, die de gezondheid in ernstige mate bedreigen. Bij concentraties beneden de  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  werden echter wel hardnekkige effecten op de huid en de ademhalingswegen gevonden.

Effect-niveaus van de overige stoffen zijn niet bekend.

##### *Beroepsmatige blootstelling - carcinogene en genotoxische effecten*

Enkele epidemiologische studies suggereren een verband tussen blootstelling aan mengsels van chloorfenolen (in het bijzonder TCPs) en een verhoogde incidentie van kwaadaardige tumoren in de neus, de neuskeelholte en inwendige organen. Mogelijk speelt hierbij blootstelling aan niet-chloorfenolen een rol, mede gezien het feit dat een dergelijk verband niet bevestigd kon worden in andere epidemiologische studies.

In 3 zeer beperkte studies werd het voorkomen van chromosoomafwijkingen in bloedcellen van aan PCP of NaPCP blootgestelde werknemers onderzocht. In één van deze studies werd bij een groep van 22 blootgestelde personen een significante verhoging van structurele chromosoomafwijkingen (acentrische fragmenten en dicentrische chromosomen) waargenomen, bij een blootstellingsniveau dat meestal tussen de 100 en 500  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  lag; in de overige studies werd geen (statistisch significante) verhoging gevonden. Gezien het zeer beperkte aantal betrokken personen (6 tot 22 per studiegroep) kan op basis van deze studies geen conclusie worden getrokken met betrekking tot *in vivo* genotoxische effecten van PCP in de mens.

#### *Niet-beroepsmatige blootstelling*

In twee studies werden in totaal zo'n 350 mensen medisch onderzocht in verband met blootstelling aan PCP ten gevolg van het gebruik van PCP-houdende (houtverduurzamings)middelen in hun woning. In de ene studie, waarbij 108 personen onderzocht werden, werd een duidelijk verband gevonden tussen serum PCP concentraties en gezondheidseffecten. Bij een gemiddelde serum PCP concentratie van 15 (0-30)  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  werden geen effecten gevonden of was sprake van specifieke effecten zoals vermoeidheid, hoofdpijn en duizeligheid. Bij een gemiddelde serum PCP concentratie van 50 (30-100)  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  werden hardnekkige effecten op de huid en ontsteking van ademhalingswegen gevonden, terwijl bij een gemiddelde concentratie van 450 (minimum 100)  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ernstige gezondheidseffecten voorkwamen zoals vermagering en een abnormaal versnelde hartwerking. Blootstellingsconcentraties zijn niet gerapporteerd in deze studie. In de tweede studie, waarbij 250 personen onderzocht werden, werd bij een gemiddeld blootstellingsniveau van ca. 5  $\mu\text{g}\cdot\text{PCP}\cdot\text{m}^{-3}$  (2-10  $\mu\text{g}\cdot\text{PCP}\cdot\text{m}^{-3}$ ; in uitzonderingsgevallen 10-25  $\mu\text{g}\cdot\text{PCP}\cdot\text{m}^{-3}$ ) geen duidelijk verband gevonden tussen blootstelling en gezondheidstatus. In dit onderzoek werd een groot aantal biochemische parameters met betrekking tot lever-, nier- en bloedfunctie onderzocht. Wel werd een verband gevonden tussen blootstelling en PCP-gehalte in de urine.

Voor de overige chloorfenolen zijn geen gegevens beschikbaar.

### 5.1.5. Genotoxiciteit

#### - In vitro studies

Zes chloorfenolen, namelijk 2,4-DCP, 2,6-DCP, 2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP en PCP zijn met betrekking tot genmutaties onderzocht in zowel prokaryotische toetssystemen (bacteriën) als eukaryotische toetssystemen (zoogdiercellen en/of gist). Daarnaast zijn 2,4-DCP, 2,4,6-TCP en PCP ook in zoogdiercellen getoetst met betrekking tot andere genotoxische effecten, voornamelijk structurele chromosoomafwijkingen en "sister chromatid exchanges" (SCEs). Voor 2,4-DCP, 2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP en PCP werd in de meeste toetsen een negatieve respons gevonden; voor elk van deze 5 stoffen werd in minimaal één toetssysteem een twijfelachtige of positieve respons met betrekking tot één van de voornoemde eindpunten gevonden. Voor 2,6-DCP werden alleen negatieve responsen gevonden, maar deze stof werd in minder verschillende toetssystemen onderzocht. Op basis van deze resultaten wordt geconcludeerd dat er onvoldoende bewijs is voor een mutagene werking van de voornoemde 6 stoffen in in vitro systemen.

De overige chloorfenolen zijn, op enkele uitzonderingen na, alleen onderzocht met betrekking tot genmutaties in één bacterieel toetssysteem. Voor deze stoffen werden ook (overwegend) negatieve responsen gevonden. De gegevens zijn echter veel te beperkt voor evaluatie.

#### - in vivo studies

Zeven chloorfenolen, namelijk 2-MCP, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,5-DCP, 2,6-DCP, 2,4,6-TCP en PCP zijn met betrekking tot (een) effect(en) zoals het voorkomen van SCEs of een morfologische verandering van sperma onderzocht in (minimaal) één studie met zoogdieren. PCP werd ook onderzocht in toetsen met insecten. Alleen in de studie met 2,5-DCP werd een twijfelachtige respons met betrekking tot SCEs gevonden: alle overige studies resulteerden in negatieve responsen.



## 5.2. ECOTOXICITEIT - AQUATISCHE ORGANISMEN

### 5.2.1. Accumulatie

De onderhavige gegevens hebben, tenzij anders vermeld, betrekking op zowel zoetwater- als zoutwaterorganismen, en zijn gebaseerd op zowel veld- als laboratoriumonderzoek.

#### - PCP

Voor algen en invertebraten zijn bioconcentratiefactoren tot ca. 1000 gerapporteerd ( $BCF = C_{\text{organisme}} : C_{\text{water}}$ ). BCFs worden in principe berekend op basis van het natgewicht van de organismen; soms wordt gecorrigeerd voor de in niet-blootgestelde organismen voorkomende concentratie. Voor een mariene borstelworm [*Polychaeta*] werden aanzienlijk hogere BCFs (2600-8500) gevonden. Kortdurende studies ( $\leq 5$  dagen) met zoetwatervissen resulteerden in "whole body" BCFs van 100 tot 1000, bij blootstellingsconcentraties van 50 tot 200  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Vergelijkbare studies met zoutwatervissen resulteerden in aanzienlijk lagere BCFs, namelijk 10 tot 100. In een langdurende studie (16 weken) waarin de regenboogforel, *Salmo gairdneri*, in een doorstroomsysteem werd blootgesteld aan concentraties van 0,035 en 0,66  $\mu\text{g NaPCP.l}^{-1}$ , werden maximale BCFs gevonden van respectievelijk 750 en 260; aan het eind van de studie werden (enigszins) lagere waarden gevonden, respectievelijk 200 en 240. In een langdurende (5 maanden) studie werden voor de mariene vissoort *Cyprinodon variegatus* BCFs gevonden van 5 tot 48, bij blootstellingsconcentraties van 18-195  $\mu\text{g PCP.l}^{-1}$ . De uit deze langdurende studies afkomstige BCFs komen overeen met die uit kortdurende studies.

Op basis van deze gegevens wordt geconcludeerd dat PCP in beperkte mate wordt geaccumuleerd (geconcentreerd) door aquatische organismen. Gezien de overeenkomstige maximale BCFs voor algen, invertebraten en vertebraten (vissen), die mede gebaseerd zijn op veldstudies, lijkt biomagnificatie (accumulatie in voedselketens) geen rol van betekenis te spelen.

#### - Overige chloorfenolen

In een langdurende studie (5 weken) waarin hogere waterplanten, invertebraten en vissen werden blootgesteld aan 0,5  $\mu\text{g 2,4,6-TCP.l}^{-1}$  in een doorstroomsysteem (kunstmatig zoetwater ecosysteem) werden BCFs gevonden van respectievelijk 1000-4500, 3000 en 1000-12000. In een

veldstudie werden voor een mariene borstelworm aanzienlijk hogere BCFs gevonden met betrekking tot TCPs en TeCPs: 11000-24000, bij zeer lage blootstellingsniveaus (ppb). In kortdurende ( $\leq 3$  dagen) laboratoriumstudies en in veldstudies met zoetwatervissen werden met betrekking tot een aantal chloorfenolen BCFs gevonden van 10 tot 1000. Door de grote verschillen in omstandigheden waaronder de BCFs bepaald zijn, en de verschillende stoffen die onderzocht zijn, is een interpretatie van deze gegevens moeilijk.

Op basis van deze beperkte gegevens wordt geconcludeerd dat een aantal chloorfenolen in sterkere mate geaccumuleerd lijkt te worden dan PCP.

### 5.2.2. Toxiciteit

Uit het in januari 1990 verschenen concept van het onderhavige basisdocument (werkdokument) blijkt dat de huidige en te verwachten gemiddelde concentraties in oppervlaktewateren vele malen lager zijn dan de aangegeven (indicatieve) maximaal toelaatbare risiconiveaus (MTRs). Derhalve is geen poging gedaan de reeds verwerkte gegevens zo volledig mogelijk aan te vullen met gegevens uit nog niet verwerkte literatuur, met name met betrekking tot PCP.

Verreweg de meeste gegevens hebben betrekking op PCP. Omdat voor PCP onder meer een groot aantal NOEC-waarden met betrekking tot sublethale effecten bij langdurende blootstelling beschikbaar is, en deze waarden bij voorkeur gebruikt worden voor het afleiden van een MTR, zijn de gegevens uit kortdurende toetsen met PCP niet geëvalueerd (NOEC = "no observed effect concentration"). De hier voor PCP vermelde L(E)C50-waarden uit kortdurend onderzoek zijn gebaseerd op een beperkt aantal onderzoeken (LC50 respectievelijk EC50 = "lethal concentration" respectievelijk "effect concentration" voor 50% van de blootgestelde organismen).

Bij de indeling in "kortdurende" en "langdurende" blootstelling zijn 8-uur durende toetsen met bacteriën en 96-uur durende toetsen met algen ingedeeld bij langdurende blootstelling, gezien de korte generatietijd van deze organismen. Voor de overige organismen ligt de grens bij 96 uur.

- Toxiciteit voor zoetwaterorganismen - "single species" toetsen

De in de onderstaande tekst genoemde L(E)C50- en NOEC-waarden zijn gebaseerd op goed omschreven toetsen die aan de huidige eisen voldoen (geëvalueerde literatuur).

*Kortdurende blootstelling - PCP*

In een vergelijkend onderzoek met 14 soorten werden voor schaaldieren, holtedieren, weekdieren, vissen en amfibieën 48-uurs L(E)C50-waarden gevonden van 200 tot 2000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ; de laagste waarde voor elk van deze taxonomische groepen was vergelijkbaar. In dit onderzoek werden voor insecten aanzienlijk hogere L(E)C50-waarden gevonden. In een zeer uitgebreid tweede vergelijkend onderzoek met 11 soorten werden 48/96-uurs L(E)C50-waarden van 85 tot  $>7,770 \mu\text{g.l}^{-1}$  gevonden. Vissoorten waren in deze studie het meest gevoelig, gevolgd door een aantal soorten watervlooien. In een derde vergelijkend onderzoek werden voor 5 soorten vissen 96-uurs LC50-waarden gevonden van 30 tot  $120 \mu\text{g.l}^{-1}$ . In dit laatste onderzoek werden zowel PCP als NaPCP getoets, met vergelijkbare resultaten. In een onderzoek met verschillende ontwikkelingsstadia van de regenboogforel, *S. gairdneri*, werden 96-uurs LC50-waarden vanaf  $18 \mu\text{g.l}^{-1}$  gevonden.

*Kortdurende blootstelling - overige chloorfenolen*

Voor de meeste van deze stoffen is een beperkt aantal (1-8) toetsen beschikbaar; alle toetsen werden uitgevoerd met schaaldieren (watervlooien) of vissen. De laagste 48/96-uurs experimenteel bepaalde L(E)C50-waarden uit deze toetsen zijn  $2500 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor MCPs,  $1400 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor DCPs,  $900 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor TCPs en  $205 \mu\text{g.l}^{-1}$  voor TeCPs. Uit deze waarden en uit de resultaten van een groot aantal vergelijkende studies waarin de toxiciteit van verschillende chloorfenolen werd onderzocht in identieke toetsen, blijkt een duidelijk trend van toenemende toxiciteit met toenemende mate van chlorering. Het maximale verschil in toxiciteit tussen MCPs en PCP was ca. een factor 100; in andere studies werd echter een veel kleiner verschil gevonden, kleiner dan een factor 5. De toxiciteit van chloorfenolen, met name de acute toxiciteit bij hoge blootstellingsconcentraties, is in de eerste plaats gerelateerd aan de lipofiliteit, hetgeen aangeeft dat de toxiciteit voornamelijk veroorzaakt wordt door een gemeenschappelijk, aspecifiek werkingsmechanisme. Dit betekent dat deze stoffen, evenals een groot aantal andere apolaire stoffen, een additieve werking hebben. Echter,

de binnen één groep van isomeren (bijvoorbeeld DCPs) gevonden verschillen in identieke toetsen laten zien, dat ook andere fysisch-chemische eigenschappen dan de lipofiliteit een rol spelen, zoals de positie van de chlooratomen (*ortho*- gesubstitueerde stoffen zijn het minst toxisch).

Een belangrijke abiotische factor met betrekking tot de toxiciteit is de pH van het water: de toxiciteit van chloorfenolen neemt af met toenemende pH. In het algemeen kan gesteld worden dat de invloed van de pH toeneemt met toenemende chlorering, samenhangend met de dissociatieconstante (pKa).

#### *Langdurende blootstelling - PCP*

Toetsen (n = 16) met algen, schaaldieren (watervlooien; kreeften) en, voornamelijk, vissen hebben geresulteerd in L(E)C50-waarden van 110 tot 53000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ; de meeste waarden waren kleiner dan 500  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Deze waarden zijn van dezelfde orde van grootte als die afkomstig uit de kortdurende toetsen met dit soort organismen. De proefduur in deze toetsen was 4 dagen voor algen en 14-21 dagen voor de overige organismen.

Toetsen (n = 26) met vertegenwoordigers van verschillende taxonomische groepen (bacteriën, algen, hogere waterplanten, holtedieren, weekdieren, schaaldieren, insecten, vissen en amfibieën) hebben geresulteerd in NOEC-waarden, met betrekking tot sublethale parameters zoals reproductie en groei, van 3 tot 3200  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ; de helft van de waarden was kleiner dan 50  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . De laagst genoemde waarde is gebaseerd op twee toetsen, de ene met de poelslak *Lymnaea stagnalis* en de andere met de regenboogforel *S. gairdneri*. In de eerstgenoemde toets werd  $\geq 99\%$ -zuiver PCP gebruikt en in de laatstgenoemde toets 94%-zuiver NaPCP. De proefduur was 8 uur voor bacteriën, 4 dagen voor algen (organismen met een korte generatietijd) en 1-14 weken voor de overige organismen.

#### *Langdurende blootstelling - overige chloorfenolen*

In één studie met algen en twee studies met vissen werd voor een aantal stoffen een L(E)C50 bepaald, in toetsen met een proefduur van 4 dagen (algen) of van 1 week (vissen). De laagste L(E)C50-waarden voor de verschillende groepen isomeren waren 6300  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor MCPs, 2300  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor DCPs, 1100  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor TCPs en 770  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor TeCPs. In een aanvullende toets met een vissoort (proefduur eveneens 1 week) werd voor 2,4,5-TCP een LC50-waarde gevonden van 740  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Deze waarden zijn tot 3 maal hoger dan de laagste LC50 uit de kortdurende toetsen waarin echter (ook) andere soorten organismen getoetst werden.

Slechts voor enkele stoffen zijn een beperkt aantal (1 tot 3) NOEC-waarden met betrekking tot sublethale parameters beschikbaar, gebaseerd op toetsen met watervlooiën of vissen (proefduur 1 tot >4 weken). Deze NOEC-waarden zijn 500 en 4000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2-MCP, 630  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor 4-MCP, 290-780  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2,4-DCP, 160 en 360  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2,4,5-TCP, en 970  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2,4,6-TCP.

Zowel de L(E)C50-waarden als de NOEC-waarden laten duidelijk een trend zien van toenemende toxiciteit met toenemende mate van chlorering, overeenkomend met de resultaten van kortdurende toetsen.

#### - Toxiciteit voor zoetwaterorganismen - "multiple species" toetsen

In veldstudies werden effecten op experimentele ecosystemen gevonden bij concentraties vanaf 34  $\mu\text{g PCP.l}^{-1}$ . Op basis van deze studies werd een "multiple species" NOEC van 20  $\mu\text{g.l}^{-1}$  afgeleid.

#### - Toxiciteit voor zoutwaterorganismen - "single species" toetsen

Met betrekking tot mariene organismen zijn zeer weinig gegevens beschikbaar; alleen voor PCP zijn relatief veel 48/96-uurs L(E)C50-waarden beschikbaar.

Kortdurende toetsen hebben geresulteerd in 48/96-uurs L(E)C50-waarden van 3270-29700  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (n = 3) voor 4-MCP, 1700  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2,4,5-TCP, 1900  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor 2,3,5,6-TeCP, en 53 tot >515  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (n = 14) voor PCP.

Alleen voor PCP zijn enkele NOEC-waarden (n = 4) beschikbaar, gebaseerd op langdurende toetsen; deze waarden variëren van 5  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor een wormsoort tot 100  $\mu\text{g.l}^{-1}$  voor een schaaldiersoort.

Zowel de hier genoemde L(E)C50- als NOEC-waarden zijn vergelijkbaar met de overeenkomstige waarden voor zoetwaterorganismen.

### **5.3. ECOTOXICITEIT - TERRESTRISCHE ORGANISMEN**

#### **5.3.1. Accumulatie**

##### - Planten

Alleen met betrekking tot de opname van PCP vanuit de bodem is een studie beschikbaar. In deze studie (potproeven in lemige zandgrond) werden in

soja- en spinazieplanten concentraties gevonden van 10 tot 15 mg.kg<sup>-1</sup> versgewicht, na een éénmalige dosering van 10 mg.kg<sup>-1</sup> grond. De hier aangegeven concentraties in de planten werden bepaald op een tijdstip dat (verreweg) het meeste PCP al uit de bodem verdwenen was. In beide planten werden de hoogste concentraties gevonden in de wortels.

#### - Invertebraten

In een laboratoriumstudie waarin regenwormen gedurende 14 dagen in zandgronden werden blootgesteld aan 3-MCP, 3,4-DCP, 2,4,5-TCP, 2,3,4,5-TeCP of PCP, werden bioconcentratiefactoren ( $BCF = \frac{C_{\text{organisme}}}{C_{\text{bodem}}}$ ) vastgesteld van 0,5 tot 8,5, op basis van drooggewichten en de gemiddelde blootstellingsconcentratie. Op basis van het versgewicht van de wormen zijn de BCFs ca. 0.1-2. De wormen werden blootgesteld in 2 zandgronden (organische stof-gehalte 3,7% of 6.1%), aan sublethale concentraties van 32-56 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht. In deze studie werd een tamelijk goede correlatie gevonden tussen de BCFs gebaseerd op de concentraties in het poriewater (BCFs: 10-100 voor 3-MCP en 3,4-DCP, 10-500 voor 2,4,5-TCP en 2,3,4,5-TeCP en 500-1000 voor PCP) en de lipofiliteit van de toetsstoffen. Een andere laboratoriumstudie met regenwormen resulteerde bij een 14-dagen durende blootstelling aan [<sup>14</sup>C]NaPCP-concentraties van 2 en 11 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht in BCFs van 8 en 13 (op basis van het versgewicht van de wormen en de toegevoegde concentratie). In deze studie werden de wormen blootgesteld in een kunstgrond met ca. 10% organische stof; de BCFs zijn berekend op basis van PCP-equivalenten (PCP én metaboliëten). Op basis van een 19-weken durende veldstudie werden voor 2 regenwormsoorten BCFs berekend van 6 en 22. Deze BCFs zijn gebaseerd op het natgewicht van de wormen, en de in wormen en grond gemeten PCP-equivalenten aan het eind van de blootstellingsperiode. In de veldstudie werden 3 weken na toediening BCFs berekend voor andere bodemdieren (invertebraten); dit resulteerde in maximale waarden van 19-26, voor hooiwagens en springstaarten. Het verschil tussen de concentraties in verschillende soorten invertebraten (carnivoren, omnivoren en herbivoren) was meestal kleiner dan 10-100. Op basis van deze gegevens wordt geconcludeerd dat chloorfenolen door regenwormen, en mogelijk door andere invertebraten, vanuit de bodem geaccumuleerd (geconcentreerd) worden. De veldstudie met verschillende soorten invertebraten geeft geen aanwijzing voor een aanzienlijke mate van biomagnificatie (accumulatie in de voedselketen) binnen deze taxonomische groep.

### 5.3.2 Toxiciteit

#### - Microbiële processen

Alleen voor PCP zijn enkele laboratoriumstudies beschikbaar, in proefduur variërend van 2 uur tot 18 weken.

Twee van deze studies, proefduur 2 uur respectievelijk 12 dagen, resulteerden in EC50-waarden van 177 mg PCP.kg<sup>-1</sup> drooggewicht (H<sub>2</sub>-oxiderend vermogen in zandige leemgrond) respectievelijk 50 mg NaPCP .kg<sup>-1</sup> drooggewicht (N<sub>2</sub>-fixatie in zandige leemgrond). In 2-14 dagen durende toetsen met grond-/watermengsels van zandgronden met minder dan 0,2% organische stof (voornamelijk ondergronden; hoeveelheid water 2 maal de veldcapaciteit) werden zeer uiteenlopende EC50-waarden en NOEC-waarden met betrekking tot de remming van de mineralisatie van acetaat gevonden: 0,54-540 respectievelijk 0,18-180 mg.kg<sup>-1</sup> PCP.kg<sup>-1</sup> drooggewicht.

Drie langduriger studies in zand- en/of leemgronden, proefduur 4 tot 18 weken, resulteerden in NOEC-waarden van 2 tot ≥ 20 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht. In deze studies werden één of meerdere van de volgende parameters bestudeerd: mineralisatie, nitrificatie, ATP-gehalte, Fe(III)-reductie en warmteproductie.

#### - Planten

Potproeven met sla, proefduur 2 weken, resulteerden in EC50-waarden met betrekking tot groeiremming van 43 (2-MCP), 7 (3-MCP), 53 (2,4-DCP), 32 (3,5-MCP), 9 (2,3,5-TCP) en 16 (2,4,6-TCP) mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht, in een grond afkomstig uit een oude beekbedding. Het organische stof-gehalte in deze grond was 1,4%. In 2 potproeven met PCP werden in dezelfde grond EC50-waarden gevonden van 8 respectievelijk 3,2 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht. Voor 2,3,5-TCP en PCP werden in deze grond 2-w NOEC-waarden vastgesteld van 3,2 respectievelijk 0,32 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht. In potproeven met sla en haver in een agrarische grond (organische stof-gehalte 5,7%) werden 2-w EC50-waarden met betrekking tot groeiremming gevonden 4,8 respectievelijk 57 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht; de 2-w NOEC-waarden waren 1 respectievelijk 10 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht.

#### - Regenwormen

Voor een aantal chloorfenolen, met name PCP, zijn in laboratoriumtoetsen "single species" LC50-waarden bepaald, bij een proefduur van 2 weken. De laagste LC50-waarde voor de getoetste stoffen zijn 79 (3-MCP), 134

(3,4-DCP), 46 (2,4,5-TCP), 58 (2,4,6-TCP), 117 (2,3,4,6-TCP) en 16 (PCP)  $\text{mg.kg}^{-1}$  drooggewicht. De meeste van deze stoffen werden onderzocht in toetsen met 4 verschillende gronden en twee verschillende soorten, *Eisenia andrei* en *Lumbricus rubellus*; de laagste waarde werd steeds gevonden in toetsen met de eerstgenoemde soort. Ringtoetsen met *E. andrei*, uitgevoerd in "OECD" kunstgrond (10% veen, 20% kaoliniet klei, 69% fijn zand en 1% calcium carbonaat; pH  $6,0 \pm 0,5$ ) resulteerden in gemiddelde LC50-waarden van  $75 \text{ mg.kg}^{-1}$  (n = 18) en  $69 \text{ mg.kg}^{-1}$  (n = 32). Toetsen met *Enchytraeus albidus* respectievelijk *Eisenia fetida*, eveneens uitgevoerd in deze kunstgrond, resulteerden in een 4-w LC50-waarde van 136 respectievelijk  $15 \text{ mg.kg}^{-1}$  drooggewicht; de laatstgenoemde toets resulteerde in een NOLC-waarde van  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  drooggewicht.

Alleen voor PCP zijn enkele laboratoriumtoetsen (n = 4) resulterend in NOEC-waarden met betrekking tot sublethale parameters beschikbaar. Deze toetsen, parameters groei en/of reproductie, resulteerden in NOEC-waarden van 5.6 tot  $20 \text{ mg.kg}^{-1}$  drooggewicht. In één van de toetsen werd met betrekking tot de parameter "uiterlijk" een NOEC-waarde van  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  drooggewicht gerapporteerd. Alle toetsen, proefdier *E. andrei* of *E. fetida*, werden uitgevoerd in de eerdergenoemde "OECD" kunstgrond; de proefduur was 3 tot 4 weken.

#### 5.4. TOXICITEIT VOOR LANDBOUWHUISDIEREN

##### 5.4.1. Chemobiokinetiek en metabolisme

Alle gegevens in dit onderdeel hebben betrekking op orale studies met PCP. Voor de overige chloorfenolen zijn geen gegevens beschikbaar.

In studies waarin rundvee gedurende langere tijd werd blootgesteld aan doseringen van  $0,1-10 \text{ mg PCP.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  werd met betrekking tot chemobiokinetiek en metabolisme een vergelijkbaar patroon gevonden als in de studies met laboratoriumproefdieren en de mens (zie hoofdstuk 1). PCP wordt relatief snel geabsorbeerd en uitgescheiden, met halfwaardetijden van enkele uren respectievelijk enkele dagen. Uitscheiding vindt voornamelijk plaats in de urine; in de faeces respectievelijk in melk wordt zo'n 5% van de totaal uitgescheiden hoeveelheid gevonden. De uitscheiding vindt voor een relatief groot deel plaats als conjugaat; andere metabolieten zoals tetrachloor-p-hydroquinon zijn niet bekend.



In studies met verschillende soorten landbouwhuisdieren (kippen, varkens, rundvee) werden de hoogste PCP concentraties gevonden in de lever en de nieren. Blootstelling van rundvee aan een dosering van  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  (14 weken) respectievelijk  $10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  (6 weken) resulteerde in concentraties in lever en nieren van ca.  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectievelijk  $4-5 \text{ mg.kg}^{-1}$ . De concentratie in spierweefsel was  $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectievelijk  $1-2 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Blootstelling van varkens aan doseringen van  $5-15 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  gedurende 4 weken resulteerde in concentraties van  $22-29 \text{ mg.kg}^{-1}$  in lever en nieren en van  $7-9 \text{ mg.kg}^{-1}$  in spierweefsel. In de laatstgenoemde studie namen de concentraties in de verschillende weefsels niet of nauwelijks toe met toenemende dosering, dit in tegenstelling met de resultaten van studies met andere landbouwhuisdieren.

#### 5.4.2. Toxiciteit

##### - PCP

Orale LD50-waarden van 120 en  $140 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg}$  zijn gerapporteerd voor respectievelijk schapen en kalveren. In inleidende onderzoeken resulteerde orale blootstelling van pasgeboren kalveren respectievelijk jonge varkens aan een dosering van 20 respectievelijk  $30 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  ("zuiver"-PCP) binnen een week tot vergiftigingsverschijnselen; blootstelling van deze dieren aan een dosering van 10 respectievelijk  $15 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  resulteerde niet in vergiftigingsverschijnselen.

Chronische vergiftigingsgevallen, toegeschreven aan blootstelling aan "technisch"-PCP, hebben bij rundvee onder meer geleid tot de volgende effecten: ademhalingsproblemen, een verminderde melkgift, effecten op de huid, een toename van het aantal infecties, lever- en nierbeschadiging, een verhoogd aantal abortussen, en sterfte.

Uit vergelijkende toxiciteitstudies blijkt, dat "technisch"-PCP (formuleringen met een relatief hoog gehalte aan hoger gechlorideerde PCDDs en PCDFs) aanzienlijk toxischer is dan "zuiver"-PCP (zie ook onderdeel 5.1.4). Derhalve wordt in het onderstaande onderscheid gemaakt tussen "zuiver"-PCP en "technisch"-PCP. De nu volgende gegevens hebben alle betrekking op orale studies, zowel die waarin slechts één PCP-formulering onderzocht werd als die waarin verschillende PCP-formuleringen onderzocht werden (vergelijkende studies).

*"Zuiver"-PCP*

In 4-weken tot 5-maanden durende studies met een klein aantal dieren (jonge varkens, pasgeboren kalveren of vaarsen; 3-6 per doseringsgroep) werden bij doseringen van 10 tot 15  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$  effecten gevonden zoals een verhoogd levergewicht, verlaagd milt- en/of thymusgewicht, een verminderde schildklierfunctie, en histologische en biochemische veranderingen in de lever (toename glad endoplasmatische reticulum; geringe toename van "aryl hydrocarbon hydroxylase [AHH] activiteit). In de studie met varkens werd bij de laagste dosering van 5  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$  een immuunsuppressief effect gevonden. In de studie met kalveren werd geen effect gevonden bij 1  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$ . Deze laatste studie was zeer uitgebreid met betrekking tot het aantal onderzochte parameters, maar (zeer) beperkt met betrekking tot proefduur (6 weken) en aantal blootgestelde dieren (3 per groep). De resultaten van deze studies zijn vergelijkbaar met die van studies met andere proefdieren (zie hoofdstuk 1), zowel met betrekking tot (een aantal) effecten als met betrekking tot effect-dosis.

In 8-weken durende studies met kippen werd bij doseringen van 100-600  $\text{mg.kg}^{-1}$  voeder een effect op het gewicht van één of meerdere organen gevonden. Bij doseringen van 600 en 2400  $\text{mg.kg}^{-1}$  voeder werd geen, respectievelijk een gering immuunsuppressief effect waargenomen.

*"Technisch"-PCP*

In 6-weken tot 5-maanden durende studies met rundvee werden bij doseringen van 10 tot 20  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$  een groot aantal effecten gevonden, onder meer op het lichaamsgewicht, orgaangewichten, leverfunctie (onder andere verhoging van de AHH activiteit en effecten op cytochroom P450) en haematologische parameters (onder meer bloedarmoede). De meest opvallende (pathologische) veranderingen werden aangetroffen in de blaas en in de klieren van Meibom (ooglid); deze veranderingen werden niet aangetroffen bij vergelijkbare blootstelling aan "zuiver"-PCP. De overige effecten werden in (veel) mindere mate gevonden bij blootstelling aan "zuiver"-PCP. In één van de voornoemde studies (kalveren, blootstellingsduur 6 weken) werd bij 1  $\text{mg.kg}^{-1} \text{lg.dag}^{-1}$  nog een verhoogd levergewicht en een verlaagd thymusgewicht gevonden.

- Overige chloorfenolen

Met betrekking tot deze stoffen is alleen een zeer beperkte studie beschikbaar. In deze 5-maanden durende studie resulteerde blootstelling van rundvee aan doseringen tot  $160 \text{ mg } 2,4,5\text{-TCP} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ lg} \cdot \text{dag}^{-1}$  (in het voeder, als trichloorfenylacetaat of zinktrichloorfenolaat) niet in effecten op lichaamsgewicht en haematologische parameters.

## 5.5. TOXICOLOGISCHE ADVIESWAARDEN

### 5.5.1. Mensen

- Orale blootstelling

Voor slechts 2 van de 19 chloorfenolen zijn voldoende gegevens beschikbaar met betrekking tot genotoxiciteit (mutageniteit en andere effecten op erfelijk materiaal), reproductietoxiciteit (zowel embryo-/foetotoxiciteit als teratogeniteit) en chronische toxiciteit (zowel niet-carcinogene als carcinogene effecten), om een advieswaarde voor een "maximaal aanvaardbare dagelijkse inname" af te leiden. Deze twee stoffen zijn 2,4-DCP en PCP.

*De "maximaal aanvaardbare dagelijkse inname" wordt gedefinieerd als die hoeveelheid van een stof, uitgedrukt op basis van het lichaamsgewicht, die gedurende het gehele leven dagelijks door de mens kan worden ingenomen zonder dat schadelijke effecten op de gezondheid te verwachten zijn]*

In het onderstaande wordt ingegaan op de afleiding van de advieswaarden voor deze twee stoffen op basis van langdurende, orale proefdierstudies. Daarnaast worden de belangrijkste gegevens met betrekking tot enkele van de overige stoffen vermeld, omdat deze stoffen zijn aangetoond in voeding (2,3,4,6-TeCP) of in het milieu (2,4,5-TCP en 2,4,6-TCP), of omdat er ondanks de beperktheid van de gegevens een relatief lage dosis-zonder-effect is vastgesteld (2-MCP).

#### 2,4-DCP

Op basis van carcinogeniteitsonderzoek (muis, rat) is geconcludeerd dat er geen bewijs is voor carcinogeniteit. Genotoxiciteitsonderzoek levert onvoldoende bewijs om 2,4-DCP als mutagene stof te beschouwen. In een

teratogeniteitstudie met ratten werd geen aanwijzing gevonden voor een teratogene werking.

Op grond van semichronische en chronische toxiciteitstudies met  $\geq 99\%$ -zuiver 2,4-DCP werd een dosis-zonder-effect vastgesteld van  $120 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ . Doseringen vanaf  $250 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  resulteerden in effecten zoals een lager lichaamsgewicht en histo(patho)logische veranderingen in lever, beenmerg, of epitheel van het neusslijmvlies. In een reproductiestudie waarin jonge vrouwelijke ratten gedurende 10 weken voorafgaand aan de paring en gedurende de dracht werden blootgesteld aan  $>99\%$ -zuiver 2,4-DCP via het drinkwater, werd bij  $3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  geen effect op de reproductie gevonden. Echter, wanneer de al prenataal blootgestelde nakomelingen ook postnataal werden blootgesteld tot ca. 3 maanden na het spenen, werd bij deze dosering nog een effect op het immuunsysteem gevonden; de dosis-zonder-effect was  $0,3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ . Op basis van deze gegevens lijkt het immuunsysteem een zeer gevoelige parameter te zijn, in ieder geval wanneer de blootstelling zowel pre- als postnataal plaatsvindt.

De in de reproductiestudie gevonden effecten op het immuunsysteem worden toxicologisch gezien als relevant beschouwd; derhalve wordt de advieswaarde afgeleid van de dosis-zonder-effect,  $0,3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  met betrekking tot deze parameter. Extrapolatie van deze waarde naar een voor de mens bij een levenslange blootstelling aanvaardbare dagelijkse inname, gebruikmakend van een veiligheidsfactor van 100, resulteert in een advieswaarde van  $0,003 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ . Deze advieswaarde komt voor een volwassene met een lichaamsgewicht van 60 kg overeen met een totale dagelijkse inname van 0,18 mg 2,4-DCP.

#### PCP

Op basis van carcinogeniteitsonderzoek (muis, rat) is geconcludeerd dat er onvoldoende bewijs is voor carcinogeniteit in proefdieren. Genotoxiciteitsonderzoek levert onvoldoende bewijs om PCP als mutagene stof te beschouwen. Bij het beoordelen van de toxiciteit van PCP moet onderscheid gemaakt worden tussen "zuiver"-PCP en "technisch"-PCP. Uit vergelijkende studies blijkt dat blootstelling aan relatief lage doseringen van "technisch"-PCP leidt tot effecten die niet optreden bij blootstelling aan vergelijkbare doseringen van "zuiver"-PCP, of die bij blootstelling aan de zuivere stof pas optreden bij aanzienlijk hogere doseringen. De toxiciteit van "technisch"-PCP is gerelateerd aan de aanwezigheid van (hoger) gechloroerde

dibenzo-p-dioxines (PCDDs) en dibenzofuranen (PCDFs). In het onderstaande worden alle PCP-formuleringen met een totaal-gehalte aan PCDDs en PCDFs beneden de 30 ppm, dus ook "Dowicide EC-7", beschouwd als "zuiver"-PCP.

*"Zuiver"-PCP*

Op grond van semichronische en chronische toxiciteitstudies werd een dosis-zonder-effect vastgesteld van  $3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ . Doseringen vanaf  $10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  resulteerden in effecten zoals een lager lichaamsgewicht, hogere orgaangewichten (lever, nier) en histo(patho)-logische veranderingen, met name in de lever. Op basis van reproductiestudies werd eveneens een dosis-zonder-effect vastgesteld van  $3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ . In teratogeniteitstudies met verschillende PCP formuleringen werd geen aanwijzing gevonden voor een teratogene werking. Wel werd in een dergelijke studie met "zuiver"-PCP bij de laagste dosering van  $5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  een verhoogde prevalentie van een ook in de controle groep voorkomend effect op de foetale ontwikkeling (een vertraagde verbening van schedelbeenderen) gevonden; dit wordt beschouwd als een gering foetotoxisch effect.

Op basis van deze gegevens wordt een dosis van  $3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  beschouwd als dosis-zonder-effect voor "zuiver"-PCP, met betrekking tot alle onderzochte toxiciteitsaspecten. Extrapolatie van deze waarde naar een voor de mens bij een levenslange blootstelling aanvaardbare dagelijkse inname, gebruikmakend van een veiligheidsfactor van 100, resulteert in een advieswaarde van  $0,03 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ . Deze advieswaarde komt voor een volwassene met een lichaamsgewicht van 60 kg overeen met een totale dagelijkse inname van 1,8 mg PCP.

*"Technisch"-PCP*

In semichronische toxiciteitstudies werden bij doseringen beneden de  $10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  al effecten gevonden zoals verhoogde lever- en niergewichten, histo(patho)logische veranderingen in lever en nieren, immuunsuppressie, en biochemische effecten. Bij de laagste dosering die werd getoetst,  $1 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ , werden in 8-maanden durende studies met ratten de volgende effecten op de lever waargenomen: een verhoogde activiteit van de enzymen "aryl hydrocarbon hydroxylase" [AHH] en glucuronyl transferase, en histologisch waarneembare veranderingen. Van de in één of meerdere van deze studies waargenomen effecten zijn vooral die op de lever-enzymen AHH en cytochroom P450, en het optreden van porphyrie gerelateerd aan het gehalte aan PCDDs en PCDFs. Immuunsuppressie lijkt ook gerelateerd te zijn aan (deze) onzuiverheden in "technisch"-PCP. In een

reproductiestudie waarin ratten werden blootgesteld via drinkwater, werd bij alle doseringen,  $\geq 0,25 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ , immuunsuppressie waargenomen bij nakomelingen die zowel pre- als postnataal waren blootgesteld.

Het is op basis van deze studies niet mogelijk een dosis-zonder-effect vast te stellen voor "technisch"-PCP. Een advieswaarde kan derhalve niet worden afgeleid, mede gezien de variabele samenstelling van technische mengsels en de grote verschillen in toxiciteit van een aantal onzuiverheden.

### Overige chloorfenolen

#### *2-MCP*

In een reproductiestudie waarin jonge vrouwelijke ratten gedurende 10 weken voorafgaand aan de paring en gedurende de dracht werden blootgesteld aan 97%-zuiver 2-MCP via het drinkwater, werd bij  $50 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  een gereduceerde worpgrootte en een toename van het aantal doodgeboren nakomelingen waargenomen; een dosis van  $5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  had geen effect op de reproductie. Een verdere blootstelling van de nakomelingen gedurende een groot deel van hun leven resulteerde bij  $50 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  in effecten op haematologische parameters, maar niet op een beperkt aantal andere onderzochte toxiciteitsparameters (inclusief carcinogeniteit).

#### *2,4,5-TCP*

Een orale semichronische toxiciteitstudie (rat, blootstellingsduur 3 maanden) resulteerde bij een dosering van  $150 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  in histopathologische veranderingen in de lever en de nieren, en in een diuretisch effect; de dosis-zonder-effect was  $50 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ .

#### *2,4,6-TCP*

Op basis van carcinogeniteitsonderzoek (muis, rat) is geconcludeerd, dat er voldoende bewijs is voor een carcinogene werking in proefdieren. Genotoxiciteitsonderzoek levert onvoldoende bewijs om 2,4,6-TCP als mutagene stof te beschouwen. Derhalve wordt 2,4,6-TCP beschouwd als een niet-genotoxisch carcinogeen, waarvoor een drempelwaarde bestaat. Dit betekent dat er een dosis-zonder-effect is, waarbij geen nadelige effecten, ook geen carcinogene effecten, voorkomen. De beschikbare proefdierstudies zijn echter vanwege het optreden van effecten bij de laagste dosering of vanwege tekortkomingen (zoals een te gering aantal proefdieren en korte tijdsduur) niet bruikbaar voor het vaststellen van een dosis-zonder-effect.

*2,3,4,6-TeCP*

In orale teratogeniteitstudies met ratten waarin zowel "zuiver"- als "technisch"-2,3,4,6-TeCP werd onderzocht, werd geen aanwijzing gevonden voor een teratogene werking. Wel werd in beide studies bij  $30 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  een verhoogde incidentie van een ook in de controle groep voorkomend effect op de foetale ontwikkeling (een vertraagde verbening van schedelbeenderen) gevonden, hetgeen beschouwd wordt als een gering foetotoxisch effect; de dosis-zonder-effect was  $10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ . In een orale subacute toxiciteitstudie (rat, blootstellingsduur 8 weken) werden bij een dosering van  $50 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$  histopathologische veranderingen in de lever gevonden; de dosis-zonder-effect was  $10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ lg.dag}^{-1}$ .

- Inhalatoire blootstelling

Op basis van de zeer beperkte gegevens is het niet mogelijk advieswaarden af te leiden voor inhalatoire blootstelling.

Voor wat betreft PCP blijkt uit beperkte inhalatiestudies met proefdieren (blootstellingsduur 4 maanden, gedurende 4 uur per dag), dat blootstelling aan een concentratie van  $3 \text{ mg.m}^{-3}$  kan leiden tot een toename van het levergewicht en/of effecten op biochemische parameters (bloedsuikerspiegel, cholinesterase activiteit). De teststoffen in deze studies waren "zuiver"-NaPCP en een ongespecificeerde PCP-formulering. Voor ratten die gedurende 4 uur per dag worden blootgesteld, komt deze concentratie overeen met  $0,45 \text{ mg.kg}^{-1}$  lichaamsgewicht per dag (uitgaande van een ademminuutvolume van  $125 \text{ cm}^3$ , een lichaamsgewicht van 200 g en een volledige absorptie). Op basis van een vergelijking met de resultaten van langdurende orale proefdierstudies (met "zuiver"-PCP) lijkt de toxiciteit van PCP via inhalatoire blootstelling minimaal een factor 10 groter te zijn dan via orale blootstelling.

Beperkte arbeidshygiënische studies geven aan dat (gemiddelde) blootstellingsniveaus van ca.  $30 \text{ à } 50 \text{ } \mu\text{g PCP.m}^{-3}$  niet leiden tot effecten die de gezondheid ernstig bedreigen. Wel werden bij dergelijke blootstellingsconcentraties hardnekkige effecten op de huid en de ademhalingswegen gevonden. Mede gezien het feit dat het hier om blootstelling aan "technisch"-PCP gaat, meestal in combinatie met blootstelling aan andere stoffen, kan op basis van deze beperkte arbeidshygiënische studies geen aanvaardbaar blootstellingsniveau voor de algemene bevolking worden afgeleid met betrekking tot inhalatoire blootstelling aan "zuiver"-PCP.

Medisch onderzoek van niet-beroepsmatig blootgestelde personen (ten gevolge van het gebruik van houtverduurzamingsmiddelen in woningen) geeft aan dat blootstelling aan PCP concentraties van ca. 2 tot 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (gemiddelde: 5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), gedurende langere tijd, niet leidt tot meetbare effecten op de lever, nieren en het bloed. Wel moeten mogelijk aan aantal specifieke gezondheidsklachten zoals hoofdpijn en vermoeidheid worden toegeschreven aan PCP en/of andere in de gebruikte middelen voorkomende stoffen.

#### 5.5.2. Aquatisch milieu

Bij de afleiding van toxicologische advieswaarden, op basis van "single-species" laboratoriumtoetsen, is gebruik gemaakt van een aantal extrapolatiemethoden. Voor een beschrijving van deze methoden wordt verwezen naar bijlage 2 van dit document.

De resultaten van de diverse extrapolatiemethoden zijn samengevat in tabel 5.1 (PCP) en tabel 5.2 (overige chloorfenolen). Voor wat betreft PCP is alleen gebruik gemaakt van gegevens uit "langdurende toetsen". Voor wat betreft de overige chloorfenolen zijn gegevens uit langdurende toetsen niet of nauwelijks aanwezig, zodat voornamelijk gebruik gemaakt is van gegevens uit "kortdurende" toetsen.

De gebruikte invoergegevens zijn gebaseerd op toetsen uitgevoerd met zoetwaterorganismen.

#### - PCP (tabel 5.1.)

Vanwege het grote aantal beschikbare NOEC-waarden met betrekking tot sublethale parameters (langdurende toetsen) zijn deze als uitgangspunt genomen voor het afleiden van de toxicologische advieswaarde; deze NOEC-waarden zijn weergegeven in figuur 5.1. Conform een recent RIVM-rapport (Van de Meent *et al.*, 1990) wordt hierbij de voorkeur gegeven aan het gebruik van een "gewijzigde" Van Straalen-methode (zie tabel 5.1 en bijlage 2), resulterend in een concentratie van 2  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Deze waarde wijkt niet in belangrijke mate af (minder dan een factor 10) van de met behulp van de overige extrapolatiemethoden berekende concentraties van 0,3-1,2  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Derhalve wordt de concentratie van 2  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  voorgesteld als toxicologische advieswaarde ("maximaal toelaatbaar risiconiveau", MTR) voor zoet oppervlaktewater, geldend voor langdurende blootstelling.

Bij de afleiding van deze advieswaarde is afgeweken van een door de Gezondheidsraad (1988) voorgestelde procedure. Conform deze procedure zou



de advieswaarde ("grenswaarde") gelijk gesteld zijn aan  $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ , omdat deze concentratie (berekend met behulp van de methode van Kooijman, de eerste stap in de procedure) lager is dan de gemeten blootstellingsniveaus. In dit basisdocument wordt echter voor het afleiden van de advieswaarde de voorkeur gegeven aan het gebruik van NOEC-waarden boven LC50-waarden.

- Overige chloorfenolen (tabel 5.2.)

Vanwege het niet of nauwelijks beschikbaar zijn van NOEC-waarden met betrekking tot sublethale parameters, kunnen geen toxicologische advieswaarden voor deze stoffen worden afgeleid met behulp van de (gewijzigde) Van Straalen-methode. Voor de meeste stoffen is alleen een (zeer) beperkt aantal L(E)C50-waarden beschikbaar. De uitkomsten van de extrapolatiemethoden die wel gebruikt konden worden, worden daarom beschouwd als indicatief voor toelaatbare concentraties in zoet oppervlaktewater.

Alhoewel er binnen de verschillende groepen van isomeren verschillen in toxiciteit zijn gevonden, blijkt uit de beschikbare gegevens een duidelijke trend van toenemende toxiciteit met toenemende mate van chlorering, samenhangend met de lipofiliteit. Om deze reden is er, conform het eerder genoemde RIVM-rapport (Van de Meent *et al.*, 1990) een zelfde "maximaal toelaatbaar risiconiveau" (MTR) afgeleid voor alle individuele stoffen binnen een groep van isomeren. Gezien de beperktheid van de beschikbare gegevens is hierbij in de eerste plaats uitgegaan van de uitkomsten van een gemodificeerde EPA-methode; in de gevallen dat er zowel L(E)C50-waarden als (een) NOEC-waarde(n) beschikbaar waren, werd in eerste instantie uitgegaan van de laagste waarde die met deze methode berekend werd. Vervolgens zijn, mede op basis van een schatting van de waarde van de beschikbare gegevens (soorten toetsorganismen; aantal toxiciteitswaarden) zogenaamde "aangepaste" MTRs afgeleid.

Voor zoutwaterorganismen zijn met betrekking tot de meeste stoffen geen of nauwelijks gegevens beschikbaar. De weinige L(E)C50-waarden (4-MCP, 2,4,5-TCP, 2,3,5,6-TeCP, PCP) en NOEC-waarden (PCP) liggen in het traject van de overeenkomstige waarden voor zoetwaterorganismen. De (indicatieve) "maximaal toelaatbare risiconiveaus" voor zeewater worden daarom gelijk gesteld aan die voor zoet oppervlaktewater.

### 5.5.3. Terrestrisch milieu (tabel 5.3.)

Gezien de beperkte hoeveelheid gegevens wordt bij de afleiding van toxicologische advieswaarden voor het terrestrisch milieu, op basis van "single-species" laboratoriumtoetsen, alleen gebruik gemaakt van een methode vergelijkbaar met die van de EPA voor het aquatische milieu. De uitkomsten van deze methode worden, in analogie met 5.5.2., beschouwd als indicatief voor toelaatbare concentraties.

De in deze methode gebruikte L(E)C50- en NOEC-waarden zijn alle omgerekende waarden geldend voor een standaardbodem met 10% organisch materiaal (zie tabel 5.3.).

#### - PCP

Voor PCP zijn zowel L(E)C50-waarden als een beperkt aantal NOEC-waarden beschikbaar, voor microbiële processen, planten en regenwormen. Extrapolatie van de laagste L(E)C50- en NOEC-waarde resulteert in concentraties van respectievelijk 0,08 en 0,16 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht. Omdat voor het afleiden van de advieswaarde de voorkeur gegeven wordt aan het gebruik van NOEC-waarden met betrekking tot sublethale parameters, wordt de laatstgenoemde concentratie, (afgerond) 0,2 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht, voorgesteld als "maximaal toelaatbaar risiconiveau" (MTR) voor PCP in een standaardbodem met 10% organisch materiaal. Voor bodemtypen met een lager of hoger gehalte aan organisch materiaal kan de voorgestelde MTR omgerekend worden, zie tabel 5.3.

#### - Overige chloorfenolen

Voor een aantal van de overige chloorfenolen zijn alleen L(E)C50-waarden beschikbaar, voor regenwormen en/of planten (Alleen voor 2,3,5-TCP is één NOEC-waarde beschikbaar, uit een plantentoets). Extrapolatie van de laagste L(E)C50-waarden resulteert in concentraties van 0,04 tot 0,72 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht, afhankelijk van de invoerwaarde en de gebruikte extrapolatiefactor. In tegenstelling tot de resultaten van toetsen in water laten die van toetsen in grond geen uitgesproken trend zien van toenemende toxiciteit met toenemende chloreringsgraad, zelfs niet in identieke toetsen. Een mogelijke verklaring hiervoor is de verschillende wijze van toediening van de stoffen (goed oplosbare stoffen in waterige oplossing; slecht oplosbare stoffen meestal als vaste stof), en derhalve de beschikbaarheid. Een verdere verklaring is de ongelijkheid van de

beschikbare gegevens voor de verschillende stoffen. Om deze redenen wordt het niet reëel geacht om voor elke in de tabel opgenomen stof een apart MTR aan te geven, noch (vanwege het ontbreken van een duidelijke trend) om voor alle individuele stoffen binnen een groep van isomeren een zelfde MTR te schatten analoog aan 5.5.2. Derhalve wordt een traject van 0,1 tot 1 mg.kg<sup>-1</sup> drooggewicht aangegeven als indicatief voor het "maximaal toelaatbaar risiconiveau" voor individuele chloorfenolen in een standaardbodem met 10% organisch materiaal.

Tabel 5.1. Berekende toelaatbare concentraties van PCP (in  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) in zoet water, op basis van de extrapolatiemethoden volgens Slooff et al. (1986), Kooijman (1987), Van Straalen (1989) en RIVM (Van de Meent et al, 1990).

Invoer	Resultaat ( $\mu\text{g/l}$ )
<b>NOEC-waarden (langdurende toetsen; n = 26)</b>	
Van Straalen <sup>1</sup> : (n = 26) ----->	1,2
RIVM <sup>2</sup> : (n = 10) ----->	2,0 "MTR"
<b>Invoer</b>	
<b>Laagste NOEC-waarde: 3 <math>\mu\text{g/l}</math> (langdurende toetsen)</b>	
Slooff et al. <sup>3</sup> : (n = 1) ----->	0,3
EPA <sup>4</sup> : (n = 1) ----->	0,3
<b>Invoer</b>	
<b>L(E)C50-waarden ("langdurende" toetsen)</b>	
Kooijman <sup>5</sup> : (n = 9) ----->	0,5

"MTR": "maximaal toelaatbaar risiconiveau (zie tekst).

<sup>1</sup> Oorspronkelijke Van Straalen-methode (invoergegevens: alle beschikbare NOEC-waarden).

Gebruikte  $d_m$  afgelezen uit tabel 1 in Kooijman (1987), bij  $d = 0,05$ .

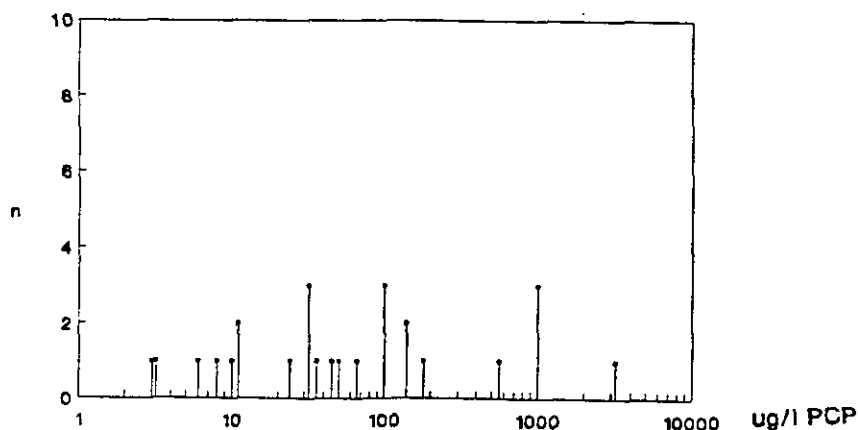
<sup>2</sup> Statistische wijziging van de Van Straalen-methode en gewijzigde invoer (invoergegevens: één NOEC per geselecteerde taxonomische klasse).

Gebruikte  $d_m$  afgelezen uit tabel 1 in Kooijman (1987), bij  $d = 0,05$ . De berekende waarde is de 50%-percentiel voor het concentratieniveau waarbij 95% van de soorten beschermd wordt.

<sup>3</sup>  $\text{Log NOEC}_{\text{ecosystemen}} = [+0,63 + 0,85 \cdot \text{Log NOEC}] : 33,5$  (onzekerheidsfactor).

<sup>4</sup> Extrapolatiefactor van 10.

<sup>5</sup> Gebruikte  $d_m$  afgelezen uit tabel 1 bij  $d = 0,1$ ; aantal soorten waarnaar geextrapoleerd is, is 1000. Invoergegevens: één L(E)C50 per soort; blootstellingsduur 1 tot 3 weken.



Figuur 5.1. Verdeling van NOEC-waarden in zoetwater voor PCP

Tabel 5.2. Berekende toelaatbare concentraties van de overige chloorfenolen in zoet water, op basis van de extrapolatiemethoden volgens Slooff et al. (1986) en RIVM (Van de Meent et al., 1990)

Stof	Invoer				Resultaat ( $\mu\text{g/l}$ )				
	LAAGSTE		LAAGSTE		SLOOFF		RIVM		
	L(E)C50		NOEC		et al.		EPA(-MODIFICATIE)		"MTR"
	I	(n)	II	(n)	I <sup>1</sup>	II <sup>2</sup>	I <sup>3</sup>	II <sup>4</sup>	
2-	2600	(10)	500	(2)	1,9	25	26	50	25
3-	6400	(3)			4,0		64		25
4-	2500	(9)	630	(1)	1,9	30	25	63	25
2,3-	3100	(3)			2,2		3,1		15
2,4-	1400	(12)	290	(3)	1,2	16	14	29	15
2,5-	2800	(0)			2,0		2,8		15
2,6-	3400	(5)			2,4		34		15
3,4-	1400*	(2)			1,2		1,4		15
3,5-	1050*	(3)			0,9		10		15
2,3,4-	1100*	(2)			1,0		1,1		2,5
2,3,5-	1150*	(2)			1,0		1,1		2,5
2,3,6-	3700*	(3)			2,6		3,7		2,5
2,4,5-	900	(7)	160	(2)	0,8	10	0,9	16	2,5
2,4,6-	2200	(8)	970	(1)	1,7	44	22	97	2,5
3,4,5-	450*	(2)			0,5		0,4		2,5
2,3,4,5-	205	(4)			0,2		0,2		1
2,3,4,6-	290	(4)			0,3		2,9		1
2,3,5,6-	570	(3)			0,6		0,6		1

"MRT": "maximaal toelaatbaar risiconiveau" (zie tekst).

(n) Aantal beschikbare toetsen met voldoende gegevens (ten aanzien van toetsmethode en toetsomstandigheden) voor evaluatie.

L(E)50-waarden: tabel 2.1 en 2.2; NOEC-waarden: tabel 2.4 (appendix).

\* De aangegeven waarde is een geschatte 48-uurs L(E)C50-waarde voor de watervlo *Daphnia magna* (24-uurs L(E)C50 : factor 2).

- De aangegeven waarde is afkomstig uit een secundaire bron.

<sup>1</sup>  $\text{Log NOEC}_{\text{ecosystemen}} = [-0,55 + 0,81 \cdot \text{Log L(E)C50}] : 85,7$  (onzekerheidsfactor).

<sup>2</sup>  $\text{Log NOEC}_{\text{ecosystemen}} = [+0,63 + 0,85 \cdot \text{Log NOEC}] : 33,5$  (onzekerheidsfactor).

<sup>3</sup> Een extrapolatiefactor van 100 is toegepast indien er minimaal 1 betrouwbare L(E)C50 voor algen, kreeftachtigen én vissen beschikbaar is; in de overige gevallen is een factor van 1000 toegepast.

<sup>4</sup> Extrapolatiefactor van 10.

Tabel 5.3. Berekende toelaatbare concentraties van chloorfenolen in de bodem, op basis van de extrapolatiemethode volgens "EPA".

Stof	L(E)C50-waarden			Resultaat <sup>1</sup> (mg/kg drooggewicht)
	groepen	aantal waarden	laagste waarde*	
2-	p	1	215	0,21
3-	p,r	1,8	35	0,35
2,4-	p	1	265	0,26
3,4-	r	8	221	0,22
3,5-	p	1	160	0,16
2,3,5-	p	1	45	0,04
2,4,5-	r	8	79	0,08
2,4,6-	p,r	1,4	72	0,72
2,3,4,5-	r	4	272	0,27
PCP	p,r,mp	3,15 <sup>@</sup> ,2	8	0,08

	NOEC-waarden			Resultaat <sup>2</sup> (mg/kg drooggewicht)
	groepen	aantal waarden	laagste waarde*	
2,3,5-	p	1	16	1,6
PCP	p,r,mp	4,4,6	1,6	0,16

\* De experimentele waarden (W) zijn op basis van het gehalte aan organisch materiaal in de toetsgrond (% OM-t) omgerekend naar een geschatte waarde in een "standaardbodem" (% OM-s: 10%) volgens de formule:

$$W_{\text{standaardbodem}} = W_{\text{experiment}} \times \frac{10}{\% \text{ OM-t}}$$

In de meeste toetsen met planten was het OM-gehalte in de toetsgrond 1.4%; bij de omrekening naar de standaardbodem is uitgegaan van 2%.

@ Naast deze beschikbare toetsen zijn er ook nog 2 ringonderzoekingen uitgevoerd, waarbinnen in totaal 50 toetsen werden uitgevoerd.

<sup>1</sup> Een extrapolatiefactor van 100 werd toegepast indien er minimaal 1 L(E)C50-waarde voor planten én regenwormen beschikbaar was; in de overige gevallen werd een factor van 1000 toegepast.

<sup>2</sup> Extrapolatiefactor van 10.

## 6. EMISSIEBEPERKENDE MAATREGELEN

In dit hoofdstuk worden maatregelen besproken met betrekking tot reductie van emissies van chloorfenolen naar bodem, water en lucht. Onderscheid is gemaakt tussen autonome ontwikkelingen, al of niet beleidsgestuurd, en additioneel mogelijk te nemen maatregelen ter verdere terugdringing van emissies. Een meer uitgebreide beschrijving van de in dit hoofdstuk beschreven problematiek is beschreven in Haskoning (1989).

### 6.1. TOEPASSING VAN CHLOORFENOLEN

#### 6.1.1. Champignonteelt

##### - Autonome ontwikkelingen

De toelating van natriumpentachloorfenolaat (Na-PCP) voor de ontsmetting van houten bodem- en/of kantplanken in de champignonteelt is per 1 januari 1990 komen te vervallen. Verwacht wordt dat emissies van Na-PCP naar lucht en water door de champignonteelt niet meer zullen voorkomen. Champost zal vanaf 1990 waarschijnlijk alleen dan PCP of Na-PCP bevatten als dit reeds in de teelaarde aanwezig is, bijvoorbeeld als gevolg van PCP afkomstig van houtkrullen in kuikenmest.

#### 6.1.2. Houtverduurzaming

##### - Autonome ontwikkelingen

De toelating van PCP, Na-PCP en TeCP (tetrachloorfenol) als houtverduurzamingsmiddelen is per 1 januari 1989 komen te vervallen. Emissies van chloorfenolen ten gevolge van huidig en toekomstig gebruik zijn derhalve niet relevant. Wel van belang zijn de huidige emissies ten gevolge van het gebruik in het verleden en de import van met PCP behandeld hout en houtprodukten.

##### - Aanvullende maatregelen

Aanvullende maatregelen hebben betrekking op huidige emissies van PCP naar lucht ten gevolge van de toepassing van voornamelijk PCP en Na-PCP in het verleden en de huidige en toekomstige import van hout en houtprodukten uit landen waar PCP en Na-PCP nog zijn toegelaten.

Door PCP gebruik in hout en houtprodukten in het verleden werd in 1987 ca. 35 ton PCP geëmitteerd naar de lucht. Rond het jaar 2010 zal de totale geaccumuleerde hoeveelheid PCP grotendeels zijn verdampt en zal de emissie naar lucht verwaarloosbaar zijn. Voorgesteld wordt om verduurzaamd afvalhout zoveel mogelijk te verbranden aangezien verbranding van chloorfenolen tot een reductie leidt van minimaal 98 %. De omstandigheden tijdens de verbranding dienen van dien aard te zijn dat vorming van polychloordibenzo-p-dioxines en -dibenzofuranen minimaal is.

De emissie van PCP naar lucht door de import van met PCP behandeld hout wordt geschat op ca. 13 ton per jaar. Het gaat hierbij voornamelijk om pallethout en groente- en fruitkisten. Van belang is echter ook behandeld parkethout aangezien dit leidt tot een directe menselijke blootstelling aan PCP.

Het verbieden van de import van met PCP behandeld hout en houtprodukten is niet mogelijk omdat Nederland als individueel land de import van behandeld hout niet mag weigeren indien het verduurzamingsmiddel is toegelaten in het land van herkomst (handelsbelemmering). Het verdient aanbeveling de toelating van PCP en Na-PCP als houtverduurzamingsmiddel internationaal te regelen. In 1983, en aangevuld in 1988, heeft de Europese Commissie voorstellen gedaan om de toepassing van pentachloorfenol te beperken (EEG, 1983, 1988). In het voorstel wordt de toepassing van Na-PCP en PCP als houtverduurzamingsmiddel verboden. Tijdens een tussentijdse evaluatie in mei 1989 van de Europese Commissie werd echter voorgesteld om PCP en Na-PCP nog toe te staan voor gezaagd hout als anti-blauwschimmelbehandeling (tel.inf. VROM). Een voorstel om toepassing van PCP en Na-PCP volledig te stoppen, drie jaar na aanvaarding van het voorstel, werd verworpen.

Gezien de minder strenge nationale milieuwetgeving in landen als Chili, Brazilië, Polen en Tjechoslowakije zullen mogelijk slechts op lange termijn afspraken kunnen worden gemaakt met landen buiten de EEG. Het verdient aanbeveling na te gaan welke mogelijkheden er zijn om uitsluitend hout te importeren dat niet verduurzaamd is met PCP of Na-PCP.

Mogelijk kan door consumentenvoorlichting het gebruik van met PCP en Na-PCP behandeld hout en houtprodukten verder afnemen. Gedacht kan worden aan de verplichting om, indien PCP of een Na-PCP is toegepast, dit aan te geven op het produkt.



### 6.1.3. Lijm- en kleefmiddelenindustrie

In de lijm- en kleefmiddelenindustrie wordt in produkten op basis van polyvinylacetaat (PVA) in geringe mate nog trichloorfenol als conserveringsmiddel toegepast. Vervangende middelen voor trichloorfenol in PVA-lijmen zijn isothiazol derivaten en quarternaire-ammonium derivaten in combinatie met formaldehyde donors (tel. bedr. inf.). Volgens de betrokken industrie zal in de nabije toekomst de toepassing van trichloorfenol in PVA-lijmen worden gereduceerd.

### 6.1.4. Textielveredelingsindustrie

#### - Autonome ontwikkelingen

In de textielveredelingsindustrie in Nederland zijn de toelatingen voor pentachloorfenol en trichloorfenol als rot- en schimmelwerende middelen vervallen. Pentachloorfenyllauraat (PCP-lauraat) is nog wel toegelaten. Er wordt momenteel onderzoek verricht naar de vervanging van PCP-lauraat door andere verbindingen.

#### - Technische mogelijkheden

In een rapport over de afvalwatersituatie van textielveredelingsbedrijven (CUWVO, 1988) worden de volgende maatregelen besproken:

- vervanging van PCP-lauraat door minder milieubezwaarlijke middelen;
- het zoveel mogelijk beperken van restbadwisselingen ter voorkoming van overmatige restbadlozingen en spoelactiviteiten;
- het afsplitsen van de PCP-lauraat bevattende afvalwaterstroom en hergebruik van de restoplossing;
- het zuiveren van afvalwater.

In het rapport wordt gesteld dat het zuiveren van de afgesplitste deelstroom van de nabehandeling nagenoeg niet haalbaar is, daar aan het effluent zeer strenge eisen moeten worden gesteld. Het verdient echter aanbeveling het afvalwater uit de nabehandeling af te splitsen en deze als chemisch afval af te voeren. De verwerkingskosten van de afvalwaterstroom uit de nabehandeling worden geschat op f 300,- per ton. Volgens de betrokken bedrijfstak kan het overige afvalwater worden gezuiverd door herhaalde flocculatie/coagulatie (tel. bedr. inf.). Het gezuiverde afvalwater

zou na behandeling op het riool kunnen worden geloosd. Deze zuiveringsmethode zou een kostprijsverhoging betekenen van 15-25% (tel.bedr.inf.). In het betreffende CUVWO-rapport is onderzoek aanbevolen naar de mogelijkheden van zuivering van het, na toepassing van eventueel nog te ontwikkelen procesgeïntegreerde maatregelen, resterende afvalwater.

- Aanvullende maatregelen

Toepassing van pentachloorfenol als schimmelwerend middel is toegestaan in Europese landen als Frankrijk, Italië, Spanje, Portugal en Engeland. Gezien de problematiek van de zogenaamde handelsbelemmeringen en de "éénwording" van Europa, zouden bij voorkeur afspraken in EEG-verband tot stand gebracht moeten worden.

In mei 1988 heeft de Europese Commissie een voorstel gepubliceerd over de toelating van pentachloorfenol en pentachloorfenolderivaten (EEG, 1983, 1988). In genoemd rapport wordt voorgesteld om de toelating te verbieden, met uitzondering van enkele toepassingen waaronder het veredelen van textiel met pentachloorfenyllauraat. In mei 1989 is dit voorstel wederom besproken in EEG-verband (tel.inf. VROM). Tijdens deze tussentijdse evaluatie kwam naar voren dat ten aanzien van de toepassing van PCP-lauraat in de textielveredelingsindustrie een afwachtende houding wordt aangenomen omdat vervangende producten (nog) niet voorhanden zijn. In een aantal landen wordt onderzoek gedaan naar vervangende producten. In West-Duitsland wordt momenteel carbendazim toegepast in de textielveredeling als vervanger van PCP-lauraat. In Nederland is deze stof niet toegelaten als textielveredelingsmiddel.

6.1.5. Kunstvezelindustrie

- Autonome ontwikkelingen

In sponzen van kunstzijde wordt PCP-lauraat toegepast als rot- en schimmelwerend middel. Vervangers voor PCP-lauraat in sponzen zijn onder andere quarternaire ammoniumverbindingen, die momenteel in combinatie met PCP-lauraat worden toegepast. Volgens de betrokken industrie wordt de toekomstige toepassing van PCP-lauraat afhankelijk gesteld van het beleid van VROM. Zolang de toepassing niet wordt verboden zal PCP-lauraat worden gebruikt. Onderzoek naar alternatieven heeft inmiddels geleid tot een reductie van de hoeveelheid PCP-lauraat. Werd in 1988 nog 7,5 ton toegepast, in 1989 is ca. 3 ton gebruikt. Gebaseerd op dit getal zal

(uitgedrukt als PCP) 0,2 ton in het water en < 0,1 ton in afval terecht komen. De markt voor sponzen is verzadigd zodat geen toename van emissies van PCP-lauraat worden verwacht (tel.bedr.inf.).

#### 6.1.6. Leerindustrie

##### - Mogelijke maatregelen

In de leerindustrie in Nederland zijn pentachloorfenol en trichloorfenol niet meer toegelaten. Aanvullende maatregelen dienen te worden gericht op de aanwezigheid van PCP in geïmporteerd wet-blue. PCP en Na-PCP zijn in verschillende landen nog toegelaten als biociden in leer. Internationale afspraken zouden moeten worden gemaakt teneinde het gebruik, en derhalve de emissies, van PCP en Na-PCP te reduceren.

In het voorstel van de Europese Commissie (1983, 1988) en de tussentijdse evaluatie in mei 1989 wordt voorgesteld om PCP en TCP niet toe te laten als biocide voor leer. Import van wet-blue vindt echter ook plaats van buiten de EEG.

#### 6.1.7. Bestrijdingsmiddelenindustrie

##### - Autonome ontwikkelingen

Chloorfenolen zijn niet meer toegelaten als bestrijdingsmiddelen, met uitzondering van de toepassing van PCP als schimmelwerend middel in bestrijdingsmiddelen welke organisch materiaal als drager hebben zoals bijvoorbeeld slakkenkorrels. Op basis van informatie van de betrokken industrie wordt verwacht dat het gebruik van pentachloorfenol voor deze toepassing spoedig zal zijn gereduceerd tot nul (medio 1990).

#### 6.1.8. Diffuse bronnen

De toepassing van chloorfenolen in Nederland is het laatste decennium sterk afgenomen. Deze daling zal zich voortzetten. Verwacht wordt dat emissies van chloorfenolen uit diffuse bronnen derhalve een daling zullen vertonen.

#### 6.1.9. Stedelijk afval

Voor het huishoudelijk afval is in de notitie preventie en hergebruik (VROM, 1988) als beleid voor het jaar 2000 vastgelegd dat de helft van het afval zal worden verbrand en de andere helft zal worden hergebruikt. Het storten van huishoudelijk afval zou hiermee worden beëindigd. In VROM (1988) zijn de volgende maatregelen voorgesteld om deze doelstelling te realiseren:

- verbod om bepaalde producten op de markt te brengen;
- gescheiden aanbod en inzameling van componenten;
- wijziging in het acceptatiebeleid van verwerkingsinrichtingen;
- verhoging van verwerkingstarieven;
- verbranding van niet te hergebruiken huishoudelijk afval.

Verwacht wordt dat de hoeveelheid chloorfenolen in zakkenvuil in 2000 kleiner zal zijn dan de huidige hoeveelheid, gezien de te verwachten afname van het gebruik van chloorfenolen in Nederland en in het buitenland. De grootste bijdrage van chloorfenolen aan stedelijk afval zal in 2000 afkomstig zijn van met PCP-lauraat behandeld textiel (tenten en zonweringen) en PCP-geïmpregneerd hout (pallets, groentekisten en gevelbetimmering), hetgeen nu ook het geval is. Hierbij dient bedacht te worden dat tenten, zonweringen en gevelbetimmering die in 2000 in het afvalstadium komen voor een groot deel nu reeds in gebruik zijn. Verwacht wordt dat in 2000 ca. 30 ton chloorfenolen, bijna uitsluitend PCP, met stedelijk afval zullen worden afgevoerd. Bij de verbranding van stedelijk afval zal in 2000, bij een verbrandingsrendement voor chloorfenolen van minimaal 99%, zowel de chloorfenolen-emissie naar lucht als de totale hoeveelheid chloorfenolen in vlieggas maximaal 50 kg bedragen.

De fracties stedelijk afval welke in aanmerking komen om in toenemende mate te worden hergebruikt (voornamelijk groente-, fruit- en tuinafval) bevatten minder chloorfenolen dan de fracties die worden verbrand (RIVM, 1987a, 1987b, 1988a, 1988b).

#### 6.1.10. Zuiveringsslib

Beleidsvoornemens inzake zuiveringsslib (VROM, 1988) moeten resulteren in een afname van storten en toepassing als meststof en een toename van verbranden van zuiveringsslib in het jaar 2000.

In hoofdstuk 2 is aangegeven dat de totale hoeveelheid zuiveringsslib nu ca. 35 kg chloorfenol bevat. Gezien de verminderde toepassing van chloorfenolen mag worden verwacht dat het gehalte chloorfenolen in zuiveringsslib zal dalen. Bij realisatie van de beleidsvoornemens zullen in het jaar 2000 zowel diffuse bodembelasting als emissie naar lucht (door de verbranding van zuiveringsslib) verwaarloosbaar klein zijn. De omstandigheden bij de verbranding van zuiveringsslib dienen dusdanig te zijn dat vorming van polychloordibenzo-p-dioxines en -dibenzofuranen minimaal is.

## **6.2. BEDRIJFSECONOMISCHE GEVOLGEN**

In de vorige paragraaf werd een overzicht gegeven van emissiebeperkende maatregelen en daaraan verbonden kosten. In deze paragraaf zal worden ingegaan op de bedrijfseconomische gevolgen van de invoering van genoemde maatregelen, toegespitst op de textielveredeling. Van deze industrie wordt allereerst een schets gegeven van aard en omvang van de voor emissies van PCP-lauraat verantwoordelijke bedrijven. Het functioneren van de bedrijfstak (sterke en zwakke punten) wordt vervolgens geanalyseerd aan de hand van de drie sleutelvariabelen marktsituatie, internationale concurrentie en weerstandsvermogen ('t Gilde et al., 1986). Deze bepalen de mogelijkheden voor bedrijven om extra lasten van milieumaatregelen op te vangen.

In dit document worden uitsluitend maatregelen tegen emissies van PCP-lauraat behandeld. De betrokken bedrijven stoten ook andere stoffen uit, waartegen eveneens maatregelen worden overwogen (CUWVO, 1989). Deze paragraaf biedt geen inzicht in de bedrijfseconomische gevolgen van een opéénstapeling van maatregelen.

### **6.2.1. Textielveredeling**

#### **- Structuurschets**

De textielveredeling is een gespecialiseerde sector binnen de textielindustrie. Deze bedrijven bewerken garens, weefsels en doek teneinde hun uiterlijk te verfraaien en gebruikseigenschappen te verbeteren. Tot de eerste categorie behoren het reinigen, bleken, verven en bedrukken. Tot de tweede categorie, bekend onder de verzamelnaam finishbehandelingen, behoren het brandwerend, waterafstotend en motwerend maken. Het rot- en schimmelwerend maken van wollen en katoenen weefsels met PCP-lauraat vindt plaats met behulp van een waterige oplossing in ketels (VROM, 1987).

De textielveredelingsindustrie is een vrij kleine bedrijfstak. In de jaren '70 stagneerde de afzetmarkt. Bij een ingrijpende sanering verloor in 10 jaar tijd meer dan de helft van de werknemers hun baan (EZ, 1980). In 1980 werkten er 3000 mensen in de textielveredeling. In 1983 werd het dieptepunt bereikt, waarna een langzaam herstel volgde. In 1987 werd met 3300 werknemers een omzet van f 700 miljoen behaald (CBS, 1989). Daarvan behaalden 1150 werknemers in de loonveredeling een omzet van f 156 miljoen (KRL, 1989).

In de textielveredeling zijn 43 bedrijven met meer dan 10 werknemers actief, naast enkele tientallen zeer kleine bedrijven. Er zijn maar 11 bedrijven met meer dan 50 werknemers, waar echter wel 80% van de werkgelegenheid is geconcentreerd (CBS, 1989). De textielveredeling bestaat derhalve uit kleine en middelgrote bedrijven.

#### - Marktsituatie

Textielprodukten zijn bij uitstek geschikt voor een internationale arbeidsverdeling. De benodigde grondstoffen (katoen, wol en in mindere mate synthetische garens) komen immers nagenoeg over de hele wereld verspreid voor en het gaat om een bekende, niet al te kapitaal-intensieve, technologie. Derde Wereldlanden zijn goed in staat om op deze markten mee te concurreren. Sinds 1978 worden de textielimporten naar de EG gereguleerd door het Multi-vezelackoord (KRL, 1989).

Textielprodukten worden in verschillende verwerkende bedrijfstakken gebruikt. De belangrijkste produkten zijn kledingstoffen, technisch textiel (industriële en medische toepassingen), interieurstoffen (gordijnen, meubelbekleding) en huishoudtextiel (tafel-, bed-, badtextiel). Op al deze markten is al meer dan 10 jaar lang sprake van stagnatie. De markten in Nederland en de omliggende EG-landen zijn verzadigd. Een groeiende afzet en omzet kan alleen bereikt worden door vergroting van het marktaandeel. De Nederlandse textiel(veredeling) wil dit bereiken door verhoging van de produktkwaliteit en het flexibeler inspelen op markt (=mode)ontwikkelingen. Daartoe wordt veel geïnvesteerd in moderne apparatuur, automatisering en opleidingen. Omdat de Europese overcapaciteit bij de textielveredeling is verdwenen en het arbeidskostennadeel van Nederland ten opzichte van de omliggende landen aanzienlijk is verminderd hebben de Nederlandse bedrijven op dit moment een stabiele positie. Zij zien de komende jaren dan ook met vertrouwen tegemoet (KRL, 1989). De marktsituatie is te omschrijven als redelijk.

- Internationale concurrentie

De markt is internationaal van karakter. Van de afzet wordt 70% geëxporteerd, hoofdzakelijk naar EG-landen, met name West-Duitsland en België (CBS, 1989). De loonveredelingsbedrijven werken vooral voor de binnenlandse markt (KRL, 1989). Voor zowel de textielgrondstoffen (garens, weefsels) als de textielprodukten (kleding enz.) heeft Nederland een groot importoverschot. Overigens komt 75% van de textielimporten uit EG-landen, met name uit West-Duitsland en België. De relatief geringe omvang van de binnenlandse textielproductie beperkt met name de loonveredelaars natuurlijk in hun afzetmogelijkheden. De internationale concurrentie is voor de textielveredeling van groot belang.

- Weerstandsvermogen

De rentabiliteit van de textielveredeling bevindt zich de laatste jaren op een bevredigend niveau. Een bedrijfsresultaat van 5 à 7% van de omzet is gebruikelijk. De netto winst als percentage van de omzet ligt in de textielveredeling boven het gemiddelde van 4,1% in de gehele textiel-industrie (KRL, 1989).

De solvabiliteit (het aandeel eigen vermogen in het totale vermogen) is alleen bekend van de grotere bedrijven en concerns. De solvabiliteit is, met percentages tussen de 40 en 65%, opvallend hoog.

In de textielveredeling maken de variabele kosten 60% van de kostprijs uit, waarvan 10% voor de gebruikte chemicaliën en 5% voor energiegebruik. Loonkosten nemen 28% van de kostprijs voor hun rekening, afschrijvingen 5% (CBS, 1989). Hernieuwd vertrouwen in de toekomst blijkt uit gestegen investeringen, die de laatste jaren met rond f 70 miljoen per jaar de afschrijvingen duidelijk overtreffen. De kostenopbouw wijst op een tamelijk arbeids-, kapitaal- en energie-intensieve sector.

Het weerstandsvermogen kan gekarakteriseerd worden als goed. Het toepassen van een zuivering door herhaalde flocculatie/coagulatie zou echter een dusdanige kostprijsverhoging betekenen (15-25%), dat de concurrentiepositie zou worden aangetast.

### 6.3. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Reeds in gang gezette, al dan niet beleidsgestuurde ontwikkelingen hebben geresulteerd in een drastische afname van het gebruik van chloorfenolen. Huidige emissies zijn thans over het algemeen beperkt van omvang. Uitzonderingen hierop vormen:

- de emissies van pentachloorfenol naar lucht, enerzijds door de toepassing in het verleden als houtverduurzamingsmiddel en anderzijds door de import van verduurzaamd hout en houtprodukten.
- het gebruik van pentachloorfenyllauraat als mot- en schimmelwerend middel in de textielindustrie.

Met betrekking tot aanvullende emissiebeperkende maatregelen zijn de volgende aanbevelingen genoemd:

- internationale afspraken met betrekking tot het stopzetten van de toelating van pentachloorfenol als konserveringsmiddel, met name in hout, papier, leer en textiel;
- consumentenvoorlichting om import van met PCP en Na-PCP behandeld hout te beperken;
- met PCP verduurzaamd hout en met PCP-lauraat behandelde textiel zoveel mogelijk gecontroleerd verbranden.

In tabel 6.1. zijn de huidige emissies van chloorfenolen, de te verwachten emissies in het jaar 2000 bij autonome ontwikkelingen en bij aanvullende emissiebeperkende maatregelen weergegeven.

*Tabel 6.1. Huidige emissies van chloorfenolen en de te verwachten emissies bij autonome ontwikkelingen en bij aanvullende emissiebeperkende maatregelen (in ton per jaar)*

	<i>Huidige emissies (1987)</i>	<i>Schatting emissies bij autonome ontwikkelingen (2000)</i>	<i>Schatting emissies bij aanvullende emissiebeperkende maatregelen (2000)</i>
<i>Bodem diffuus</i>	7	5	4
<i>Water</i>	5	3	2
<i>Lucht</i>	50	35	30



In tabel 6.2. zijn de belangrijkste bedrijfseconomische kenmerken van de textielveredeling samengevat.

*Tabel 6.2. Bedrijfseconomische kenmerken textielveredeling*

---

<i>Structuur (bedrijfs grootte)</i>	<i>Klein/middelgroot</i>
<i>Marktsituatie</i>	<i>Redelijk</i>
<i>Internationale concurrentie</i>	<i>Groot</i>
<i>Weerstandsvermogen</i>	<i>Goed</i>

---

## 7. EVALUATIE

### 7.1. OVERSCHRIJDING VAN DE HUIDIGE NORMEN EN RICHTWAARDEN

#### 7.1.1. Bodem en grondwater

Gegevens over de belasting van de grond in Nederland met chloorfenolen zijn voorhanden voor natuurterreinen. Vergelijking van het toetsingsniveau (hfdst. 1, tabel 1.3.) met deze gegevens (hfdst. 4, tabel 4.2.) geeft aan dat in alle gevallen de gehalten ver onder de B-waarde (toetsingswaarde ten behoeve van nader onderzoek) blijven. Dit zelfde geldt voor grond nabij champignonkwekerijen. In hoeverre de toetsingswaarden worden overschreden in andere gebieden met een verhoogde kans op contaminatie (met name terreinen bij houtconserveringsbedrijven en textielindustrie) is onbekend.

Met betrekking tot het grondwater, afkomstig van oeverinfiltratiewater (hfdst. 4, tabel 4.3.), kan worden gesteld dat met uitzondering van 2-monochloorfenol en pentachloorfenol de niveaus in het algemeen rond de referentiewaarde (= detectiegrens) liggen. Voor genoemde uitzonderingen wordt soms de B-waarde overschreden. De analysemethode welke in het Landelijk Meetnet Grondwater-kwaliteit wordt toegepast heeft zeer hoge detectiegrenzen voor de chloor-fenolen (tabel 4.4.). Hierdoor kan alleen worden geconcludeerd dat landelijk de C-waarde niet wordt overschreden; er wordt geen informatie verkregen met betrekking tot de referentiewaarde en B-waarde.

In gebieden met verhoogde kans op contaminatie van het grondwater zijn alleen gegevens voorhanden met betrekking tot champignonkwekerijen. In grondwater nabij infiltratieputten van afvalwater wordt de C-waarde overschreden en in grondwater nabij belaste watergangen de B-waarde; op 1 km afstand van de bron ligt het niveau tussen de A- en B-waarde in.

#### 7.1.2. Oppervlaktewater en waterbodem

Voor de Rijkswateren zijn uitsluitend gegevens bekend inzake de concentraties in oppervlaktewater van 2,4,5- en 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol (tabel 4.5.). Regionaal zijn voor alle chloorfenolen meetgegevens voorhanden, zij het enigszins gedateerd (tabel 4.6.) De algemene milieukwaliteit werd in de periode 1982-1984 voor die

chloorfenolen, waarvoor normen zijn vast/voorgesteld (dichloorfenolen, 2,4,5-trichloorfenol en pentachloorfenol), regionaal overschreden. Op sommige lokaties overschreed de mediaanwaarde de algemene milieukwaliteit. Aangenomen wordt dat de dalende tendens van de concentraties in de grotere Rijkswateren ook geldt voor de kleinere, regionale niet-Rijkswateren, waardoor de mate en de frekwentie van overschrijding zal zijn afgenomen. De niveaus in de Rijkswateren overschrijden thans de algemene milieukwaliteit veelal niet (meer).

Voor de waterbodem is uitsluitend voor pentachloorfenol een norm gegeven voor de algemene milieukwaliteit (pag. 5:  $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$  op basis van 10% organische stof en 25% lutum). Er is betrekkelijk weinig bekend over het gehalte van pentachloorfenol in de waterbodems van Nederland. De waarden gemeten in het Ketelmeer (8,4 mediaan; maximum  $34 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) en de Nieuwe Maas ( $7 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) liggen ver boven deze norm. Hierbij dient de kanttekening geplaatst te worden dat deze meetgegevens ca. 10 jaar oud zijn. Gelet op de afname van de concentraties in het bovenstaande oppervlaktewater (ca. een factor 10) kan een daling in de gehalten in de waterbodems worden verwacht. Deze daling lijkt echter onvoldoende te zijn om aan de algemene milieukwaliteit te voldoen.

### 7.1.3. Lucht

Voor het luchtcompartiment zijn in Nederland geen normen of richtwaarden geformuleerd.

## 7.2. RISICO'S EN RISICOGROEPEN

### 7.2.1. Risico's voor de mens

#### - Orale blootstelling

Alleen voor 2,4-dichloorfenol en pentachloorfenol zijn er voldoende gegevens beschikbaar om een toxicologisch maximaal aanvaardbare dagelijkse orale inname af te leiden. Voor beide stoffen is er geen of onvoldoende bewijs voor mutageniteit en/of carcinogeniteit. Voor de afleiding van de advieswaarden is derhalve uitsluitend uitgegaan van gegevens betreffende de toxiciteit.

Voor 2,4-dichloorfenol werd op basis van dierproeven een advieswaarde voor de mens bij een levenslange orale blootstelling afgeleid van  $0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$  lichaamsgewicht per dag. Deze waarde correspondeert met een totale dagelijkse opname van 0,18 mg bij een volwassene van 60 kg. Blootstellingsniveaus van deze stof voor de mens zijn in Nederland zeer laag: in voeding en drinkwater wordt 2,4-dichloorfenol niet aangetoond.

Voor pentachloorfenol werd ook op basis van een reproductiestudie met ratten met een zelfde extrapolatiefactor een advieswaarde afgeleid van  $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$  lichaamsgewicht per dag, corresponderend met een totale dagelijkse orale inname van 1,8 mg bij een volwassene van 60 kg. Het gemiddeld blootstellingsniveau in Nederland via voeding en drinkwater bedraagt minder dan 0,004 mg per dag. De maximale gemeten orale inname bedraagt 0,02 mg per dag. Gezien de grote verschillen tussen het maximaal toelaatbare niveau en het gemiddelde en maximale blootstellingsniveau worden de risico's van pentachloorfenol voor de Nederlandse bevolking als nihil gekwalificeerd.

Voor beide stoffen kunnen zwangere vrouwen en kinderen als risico-groepen worden beschouwd, daar de relatief lage effect-doses met betrekking tot effecten op de reproductie en op het nageslacht (dit laatste bij pre- en postnatale blootstelling).

Met betrekking tot de smaakdrempel kan worden gesteld dat de huidige niveaus in oppervlaktewater (tabel 4.5. en 4.6.) thans dusdanig zijn verlaagd dat deze niet meer leiden tot smaakbederf van visserijprodukten (zie tabel 1.5.). Ten aanzien van de geurdrempels (par. 1.2.4.) liggen de gehalten in grond- en oppervlaktewater (tabel 4.3., 4.5. en 4.6.) lager dan de richtwaarde (WHO) van  $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$  per individuele chloorfenol.

#### - Inhalatoire blootstelling

Vanwege onvoldoende gegevens bleek het niet mogelijk advieswaarden af te leiden voor de inhalatoire blootstelling. De beschikbare gegevens geven wel aanleiding te veronderstellen dat de toxiciteit van PCP via inhalatoire blootstelling hoger is dan via orale blootstelling. Op basis van beperkte arbeidstoxicologische gegevens wordt aangenomen dat bij een gemiddelde concentratie van  $5 \mu\text{g.PCP.m}^{-3}$  en lager het optreden van effecten bij de algemene bevolking onwaarschijnlijk is. In de buitenlucht ligt de grootschalige jaargemiddelde concentratie waarschijnlijk veel meer dan een factor 1000 lager. Lokaal zijn piekconcentraties waargenomen, maar deze liggen eveneens beneden de  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ . De binnenluchtconcentraties zijn

gelijk aan de buitenluchtconcentraties met uitzondering van die gevallen waarin de huizen zijn behandeld met PCP ter bestrijding van schimmels en insecten, danwel in pandig met PCP verduurzaamd hout is verwerkt. In deze gevallen kan de jaargemiddelde PCP-concentratie hoger zijn dan  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $2-70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en bestaat het risico van het optreden van nadelige effecten op de gezondheid van de mens.

Ofschoon voor de overige chloorfenolen onvoldoende gegevens beschikbaar zijn om een toxicologische advieswaarde te onderbouwen, is het op grond van de beperkte toxiciteits-, mutageniteits- en carcinogeniteitsgegevens gecombineerd met gegevens inzake de emissies en concentraties in het milieu aannemelijk te veronderstellen dat ook de huidige blootstellingsniveaus van de overige chloorfenolen voor de mens geen risico's van betekenis inhouden.

#### 7.2.2. Risico's voor ecosystemen

##### - Aquatisch milieu

Alleen voor pentachloorfenol zijn voldoende chronische toxiciteitsgegevens voorhanden om volgens de huidige inzichten een toxicologisch maximaal aanvaardbare concentratie voor waterorganismen af te leiden:  $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . In het Nederlandse zoete oppervlaktewater liggen de concentraties lager: minimaal een factor 2, en gemiddeld een factor 67. In het zoute oppervlaktewater, waarvoor eenzelfde maximaal aanvaardbare concentratie geldt, liggen de concentraties aanzienlijk lager. Het risico van pentachloorfenol wordt derhalve binnen het toelaatbare (zie DGM-brochure "Omgaan met risico's"; VROM, 1989) geacht.

Voor de overige chloorfenolen zijn op grond van het beperkte karakter van de gegevens alleen indicatieve maximaal toelaatbare niveaus aan te geven. Vergelijking van deze indicatieve waarden (tabel 5.2.) met de blootstellingsconcentraties via het water (tabel 4.11.) leert dat de concentraties in Nederlandse oppervlaktewateren geen ontoelaatbaar risico (conform huidige beleidsuitgangspunten) voor aquatische ecosystemen inhouden.

##### - Terrestrisch milieu

De toxicologische gegevens met betrekking tot de effecten op terrestrische organismen zijn te beperkt om op wetenschappelijke wijze een advieswaarde te onderbouwen. Op basis LC50-waarden uit relatief kortdurende toetsen kan

met behulp van de gewijzigde EPA-methode (zie bijlage 2) indicatief een concentratie-traject van  $0,1 - 1 \text{ mg.kg}^{-1}$  drooggewicht indicatief worden aangegeven als een "maximaal toelaatbaar risiconiveau" voor individuele chloorfenolen in een standaardbodem met 10% organisch materiaal. Alleen voor PCP zijn NOEC-waarden met betrekking tot sublethale parameters voorhanden, op grond waarvan op basis van dezelfde methode een indicatieve maximaal toelaatbaar risiconiveau van  $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  drooggewicht in een standaardbodem met 10% organisch materiaal. De concentraties in het milieu liggen in de meeste gevallen onder de  $0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$  en komen sporadisch boven  $0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$  (tabel 4.2.). Derhalve wordt aangenomen dat de gehalten in de Nederlandse bodem geen ontoelaatbaar risico voor terrestrische ecosystemen inhouden.

Voor de hogere organismen zou biomagnificatie van betekenis kunnen zijn. Voor pentachloorfenol, een congener welke in vergelijking tot andere chloorfenolen de grootste risico's met zich brengt (op grond van de potentie om te accumuleren en het voorkomen in het milieu), werd voor zoogdieren een dosis-zonder-effect voor de rat afgeleid van  $3 \text{ mg.kg}^{-1}$  lichaamsgewicht per dag. Uitgaande van een lichaamsgewicht van 200 g per rat en een inname van 15 g voedsel per dag komt dit niveau overeen met een gehalte van ruim 40 mg PCP per kg voedsel. Gelet op de concentraties in het milieu lijkt het onwaarschijnlijk dat een dergelijk gehalte in voedsel van toppredatoren voorkomt. Ofschoon het metabolisme van toppredatoren kan afwijken van de getoetste laboratoriumdieren indiceert deze becijfering dat biomagnificatie onder de huidige en toekomstige blootstellingssituaties geen rol van betekenis speelt.

### **7.3. MILIEUKWALITEITSDOELSTELLINGEN**

#### **7.3.1. Bodem (land- en waterbodem)**

Voor de bodem bestaan er onvoldoende ecotoxicologische en humaan toxicologische gegevens om een effectgerichte norm wetenschappelijk goed te kunnen afleiden. Indicatief kunnen voorstellen op twee verschillende wijzen worden geformuleerd. Als eerste stap worden waarden afgeleid op basis van ecotoxicologische gegevens door toepassing van [A] de bovengenoemde gewijzigde EPA-methode of [B] door toepassing van de partitievoëfficiënt op het maximaal toelaatbare risiconiveau voor waterorganismen. Als tweede stap worden deze waarden vergeleken met de beperkte humaan toxicologische

gegevens. In tabel 7.1. wordt een voorstel gedaan voor het maximaal toelaatbaar risiconiveau voor de bodem.

Tabel 7.1. Voorstel voor een maximaal toelaatbare concentratie van chloorfenolen (individueel) voor land- en waterbodem (in mg/kg)

Stofnaam	Methode A (gewijzigde EPA-methode) (mg/kg)	Methode B		Voorstel max.toel. niveau
		max. toel. niveau water (µg/l)	partitie coëfficiënt (l/kg) *	
MCP	0,1-1	25	9	0,22
DCP	0,1-1	15	22	0,33
TCP	0,1-1	2,5	40	0,1
TeCP	0,1-1	1	86	0,086
PCP	0,2	2	88	0,18

\* experimenteel bepaald voor humeuze zandgrond (OC = 10%)

Uit het maximaal toelaatbare niveau kan een waarde voor het verwaarloosbaar risico worden afgeleid. Dit kan door deling met een arbitrair gekozen factor van 100 (zie risico-brochure; VROM, 1989).

### 7.3.2. Water (oppervlakte- en grondwater)

Op basis van toxiciteitsgegevens voor waterorganismen werd voor PCP een maximaal toelaatbaar niveau van  $2 \mu\text{g.l}^{-1}$  afgeleid (tabel 5.1.). Voor de overige chloorfenolen werden alleen indicatief waarden afgeleid, variërend van 1 tot  $25 \mu\text{g.l}^{-1}$  (tabel 5.2.). Uit deze waarden kan voor elk van de chloorfenolen een milieukwaliteitsdoelstelling op streefwaardeniveau worden voorgesteld, door deling met een factor 100 (tabel 7.2.).

Tabel 7.2.: Voorstel voor maximaal toelaatbare concentraties en daaruit afgeleide streefwaarden voor chloorfenolen voor oppervlakte-water (in µg/l)

Stofnaam	Max. toelaatbaar risiconiveau	Voorstel streefwaarde
MCP	25	0,25 (-> 0,1)
DCP	15	0,15 (-> 0,1)
TCP	2,5	0,025
TeCP	1	0,01
PCP	2	0,02

Op basis van de humaan toxicologische gegevens wordt verondersteld dat genoemde waarden voldoende restrictief zijn ter bescherming van de mens. Wel dient te worden opgemerkt dat de smaak- en geurdrempel voor de lager gechloreerde fenolen lager ligt dan de aangegeven waarden (zie hoofdstuk 1); als richtwaarde wordt door de WHO een concentratieniveau van  $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$  geadviseerd voor individuele chloorfenolen. Op grond hiervan zou men kunnen overwegen om voor MCP en DCP een lagere streefwaarde te kiezen (zie tabel 7.2.). Het is echter niet zeker of in de praktijk organoleptische effecten optreden. Dergelijke effecten kunnen worden voorkomen door toepassing van actief kool in het drinkwaterbereidingsproces: chloorfenolen worden dan goed verwijderd.

### 7.3.3. Lucht

Er zijn onvoldoende gegevens beschikbaar om een milieukwaliteitseis voor de lucht af te kunnen leiden. Hoewel de toxicologische gegevens beperkt zijn, lijkt, gelet op de dalende tendens in de concentraties in buitenlucht, de noodzaak tot het formuleren van normen beperkt. De binnenlucht verdient daarentegen nadere aandacht. Voorgesteld wordt maatregelen te treffen om blootstelling aan (te) hoge PCP-concentraties in de binnenlucht te voorkomen (zie 7.6.).

## 7.4. MEETSTRATEGIEEN

Met betrekking tot de bodem en het grondwater wordt een algemene meetstrategie van beperkt belang geacht. Aanbevolen wordt om nader onderzoek te verrichten naar de concentratieniveaus van PCP in gebieden met een verhoogde kans op contaminatie (textielindustrie, houtbehandelingsbedrijven e.d.).

Ten aanzien van het oppervlaktewater kunnen op grond van voorliggende gegevens de meetactiviteiten in Rijkswateren beperkt worden. Daar staat tegenover dat actualisering van de gegevens over het voorkomen in regionale wateren gewenst is. Actualisering is ook gewenst met betrekking tot de gehalten in de waterbodem.

Betreffende de lucht lijkt er geen directe noodzaak te bestaan om een meetcampagne te starten.



### **7.5. HAALBAARHEID VAN DE MILIEUKWALITEITSEISEN**

In hoofdstuk 6 is de ontwikkeling geschetst van de emissies van de chloorfenolen in Nederland. Geschat wordt dat door autonome ontwikkelingen de emissies naar water en bodem ruwweg zullen halveren, en die naar de lucht met 25-30% zullen afnemen. De exacte betekenis voor de toekomstige concentraties in het Nederlandse milieu is moeilijk in te schatten. Voor zowel de bodem als het oppervlaktewater is actualisering van de huidige meetgegevens in een aantal opzichten noodzakelijk (zie 7.4.) voordat ingeschat kan worden in hoeverre de huidige danwel voorgestelde milieukwaliteitseisen in de toekomst door autonome ontwikkelingen gehaald worden. Voor de lucht zijn geen milieukwaliteitseisen geformuleerd of voorgesteld.

### **7.6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN**

Ofschoon niet alle gegevens beschikbaar zijn voor een adequate risico-beoordeling, lijkt de conclusie gerechtvaardigd dat de risico's verbonden aan de huidige en in de naaste toekomst te verwachten concentraties aan chloorfenolen in het milieu in het algemeen beperkt zijn. Zowel voor de mens als voor aquatische en terrestrische organismen liggen (voor zover bekend) de huidige blootstellingsniveaus ruim beneden de toxicologisch aanvaardbare grenzen. Uitzonderingen zijn situaties waarin een verhoging van de PCP-concentratie optreedt in de binnenlucht van huizen, behandeld tegen huiszwam of waarin PCP-verduurzaamd hout is verwerkt (parket e.d.). Aanbevolen wordt te onderzoeken welke maatregelen genomen kunnen worden om de blootstelling aan te hoge niveaus in de binnenlucht te voorkomen. Gedacht kan worden aan:

- Internationale afspraken met betrekking tot het beperken danwel stopzetten van de toelating van PCP als conserveringsmiddel. Een recentelijk voorstel voor een EG-richtlijn terzake wordt eind juni 1990 in de ministerraad besproken.
- Consumentenvoorlichting gericht op het bevorderen van selectieve aankoop (gericht op het beperken van de import van met PCP behandeld hout).

Geconcludeerd wordt dat de belangrijkste stroom wordt gevormd door de import van PCP-behandeld hout, de verdamping daaruit naar de lucht tijdens het gebruik en de afvalstroom (stedelijk afval) na gebruik. Een belangrijk deel van de afvalstroom wordt gestort, hetgeen kan leiden tot accumulatie in de bodem. Om deze stromen te beperken wordt aanbevolen:

- Maatregelen zoals bovengenoemd.
- Met PCP verduurzaamd hout en met PCP-lauraat behandelde textiel zoveel mogelijk gecontroleerd verbranden.

Toepassing van applicatiefactoren voor het afleiden van milieukwaliteits-eisen op streefwaardeniveau leidt tot dusdanig lage concentratieniveaus dat nader onderzoek gewenst is alvorens vast te kunnen stellen of (verdere) maatregelen ter reductie van de emissies gewenst zijn. In dit kader worden de volgende aanbevelingen gedaan:

- Onderzoek naar de gehalten van chloorfenolen in de bodem in risico-gebieden.
- Actualisering van de meetgegevens van gehalten van chloorfenolen in waterbodems.
- Actualisering van de meetgegevens van gehalten van chloorfenolen in regionale wateren in risico-gebieden.

Tenslotte wordt gewezen op het gegeven dat wellicht andere overwegingen kunnen leiden tot de wenselijkheid van het (verder) terugdringen van chloorfenolen. Hierbij wordt gedacht aan de vorming van dioxines en benzofuranen uit chloorfenolen. Dit aspect zal worden belicht in het basisdocument Dioxinen, dat dit jaar wordt gestart.

**8. REFERENTIES****8.1. REFERENTIES HOOFDSTUK 1**

- DBW/RIZA (1989)  
Kansen voor waterorganismen  
DBW/RIZA nota nr. 89.016
- Derde Nota Waterhuishouding (1989)  
Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 21 250, nrs. 1-2
- EEG (1975)  
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 194
- EEG (1976)  
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 31/5
- EEG (1978)  
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 222/9
- EEG (1979)  
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 281/51
- EEG (1980)  
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 20/48
- EPA (1980)  
Water quality criteria documents  
Environmental Protection Agency  
Federal Register, Friday, November 28, 1980
- Gezondheidsraad (1976)  
Interimrapport betreffende de eisen te stellen aan de kwaliteit van het oppervlaktewater waarin waterdieren leven die voor menselijke consumptie kunnen dienen  
Rijswijk, 20 april 1976
- IMP-Water 1985-1989 (1984)  
Indicatief Meerjaren Programma Water 1985-1989  
Tweede Kamer, vergaderjaar 1984-1985, 19153, nrs. 1-2
- MPV-89 (1988)  
Milieuprogramma 1988-1992, voortgangsprogramma  
Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 20803, nrs. 1-2
- Nationale MAC-lijst (1989)  
Directoraat Generaal van de Arbeid  
Voorburg
- NIOSH (1983)  
RTECS, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances
- Quentin, K.E. (1988)  
Trinkwasser  
Springer Verlag, Berlin
- Staatsblad 606 (1983)  
Besluit van 3 november 1983, houdende regelen inzake kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren  
Staatsblad van het koninkrijk der Nederlanden
- TNO (1977)  
Milieunormen en criteria  
SCMO-TNO, Delft
- Veith, G.D. en R.S. Hunter (1986)  
QSAR System, EPA, Duluth
- Verschueren, K. en R. Kolkhuis Tanke (1989)  
Risico indexen voor bodem- en grondwaterbedreigende stoffen  
MICON milieuconsultants, Vught, januari 1989
- VROM (1988)  
Leidraad Bodemsanering, concept, november 1988  
Leidschendam

- Waterleidingbesluit (1984)  
Staatsblad 345, 7 juni 1960  
Inclusief wijzigingen, in werking getreden op 1 juli 1984
- WHO (1984)  
Guidelines for drinking water quality, vol. 1. Recommendations  
World Health Organization, Geneva
- Zoeteman, B.C.J. (1980)  
Sensory assessment of water quality  
Oxford, Pergamon Press

## 8.2. REFERENTIES HOOFDSTUK 2

- Bruin, J. de (1985)  
Milieu-aspecten, produktie en gebruik in Nederland van organische microverontreinigingen deel III: dichlooraniline, chloorfenolen, chloortoluiden  
DBW/RIZA, Lelystad
- Burtschell, R.H. et al. (1958)  
Chlorine derivatives of phenol causing taste and odor  
J.A.W.W.A., 51, 205-214
- Canton, J.H. et al. (1987)  
Evaluatie van de mogelijke effecten op aquatische ecosystemen van een aantal bestrijdingsmiddelen en verwante verbindingen aangetoond in Nederlandse oppervlaktewateren  
Rapportnr. 218102-007, RIVM, Bilthoven
- CBS (1988)  
Waterkwaliteitsbeheer. Deel b. Zuivering van afvalwater 1985  
Staatsuitgeverij, Den Haag
- CUWVO (1985)  
Afvalwaterproblematiek van champignonteeltbedrijven. CUWVO, Werkgroep VI. CUWVO, Leidschendam
- CUWVO (1986)  
Diffuse bronnen van waterverontreinigingen. CUWVO Werkgroep II. CUWVO, Leidschendam
- DBW/RIZA (1985)  
Oriënterend onderzoek naar het gedrag van niet-zuurstofbindende en milieuvreemde stoffen in rioolwaterzuiveringsinstallaties  
Rapportnr. 86.06. DWB/RIZA, Lelystad
- DBW/RIZA (1989)  
De aanwezigheid van organische microverontreinigingen in huishoudelijk afvalwater  
Rapport nr. 89-019. DWB/RIZA, Lelystad
- Feenstra J.F. en H.J.A. Govers (1984)  
Stoffenbalans van de Rijn, een haalbaarheidsstudie voor hexachloorbenzeen en pentachloorfenol  
Instituut voor Milieuvraagstukken, V.U. 1984-4, Amsterdam
- Haskoning (1989)  
Interimrapport Basisdocument Chloorfenolen, hoofdstuk 2 Produktie, toepassingen, bronnen en emissies  
Haskoning, Nijmegen
- Haskoning (1989a)  
Interimrapport Basisdocument Chloorbenzenen, hoofdstuk 2 Produktie, toepassingen, bronnen en emissies  
Haskoning, Nijmegen
- IMP - Milieubeheer (1986-1990)  
Indicatief Meerjaren Programma Milieubeheer  
Ministerie van VROM, Den Haag

- Ingram, L.L., G.D. McGinnis en L.R. Gjovik (1986)  
Studies on the vaporization of pentachlorophenol from treated wood  
Arch. Environ. Contam. Toxicol. 15, 669-676
- Luin van, A.B. (1984)  
Lecture presented at IAWPRC's 12th Biannual International Conference  
on Water Pollution Control, Amsterdam, 17-21 september 1984
- Morris, J.C. (1975)  
Formation of halogenated organics by chlorination of water supplies  
E.P.A., Washington, D.C., E.P.A. 600/1-75-002
- NATO/CCMS (1988)  
Pilot study on international information exchange on dioxins and  
related compounds. Formation of dioxins and related compounds in  
industrial processes  
Report no 173, Brussels
- RIVM (1987b)  
Bremmer, H.J. et. al.,: Ontwikkelingen in hoeveelheden van enkele  
afvalstoffen en hun verwerking  
Rapportnr. 73860503, RIVM, Bilthoven
- RIVM (1987c)  
Cornelissen, A.A.J.: Sorteerprouven met huishoudelijk afval,  
resultaten 1986  
Rapportnr. 73 85 05002, RIVM, Bilthoven
- RIVM (1988b)  
Janssens, H., A.K.D. Liem en R.C.L. Wegman: Polychloorbifenylen,  
chloorfenolen en hexachloorbenzeen in huishoudelijk afval  
Rapportnr. 738473002. RIVM, Bilthoven
- RIVM (1988c)  
Siemons, J.A.E.M.: De afvalverbranding in 1986  
Rapportnr. 738605004, RIVM, Bilthoven
- RIVM (1989)  
Persoonlijke mededeling, J.G. van Andel en D. Beker (RIVM)
- RIVM (1989a)  
Sein A.A., J.J.Sluymers en E.J.H. Verhagen: Onderzoek emissies  
afvalverbrandingsinstallaties  
Eindrapport. Rapportnr. 738473006, RIVM, Bilthoven
- RIVM (1989b)  
Persoonlijke mededeling, W.G. Martens (RIVM)
- Rijkskeuringsdienst van Waren (1988)  
Onderzoek naar het voorkomen van pentachloorfenol in rookhout,  
pallethout, parkethout en groente- en fruitkisten  
Rijkskeuringsdienst van Waren voor het gebied Drenthe. Rapport nr. 88-  
02
- Starckenburg, W. van, en A.B. van Luin (1985)  
Anorganische en organische microverontreinigingen in industrieel  
afvalwater  
Een inventarisatie. DBW/RIZA. Rapportnr. 8611
- STORA (1985)  
Analyse van zuiveringsslib op polycyclische aromatische kool-  
waterstoffen  
Onderzoek en analysevoorschrift. Stora, Rijswijk
- TNO (1985)  
Vogelvluchtverkenning Leder-, Schoen- en andere Lederwarenindustrie  
Project bedrijfsafvalstoffen. Opdracht van het RIVM/LAE, opdrachtno.  
1001 34 573, Delft
- Verschuere, K. (1983)  
Handbook of environmental data on organic chemicals  
Second edition. Van Nostrand Reinhold Company, New York

- VR0M (1986a)  
Toezicht niet-landbouw-bestrijdingsmiddelen  
Publikatiereeks "Handhaving milieuwetten", Staatsuitgeverij, Den Haag
- VR0M (1987a)  
Informatiebundel textielveredeling  
Publikatiereeks "Handhaving milieuwetten"  
Staatsuitgeverij, Den Haag
- VR0M (1988)  
Informatiebundel leder-, schoen- en andere lederwarenindustrie  
Publikatiereeks "Handhaving milieuwetten"  
Staatsuitgeverij, Den Haag
- VR0M (1988b)  
Notitie inzake preventie en hergebruik van afvalstoffen  
Staatsuitgeverij, Den Haag
- Wammes, J.I.J., R.C.C. Wegman, H. Janssens en D.W. Rieffe (1985)  
Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen en verwante  
verbindingen in oppervlaktewater  
Rapportnr. 218102004, RIVM, Bilthoven.
- Wammes, J.I.J. et al. (1986)  
Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen en verwante  
verbindingen in oppervlaktewater  
(Samenvattend rapport over 1984).
- Wegman, R.C.C. en A.W.M. Hofstee (1983)  
Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in  
oppervlaktewater (samenvattend rapport over 1981)  
Rapportnr. 218102002. RIVM, Bilthoven

### 8.3. REFERENTIES HOOFDSTUK 3

- Alexander, M. en M.I.H. Aleem (1961)  
Effect of chemical structure on microbial decomposition of aromatic  
herbicides  
J. Agr. Food Chem., 9, 44-47
- Alexander, M. en B.K. Lustigman (1966)  
Effect of chemical structure on microbial degradation of substituted  
benzenes  
J. Agr. Food Chem., 4, 410-413
- Anbar, M. en P. Neta (1967)  
A compilation of specific bimolecular rate constants for the reactions  
of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with  
inorganic and organic compounds in aqueous solution  
Int. J. of Appl. Radiation and Isotopes, 18, 493-523
- Apajalahti, J.H.A. en M.S. Salkinoja-Salonen (1986)  
Degradation of polychlorinated phenols by *Rhodococcus*  
*chlorophenolicus*  
Appl. Microbiol. Biotechnol., 25, 62-67
- Baker, M.D. en C.I. Mayfield (1980)  
Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol  
in soil  
Water Air Soil Poll., 13, 411-424
- Banerjee, S. (1987)  
Interrelationship between biodegradability, toxicity and structure of  
chlorophenols. In: Kaiser, K.L.E. (Ed.), QSAR in Environmental  
Toxicology- II, 17-23 (D. Reidel Publishing Company)

- Berg, R. van den (1989)  
Gedrag van chloorfenolen in de bodem. Resultaten van het biodegradatie-onderzoek  
RIVM-rapport no. 728603004
- Boule, P., C. Guyon en J. Lemaire (1982)  
Photochemistry and environment. IV. Photochemical behaviour of monochlorophenols in dilute aqueous solution  
Chemosphere, 11, 1179-1188
- Boule, P., C. Guyon en J. Lemaire (1984)  
Photochemie et environnement. VIII. Comportement photochimique de dichlorophenols en solution aqueuse diluée  
Chemosphere, 13, 603-612
- Bruckmann, P., W. Kersten, W. Funcke, E. Balfanz, J. König, J. Theissen, M. Ball en O. Pöpke (1988a)  
The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air  
Chemosphere, 17, 2363-2380.
- Bruckmann, P., W. Kersten, B. Hagendorn, W. Funcke, E. Balfanz, J. König, J. Theissen, M. Ball en O. Pöpke (1988b)  
Die Luftbelastung Hamburgs durch chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) und ausgewählte Kohlenwasserstoffe  
Hamburger Umweltberichte, 22/88
- Bunce, N.J., J.P. Landers, J.A. Langstrom en J.S. Nakai (1987)  
Laboratory experiments to assess the importance of photochemical transformation during atmospheric transport of chlorinated pollutants  
Paper 87-96.2 presented at the 80-th Annual Meeting of APCA, New York, June 21-26, 1987.
- Buser, H.R. en H.P. Bosshart (1976)  
Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas chromatography-mass spectrometry  
J. Assoc. Off. Anal. Chem., 59, 562-569
- Carlberg, G.E., K. Martinsen, A. Kringstad, E. Gjessing, M. Grande, T. Källqvist en J.U. Skåre (1986)  
Influence of aquatic humus on the bioavailability of chlorinated micropollutants in Atlantic salmon  
Arch. Environ. Contam. Toxicol., 15, 543-548
- Crosby, D.G., A.S. Wong, J.R. Plimmer en E.A. Woolson (1971)  
Photodecomposition of chlorinated dibenzo-p-dioxins  
Science, 173, 748-749
- Crosby, D.G. en A.S. Wong (1976)  
Photochemical generation of chlorinated dioxins  
Chemosphere, 5, 527-532
- Crossland, N.O. en C.J.M. Wolff (1985)  
Fate and biological effects of pentachlorophenol in outdoor ponds  
Envir. Toxicology and Chemistry, 4, 73-86
- Crossland, N.O., D. Bennett, C.J.M. Wolff en R.P.J. Swannell (1986)  
Evaluation of models used to assess the fate of chemicals in aquatic systems  
Pestic. Sci., 17, 297-304
- Dec, J. en J. M. Bollag (1988)  
Microbial release and degradation of catechol and chlorophenols bound to synthetic humic acid  
Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 1366-1371
- DeLaune, R.D., R.P. Gambrell en K.S. Reddy (1983)  
Fate of pentachlorophenol in estuarine sediment  
Environ. Pollution (Series B), 6, 297-308

- Dewar, M.J.S. en W. Thiel (1977)  
Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen  
J. Amer. Chem. Soc. 99, 4907-4917.
- Dewar, M.J.S. en H.S. Rzepa (1983)  
Ground states of molecules. 53. MNDO calculations for molecules containing chlorine  
J. Comput. Chem. 4, 158-169.
- EEC (1984)  
Directive 79/831, Annex V, Part C - Methods for the determination of ecotoxicity
- Engelhardt, G., P.R. Wallnöfer, W. Mücke en G. Renner (1986)  
Transformations of pentachlorophenol. Part II: Transformations under environmental conditions  
Toxicol. Environ. Chem., 11, 233-252
- Erickson, D.C., K. Spaniel en R.C. Loehr (1988)  
Abiotic loss of chemicals in soil  
Hazard. Waste Hazard. Mater., 5, 121-128
- Farhataziz en A.B. Ross (1977)  
Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution  
National standards reference data series, national bureau of standards, 59, 1-122
- Gibson, S.A. en J.M. Suflita (1986)  
Extrapolation of biodegradation results to groundwater aquifers: reductive dehalogenation of aromatic compounds  
Appl. Environ. Microbiol., 52, 681-688
- Güsten, H., L. Klasinc en D. Maric (1984)  
Prediction of the abiotic degradability of organic compounds in the troposphere  
J. Atmos. Chemistry 2, 83-93.
- Hwang, H.M., R.E. Hodson en R.F. Lee (1986)  
Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water  
Envir. Sci. Technol., 20, 1002-1007
- Ide, A., N. Fujio, I. Watanabe en H. Watanabe (1972)  
Decomposition of pentachlorophenol in paddy soil  
Agric. Biol. Chem., 35, 306-316
- Judeikis, H.S. (1982)  
Laboratory measurements of acetone over adobe clay soil. In: Heterogeneous Atmospheric Chemistry 103 (edited by Schryer D.R.), Geophysical Monographs 26. American geophysical Union, Washington D.C.
- Kaiser, L.E. en I. Valdmanis (1982)  
Apparent octanol/water partition coefficients of pentachlorophenol as a function of pH  
Can. J. Chem., 60, 2104-2106
- Karickhoff, S.W. (1981)  
Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils  
Chemosphere 10, 8, 833-846.
- Karns, J.S., S. Duttagupta en A.M. Chakrabarty (1983)  
Regulation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and chlorophenol metabolism in *Pseudomonas cepacia* AC1100  
Appl. Environ. Microbiol., 46, 1182-1186
- Kaufman, D.D. (1978)  
Degradation of pentachlorophenol in soil, and by soil microorganisms  
Environ. Sci. Res., 12, 27-39



- Klöpffer, W., G. Kaufmann, G. Rippen en H.J. Poremski (1982)  
A laboratory method for testing the volatility from aqueous solution:  
first results and comparison with theory  
Ecotox. and Environ. Safety, 6, 545-559
- Kreuk, J.F. de en A.O. Hanstveit (1981)  
Determination of the biodegradability of the organic fraction of  
chemical wastes  
Chemosphere, 10, 561-573
- Kohring, G.W., J.E. Rogers en J. Wiegel (1989)  
Anaerobic biodegradation of 2,4-dichlorophenol in freshwater lake  
sediments at different temperatures  
Appl. Environ. Microbiol., 55, 348-353
- Krijgsheld, K.R. en A. van der Ven (1986)  
Assessment of the impact of the emission of certain organochlorine  
compounds on the aquatic environment. Part I: Monochlorophenols and  
2,4-dichlorophenol  
Chemosphere, 15, 825-860
- Kuwatsuka, S. en M. Igarashi (1975)  
Degradation of PCP in soils. II. The relationship between the  
degradation of PCP and the properties of soils, and the identification  
of the degradation products of PCP  
Soil Sci. Plant Nutr., 21, 405-414
- Lagas, P. (1988)  
Sorption of chlorophenols in the soil  
Chemosphere 17, 2, 205-216.
- Lagas, P., R. van den Berg, S. van den Berg en J.A.A.M. Wondergem-Van Eijk  
(1988)  
Gedrag en effecten van chloorfenolen in de bodem  
RIVM-rapport no. 728603003
- Lee, M.D., J.T. Wilson en C.H. Ward (1984)  
Microbial degradation of selected aromatics in a hazardous waste site  
Dev. Ind. Microbiol., 25, 557-565
- Leeuw, F.A.A.M. de (1989)  
Persoonlijke mededeling
- Lemaire, J., J.A. Guth, O. Klais, J. Leahey, W. Merz, J. Philp, R. Wilmes  
en C.J.M. Wolff (1985)  
Ring test of a method for assessing the phototransformation of  
chemicals in water  
Chemosphere, 14, 53-77
- Leuenerger, C., M.P. Ligocki en J.F. Pamkow (1985)  
Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations, and  
scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain  
Environ. Sci. Technol., 19, 1053-1058
- Lightowers, P.J. en J.N. Cape (1988)  
Sources and fates of atmospheric HCl in the UK and Western Europe  
Atmospheric Environment, 22, 7-15.
- Liu, D., K. Thomson en W.M.J. Strachan (1981)  
Biodegradation of pentachlorophenol in a simulated environment  
Bull. Environm. Contam. Toxicol., 26, 85-90
- MacRae, I.C. en M. Alexander (1965)  
Microbial degradation of selected herbicides in soil  
J. Agr. Food Chem. 13, 72-75
- Matthess, G. (1989)  
Behaviour of organic micro-pollutants in aquifers. In: Kobus, H.E.,  
Kinzelbach, W. (eds.). Contaminant transport in groundwater  
IAHR Symposium, Stuttgart, 4-6 April

- McCall, P.J., S.A. Vrona en S.S. Kelley (1981)  
Fate of uniformly carbon-14 ring labeled 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid  
J. Agr. Food Chem., 29, 100-107
- Murthy, N.B.K., D.D. Kaufman en G.F. Fries (1979)  
Degradation of pentachlorophenol (PCP) in aerobic and anaerobic soil  
J. Environ. Sci. Health., B14, 1-14
- Nojima, K. en S. Kanno (1980)  
Studies on the photochemistry of aromatic hydrocarbons VII. Photochemical reaction of p-dichlorobenzene with nitrogenoxides in air  
Chemosphere, 9, 437-440.
- OECD (1981)  
Guidelines for testing chemicals  
Paris
- OECD (1988)  
Ring-test of methods for determining ready biodegradability  
Final report by M. Kitano en M. Takasuki (CITI)
- Omura, K. en T. Matsuura (1971)  
Photoinduced reactions - I. Photolysis of halogenophenols in aqueous alkali and in aqueous cyanide  
Tetrahedron, 27, 3101
- Ontario Ministry of the Environment (1984)  
Chlorinated phenols in the aquatic environment. Scientific criteria document for standard development  
Water Resources Branch, 2, Toronto, Ontario
- Paris, D.F., N.L. Wolfe, W.C. Steen en G.L. Baughman (1983)  
Effect of phenol molecular structure on bacterial transformation rate constants in pond and river samples  
Appl. Environ. Microbiol., 45, 1153-1155
- Pignatello, J.J., L.K. Johnson, M.M. Martinson, R.E. Carlson en R.L. Crawford (1986)  
Response of the microflora in outdoor experimental streams to pentachlorophenol: environmental factors  
Can. J. Microbiol., 32, 38-46
- Popp, K.H. (1985)  
Verfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit wasserlöslicher chlororganischer Verbindungen  
GWf-Wasser/Abwasser, 126, 286-292
- Reineke, W. (1984)  
Microbial degradation of halogenated aromatic compounds. In: Gibson, D.T. (Ed.), Microbial degradation of organic compounds, Vol 13, 319-361 (Marcel Dekker, Inc., N.Y., Basel)
- Rinke, M. en C. Zetzsch (1984)  
Rate constants for the reaction of the OH radicals with aromatics: benzene, phenol, aniline and 1,2,4-trichlorobenzene  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 83-93.
- Rosenstock, H.M., K. Draxl, B.W. Steiner en J.T. Herron (1977)  
Energetics of gaseous ions  
J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, Suppl. 1
- Schellenberg, K., C. Leuenberger en R.P. Schwarzenbach (1984)  
Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials  
Environ. Sci. Technol., 18, 652-657

- Scheunert, I., Zhang Qiao en F. Korte (1986)  
Comparative studies of the fate of atrazine-14C and pentachlorophanol-14C in various laboratory and outdoor soil-plant systems  
J. Environ. Sci. Health., B21, 457-485
- Schuphan, I., E. Schärer, M. Heise en W. Ebing (1987)  
In: Pestic. Sci. Biotech. Proc. 6th. Int. Congr. Pest. eds. R. Greengalgh and T.R. Roberts. Blackwell, Oxford.
- Scully, F.E. en J. Hoigné (1987)  
Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water  
Chemosphere, 16, 681-694
- Shannon, M.J.R. en R. Bartha (1988)  
Immobilization of leachable toxic soil pollutants by using oxidative enzymes  
Appl. Environ. Microbiol., 54, 1719-1723
- Shimp, R.J. en F.K. Pfaender (1985a)  
Influence of easily degradable natural occurring carbon substrates on biodegradation of monosubstituted phenols by aquatic bacteria  
Appl. Environ. Microbiol., 49, 394-401
- Shimp, R.J. en F.K. Pfaender (1985b)  
Influence of natural occurring humic acids on biodegradation of monosubstituted phenols by aquatic bacteria  
Appl. Environ. Microbiol., 49, 402-407
- Smith, A.E. (1985)  
Identification of 2,4-dichloroanisole and 2,4-dichlorophenol as soil degradation products of ring-labelled [14C]2,4-D  
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 34, 150-157
- Smith, J.A. en J.T. Novak (1987)  
Biodegradation of chlorinated phenols in subsurface soils  
Water Air Soil Poll., 33, 29-42
- Tiedje, J.M., S.A. Boyd en B.Z. Fathepure (1987)  
Anaerobic degradation of chlorinated aromatic hydrocarbons  
Dev. Indust. Microbiol., 27, 117-127
- Tieleman, Y. (1989)  
Onderzoek naar de uitspoeling en omzetting van chloorfenolen in de bodem met 14C-gelabelde verbindingen  
RIVM-rapportnummer 728603006
- Tissot, A., P. Boule, J. Lemaire, S. Lambert en J.C. Palla (1985)  
Photochemie et environnement. X-Evaluation de la toxicité des produits de phototransformation de l'hydroquinone et des chlorophenols en milieu aqueux  
Chemosphere, 14, 1221-1230
- Tucker, W.A. en A.L. Preston (1984)  
Procedures for estimating atmospheric deposition properties of organic chemicals  
Water, Air and Soil Pollut., 21, 247-260
- Valo, R. en M. Salkinoja-Salonen (1986)  
Bioreclamation of chlorophenol-contaminated soil by composting  
Appl. Microbiol. Biotechnol., 25, 68-75
- Verschoor, A.J., F.N. Scheffer, E.A.J.M. van den Boogaard en J. Hoeks (1988)  
Biologische reiniging van grond vervuild met pentachloorfenol volgens de landfarming-methode  
ICW nota 1932. ICW, Wageningen
- Vonk, J.W., A.O. Hanstveit, D. Barug en D.M.M. Adema (1981)  
Milieutoxicologisch onderzoek van gechloreerde fenolen  
TNO rapport CL 81/34, MT-TNO, Delft

- Weijnen, P., R. van den Berg en S. van den Berg (1989)  
Biodegradatie van chloorfenolen in de bodem  
RIVM-rapport no. 728603005
- Weiss, U.M., I. Scheunert, W. Klein en F. Korte (1982)  
Fate of pentachlorophenol-14C in soil under controlled conditions  
J. Agric. Food Chem., 30, 1191-1194
- Wegman, R.C.C. en H.H. van den Broek (1983)  
Chlorophenols in river sediments in the Netherlands  
Wat. Res., 17, 227-230
- Westall, J.C., C. Leuenberger en R.P. Schwarzenbach (1985)  
Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous  
distribution of chlorinated phenols  
Environ. Sci. Technol., 19, 193-198
- WHO (1987)  
Pentachlorophenol  
Environmental health criteria, 71  
World Health Organization, Geneva
- Wittlinger, R. en K. Ballschmiter (1987)  
Global baseline pollution studies XI. Congener specific determination  
of polychlorinated biphenyls (PCB) and occurrence of alpha- and gamma-  
hexachlorohexane (HCH), 4,4'-DDE and 4,4'-DDT in continental air  
Chemosphere, 16, 2497-2513.
- Wong, A.S. en D.G. Crosby (1981)  
Photodecomposition of pentachlorophenol in water  
J. Agric. Food Chem., 29, 125-130
- Yasuhara, A., A. Otsuki en K. Fuwa (1977)  
Photodecomposition of odorous chlorophenols in water  
Chemosphere, 6, 659
- Yoshida, K., T. Shigeoka en F. Yamauchi (1987)  
Evaluation of aquatic environmental fate of 2,4,6-trichlorophenol with  
a mathematical model  
Chemosphere, 16, 2531-2544

#### 8.4. REFERENTIES HOOFDSTUK 4

- Anderson, K.I., J. Levin en C. Nilson (1981)  
Sampling of polychlorinated aromatics in workroom air using Amberlite  
XAD-2 resin  
Chemosphere, 10 (2), 137-142
- Anderson, K.I., J. Levin en C. Nilson (1984)  
Influence of air humidity on sampling efficiency of some solid  
adsorbents used for sampling organics from work-room air  
Chemosphere, 13 (3), 437-444
- Anchel, M. (1952)  
Identification of Drosophilin A as p-methoxytetrachlorophenol  
J. Amer. Chem. Soc., 74, 2943
- Arsenault, R.D. (1976)  
Pentachlorophenol and contained chlorinated dibenzodions in the  
environment. A study of environmental fate, stability, and  
significance when used in wood preservation  
Proc. Am. Wood Preserv. Assoc., 72, 122-148
- Bruckmann et al. (1988)  
The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in  
urban air  
Chemosphere, 17, 2363-2380

- BUB (1983)  
 Polychlorierte organische Verbindungen in Rheinfelden  
 Mitteilung nr. 18, Bundesamt für Umweltschutz, Bern
- Buisson, R.S.K., P.W.W. Kirk en J.N. Lester (1984)  
 Determination of chlorinated phenols in water, waste water and water  
 sludge by capillary GC/ECD  
 J. Chromatogr. Sci., 22, 339
- Bull, R.J., (1986)  
 in: " Organic Carcinogens in drinking water." eds. N.M. Ram,  
 E.J. Calabrese en R.F. Christman, 353-3772  
 J. Wiley & Sons, New York
- Butte, W., M. Kirch en J. Denker (1983)  
 The determination of pentachlorophenol and tetrachlorophenols in  
 wadden sediment and clams (*Mya arenaria*) using triethylsulfonium  
 hydroxide for extraction and pyrolytic ethylation  
 Intern. J. Environm. Anal. Chem., 13, 141
- Canton, J.H., E. Heijna-Merkus, J.E.M. Koten-Vermeulen en A. Minderhoud  
 (1987)  
 Evaluatie van de mogelijke effecten op aquatische ecosystemen van een  
 aantal bestrijdingsmiddelen en verwante verbindingen aangetoond in  
 Nederlandse oppervlaktewateren  
 RIVM, Bilthoven. Rapport nr. 218102007
- Cornet, J.P. (1983)  
 Resultaten van het onderzoek naar PCP in woningen te 's Gravenhage  
 Rapport nr. 36, Keuringsdienst van Waren, Haarlem
- Couts, R.T., E.E. Hargesheimer en F.M. Pasutto (1979)  
 Gaschromatographic analysis of trace phenols by direct acetylation in  
 aqueous solution  
 J. Chromatogr., 179, 291
- Duinwaterleiding van 's-Gravenhage (1987)  
 Jaarverslag 1986
- Edelman, Th. (1984)  
 Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen  
 in de bodem van Nederland; een eerste verkenning  
 Bodembescherming, 34, VROM, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage
- Eder, G. en K. Weber (1980)  
 Chlorinated phenols in sediments and suspended matter of the Weser  
 estuary  
 Chemosphere, 9, 111-118
- EPA (1978)  
 Notice of rebuttable presumption against registration and continued  
 registration products containing pentachlorophenol  
 Environmental Protection Agency  
 Fed. Reg., 43 (202), 48443-48447
- Gemeentelijk Waterleidingbedrijf Groningen (1988)  
 Jaaroverzicht 1987
- Gemeentelijk Waterleidingbedrijf Groningen (1989)  
 Jaaroverzicht 1988
- Gemeentewaterleidingen Amsterdam (1988)  
 Jaaroverzicht 1987
- Gemeentewaterleidingen Amsterdam (1989)  
 Jaaroverzicht 1988
- Gebefügi, J., K. Oxynos en F. Korte (1983)  
 Langzeitverhalten von PCP in geschlossenen Räumen  
 Chemosphere, 12, 59-63

- Geuskens, R.B.M. en S.M. Nossent (1988)  
 Inventarisatie Stoffen i.v.m. schadelijke effecten op reproductie en het nageslacht - deel II: 2,4-D, lindaan en PCP  
 TNO-MBL-rapport nr. 1988-6
- Goewie, C.E., H.H. van den Broek en P.A. Greve (1986)  
 Onderzoek naar het voorkomen van enkele, niet vluchtige organische microverontreinigingen in grondwater bestemd voor drinkwaterbereiding  
 RIVM rapport nr. 638600001
- Goldberg, M.C. en E.R. Weiner (1980)  
 Extraction and concentration of phenolic compounds from water and sediment  
 Anal. Chim. Acta, 115, 373
- Gorchev, H.G. en C.F. Jelinek (1985)  
 A review of the dietary intakes of chemical contaminants  
 Bulletin of the World Health Organization, 63, 945-962
- Greve, P.A., D.C. van Harten, H.A.G. Heusinkveld en E.A. Hogendoorn (1986)  
 Bestrijdingsmiddelen in Nederlands oppervlaktewater (programma 1985)  
 RIVM, Bilthoven. Rapport nr. 218102006
- Humppi, T. (1984)  
 Analysis of polychlorinated phenols in technical chlorophenol formulations and in sawmill environment  
 Chemosphere, 13, 1235
- IARC (1979)  
 Pentachlorophenol  
 In: Some halogenated hydrocarbons  
 IARC, Vol. 20, 303-325
- Ingram, L.L., G.D. McGinnis en L.R. Gjovik (1986)  
 Studies on the evaporization of pentachlorophenol from treated wood  
 Arch. Environ. Contam. Toxicol., 15, 669-676
- Janssens, H., A.K.D. Liem en R.C.C. Wegman (1988)  
 Polychloorbifenylen, chloorfenolen en hexachloorbenzeen in huishoudelijk afval  
 RIVM rapport nr. 738473002
- Jansson, B., G. Sundström en B. Ahling (1978)  
 Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins during combustion of chlorophenol formulations  
 Sci. Total. Environ., 10, 209-217
- Korhonen, I.O.O. en J. Knuutinen (1983)  
 Gaschromatographic and GC-MS studies of acetate esters of chlorinated phenols  
 J. Chromatogr., 256, 135
- Lee, H.B., L.D. Weng en A.S.Y. Chau (1984)  
 Chemical derivatization analysis of pesticide residues. IX. Analysis of phenol and 21 chlorinated phenols in natural waters by formation of pentafluorobenzyl ether derivatives  
 J. Assoc. Off Anal Chem., 67, 1086
- Leidraad Bodemsanering (1988)  
 VROM/DGM, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage
- Leuenerger, C., M.P. Ligocki en J.F. Pankow (1985)  
 Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations, and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain  
 Environ. Sci. Technol., 19 (11), 1053-1058
- Lewis, R.G. en K.E. MacLeod (1977)  
 Portable sampler for pesticides and semivolatile industrial organic chemicals  
 Anal. Chem., 54, 592-594

- Lewis, R.G., A.R. Brown en M.D. Jackson (1977)  
 Evaluation of polyurethane foam for high-volume air sampling of ambient levels of airborne pesticides, polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes  
 Anal. Chem., 49, 1668-1672
- Lewis, R.G., A.E. Bond, D.E. Johnson en J.P. Hsu (1987)  
 Measurement of atmospheric concentrations of common household pesticides: a pilot study  
 Environment Monitoring and Assessment, 10, 59-73
- Mackay, D. en S. Patterson, B. Cheung en W.B. Neely (1985)  
 Evaluating the environmental behaviour of chemicals with a level III fugacity model  
 Chemosphere, 14, 335-374
- Malissa, H., G. Szolgyenyi en K. Winsauer (1985)  
 Extraction and enrichment of chlorinated phenols from surface waters for the determination by capillary-GC/FTIR-spectroscopy  
 Fresenius Z. Anal. Chem., 321, 17
- Meent, D. van de (1989)  
 Multicompartmentaal boxmodel Simplexal  
 RIVM
- Mensink, C.K., M. Meens, T. Snijder en M. Koopman (1988)  
 Onderzoek naar het voorkomen van PCP in rookhout, pallethout, parkethout en groente- en fruitkisten  
 Rapport nr. 88-02, Rijkskeuringsdienst van Waren, Assen
- Noordsij, A. (1989)  
 Evaluatie van de fenol-indexbepaling volgens NEN 6670  
 SWO 88.325, KIWA NV, Nieuwegein
- Olie, K., M. v.d. Berg en O. Hutzinger (1983)  
 Formation and fate of PCDD and PCDF from combustion processes  
 Chemosphere, 12, 627-636
- Peeters, A.A. (1989)  
 RIVM, persoonlijke mededeling
- Rappe, C. et al. (1978)  
 Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) by burning or heating chlorophenates  
 Chemosphere, 12, 627-636
- Renberg, I. (1981)  
 C<sub>18</sub> reversed phase trace enrichment of chlorinated phenols, guaiacols and catechols in water  
 J. Chromatogr., 214, 327
- RIVM (1987)  
 Bestrijdingsmiddelen in duplicaat 24-uursvoedingen (deelrapport 3: pentachloorfenol  
 RIVM rapport nr 388474003, juli 1987
- RIWA-Werkgroep Waterkwaliteit samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven (1988)  
 De samenstelling van het maaswater in 1985 en 1986
- Ruiter, C. de, J.F. Bohle, G.J. de Jong, U.A.Th. Brinkman en R.W. Frei (1988a)  
 Enhanced fluorescence detection of dansyl derivatives of phenolic compounds using a postcolumn photochemical reactor and application to chlorophenols in river water  
 Anal. Chem., 60, 666
- Ruiter, C. de, J.N.L. Tai Tin Tsoi, U.A.Th. Brinkman en R.W. Frei (1988b)  
 On-line procedures for the phase-transfer-catalyzed dansylation of phenolic steroids - Application to biological samples  
 Chromatographia, 26, 267

- Rijkswaterstaat (1978-1987)  
 Kwaliteitsonderzoek in de rijkswateren  
 Kwartaalverslagen 1978-1987
- Sangster, B., R.C.C. Wegman en A.W.M. Hofstee (1982)  
 Non-occupational exposure to pentachlorophenol: clinical findings and  
 plasma PCP-concentrations in three families  
 Human Toxicol., 1, 123-133
- Sauer et al. (1982)  
 The concentration of airborne pentachlorophenol within treated wood  
 structures  
 Amer. Wood Pres. Assoc., McLean, VA
- Staatstoezicht op de Volksgezondheid (1987)  
 Bewakingsprogramma "Mens en Voeding"  
 Volksgezondheidsreeks, Staatsuitgeverij, Den Haag
- Vos, R.H. de et al. (1987)  
 Onderzoek van additieven, chemische contaminanten en nutriënten in  
 totale dagvoedingen, 1984-1986, deel 5, bestrijdingsmiddelen en PCB's  
 (resultaten na 5 bemonsteringen)  
 CIVO-TNO rapport nr A/V 87.046/360359
- Wammes, J.IJ., R.C.C. Wegman, A.W.M. Hofstee, H. Janssens, D.W. Rieffe,  
 J.A. Marsman, G.S. Groenemeijer en H.H. v.d. Broek (1983)  
 Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen en verwante  
 verbindingen in oppervlaktewater (samenvattend rapport over 1982)  
 RIVM, Bilthoven. Rapport nr. 218102003
- Wammes, J.IJ., R.C.C. Wegman, H. Janssens en D.W. Rieffe (1985)  
 Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen en verwante  
 verbindingen in oppervlaktewater (samenvattend rapport over 1983)  
 RIVM, Bilthoven. Rapport nr. 218102004
- Wammes, J.IJ., R.C.C. Wegman en P.A. Greve (1986)  
 Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen en verwante  
 verbindingen in oppervlaktewater (samenvattend rapport over 1984)  
 RIVM, Bilthoven. Rapport nr. 218102005
- Wegman, R.C.C. en H.H. van den Broek (1983)  
 Chlorophenols in river sediments in the Netherlands  
 Water Res., 17, 227-230
- Wegman, R.C.C. en A.W.M. Hofstee (1979)  
 Chlorphenols in surface waters in the Netherlands (1976-77)  
 Water Res., 13, 651
- Wegman, R.C.C., B. Sangster, A.W.M. Hofstee en H. Janssens (1985)  
 Plasma-pentachloorfenolconcentraties bij een representatieve  
 steekproef uit de bevolking van de stad Utrecht  
 RIVM rapport nr. 842008001
- Woiwode, W. R. Wodarz, K. Drysch en H. Weichardt (1980)  
 Bestimmung von freien Pentachlophenol in der Luft und im Blut durch  
 leistungsfähige Routineverfahren  
 Int. Arch. Occup. Environ. Health., 45, 153-161
- Xie, T.M. (1983)  
 Determination of trace amounts of chlorophenols and chloroguaiacols in  
 sediment  
 Chemosphere, 12
- Xie, T.M. (1984)  
 Determination of trace amounts of chlorophenols and chloroguaiacols in  
 sediment  
 Chemosphere, 12, 1183



Zimmerli, B. en H. Zimmerman (1979)  
Einfaches Verfahren zur Schätzung von Schadstoffkonzentrationen in der  
Luft von Innenräumen  
Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 70, 329-442

#### 8.5. REFERENTIES HOOFDSTUK 5

*Voor een overzicht van de aan dit hoofdstuk ten grondslag liggende referenties wordt verwezen naar de bijlage:*

Janus, J.A. et al. (1990)  
Appendix to Report no. 710401003, Integrated Criteria Document  
Chlorophenols - Effects  
Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven

*Referenties Extrapolatiemethoden Milieu:*

EPA (1984)  
Estimating "Concern Levels" for Concentrations of Chemical Substances  
in the Environment  
Environmental Effects Branch, Health and Environmental Review  
Division, Environmental Protection Agency

Gezondheidsraad (1988)  
Ecotoxicologische Risico-evaluatie van Stoffen  
Rapport 1988/28, 's-Gravenhage

Kooijman, S.A.L.M. (1987)  
A safety factor for LC50-values allowing for differences in  
sensitivity among species  
Wat. Res. 21, 269-276

Meent, D. van de, et al. (1990)  
Streven naar Waarden. Achtergrondstudie ten behoeve van de Nota  
"Milieukwaliteitsnormering Water en Bodem"  
RIVM-rapport 670101001 (2 delen)  
Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven

Slooff, W. et al. (1986)  
Margins of uncertainty in ecotoxicological hazard assessment  
Environ. Toxicol. Chem. 5, 841-852

Straalen, N.M. van, and C.A.J. Denneman (1989)  
Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria  
Ecotoxicol. Environ. Saf. 18, 241-251

#### 8.6. REFERENTIES HOOFDSTUK 6

CBS (1989)  
Produktiestatistiek van de textielveredelingsindustrie 1986  
Den Haag

CUWVO (1986)  
Diffuse bronnen van waterverontreiniging  
CUWVO werkgroep 6, Leidschendam

CUWVO (1988)  
Afalwater in de textielveredelingsindustrie  
CUWVO werkgroep 6, Leidschendam

EEG (1983)  
Pentachlorophenol  
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, mededelingen en  
bekendmakingen. Richtlijn 76/769/EEG

- EEG (1988)  
Pentachlorophenol and its compounds  
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, mededelingen en bekendmakingen (1988) 31, C117
- EZ (1980)  
Bedrijfstakverkenning 1980, deel 2; Textiel- en kledingindustrie  
Ministerie van Economische Zaken  
Staatsuitgeverij, Den Haag
- Gamma Holding N.V. (1989)  
Jaarverslag 1988, Helmond
- Gilde, 't et al. (1986)  
Economische aspecten van emissiebeperking; een gemodelleerde aanpak  
IVM/ESI-Vv, Amsterdam
- Haskoning (1989)  
Interimrapport Basisdokument Chloorfenolen, hoofdstuk 6. Productie, toepassingen, bronnen en emissies  
HASKONING, Nijmegen
- Koninklijke Nijverdal-Ten Cate NV (1988)  
Jaarverslag 1987, Almelo
- KRL Textielvereniging (1989)  
Jaaroverzicht 1988, Veenendaal
- Palthe NV (1989)  
Jaarverslag 1988, Almelo
- RIVM (1987a)  
Bremmer, H.J., et. al.: Ontwikkelingen in hoeveelheden van enkele afvalstoffen en hun verwerking  
Rapportnr. 73860503, RIVM, Bilthoven
- RIVM (1987b)  
Cornelissen, A.A.J.: Sorteerprouven met huishoudelijk afval, resultaten 1986  
Rapportnr. 73 85 05002, RIVM, Bilthoven
- RIVM (1988a)  
Bremmer, H.J. et al.: Inventarisatie halogeenkoolwaterstoffen in Nederland, afvalstoffen en emissies, verwerkings- en bestrijdingstechnieken  
Rapportnr. 738608002, RIVM, Bilthoven
- RIVM (1988b)  
Janssens, H., A.K.D. Liem en R.C.L. Wegman: Polychloorbifenylen, chloorfenolen en hexachloorbenzeen in huishoudelijk afval  
Rapportnr. 738473002, RIVM, Bilthoven
- Starkenburg, W. van, en A.B. van Luin (1985)  
Anorganische en organische microverontreinigingen in industrieel afvalwater  
DBW/RIZA. Notanr. 8611
- Textielgroep Twenthe NV (1989)  
Jaarverslag 1988, Almelo
- VROM (1987)  
Informatiebundel textielveredeling, Den Haag  
Ministerie van VROM
- VROM (1988)  
Notitie inzake preventie en hergebruik van afvalstoffen  
Staatsuitgeverij, Den Haag

**8.7. REFERENTIES HOOFDSTUK 7**

- Meent, D. van de, J.H. Canton, C.A.M. van Gestel en W. Slooff (1989)  
Afleiding van streefwaarden water, sediment en grond  
RIVM rapport nr. 718922001, concept 9 november 1989
- VROM (1989)  
Omgaan met risico's, de risicobenadering in het milieubeleid  
VROM, 18 april 1989

BIJLAGE 1: Definities inzake effectgerichte normstelling

<u>Term</u>	<u>Definitie</u>
Milieukwaliteitseis "Environmental standard"	Algemene regel die aangeeft in welke toestand het milieu, gespecificeerd naar ruimte en tijd, dienst te verkeren. Afhankelijk van de mate van verbindendheid kunnen worden onderscheiden.
Grenswaarde ("tolerable level")	Een kwaliteitsniveau dat tenminste moet worden bereikt of gehandhaafd en door de overheden die het aangaat in acht moet worden genomen. Overschrijding is derhalve niet toegestaan, behoudens in geval van overmacht of indien strikte toepassing een optimaal integraal milieurendement in de weg staat (risico's ontoelaatbaar).
Richtwaarde ("acceptable level")	Een kwaliteitsniveau dat nu of na bepaalde tijd al of niet in bepaalde gebieden aanwezig zou moeten zijn. Deze eis biedt de mogelijkheid om aan relatief schone gebieden een verdergaande bescherming te bieden of om overheidsorganen te stimuleren tot verdergaande emissiebeperking (risico's aanvaardbaar).
Streefwaarde ("desirable level")	Een kwaliteitsniveau waarbij geen als nadelig te waarden effecten van milieubelasting te verwachten zijn voor mensen, dieren, planten en goederen. Dit niveau is de uiteindelijk beoogde kwaliteit (risico's verwaarloosbaar).
Advieswaarde ("recommendation")	Advies voor een streefwaarde of andere milieu-kwaliteitseis, gebaseerd op uitsluitend wetenschappelijke gegevens.
<u>Specifieke termen m.b.t. de bodem:</u>	
Referentiewaarde ("reference-value")	Een kwaliteitsniveau dat de grens aangeeft tussen een als multifunctioneel en een als niet-multifunctioneel beschouwde bodem aangeeft.
A, B, C-waarden ("A, B, C-criteria")	Kwaliteitsniveaus welke in het beoordelingskader van de bodemsanering worden gehanteerd voor resp. referentiewaarde (A) (vgl. achtergrondconcentratie), toetsingswaarde t.b.v. nader onderzoek (B) en toetsingswaarde t.b.v. saneringsonderzoek (C).

Signaalwaarde	Indicatief niveau in de bodem, waarboven problemen in de landbouw verwacht kunnen worden en dient als signaal voor het doen van (verder) onderzoek naar de betekenis van de verontreiniging voor de landbouw.
Actiegrenswaarde	Niveau in het landbouw-produkt zelf, lager dan de ontwerpnorm, dat aanleiding geeft tot vervolgonderzoek teneinde deze belasting via aanpak van de bron weg te nemen.

Specifieke termen m.b.t. oppervlaktewater

Basiskwaliteit ("basic quality")	Een minimum kwaliteitsniveau waaraan zoet Nederlands oppervlaktewater moet voldoen t.b.v. een algemeen ecologisch draagvlak, bestaande uit 35 normen. (Daarnaast zijn normen voorgeschreven voor specifieke gebruiksfuncties zoals drinkwaterbereiding, zwemwater en viswater).
-------------------------------------	--

Specifieke termen m.b.t. lucht

Depositiedoelstelling	Hoeveelheid van eens tof of stofgroep, die uit de atmosfeer per gebied per tijdseenheid maximaal mag deponeren.
MAC-waarde ("TLV")	Maximaal aanvaardbare concentratie op de werkplek van een gas, damp, nevel of van stof, die bij herhaalde expositie ook gedurende een langere tot zelfs een arbeidsleven omvattende periode, in het algemeen de gezondheid van zowel de werknemers als ook hun nageslacht niet benadeelt.

BIJLAGE 2:

## De toxicologische benadering

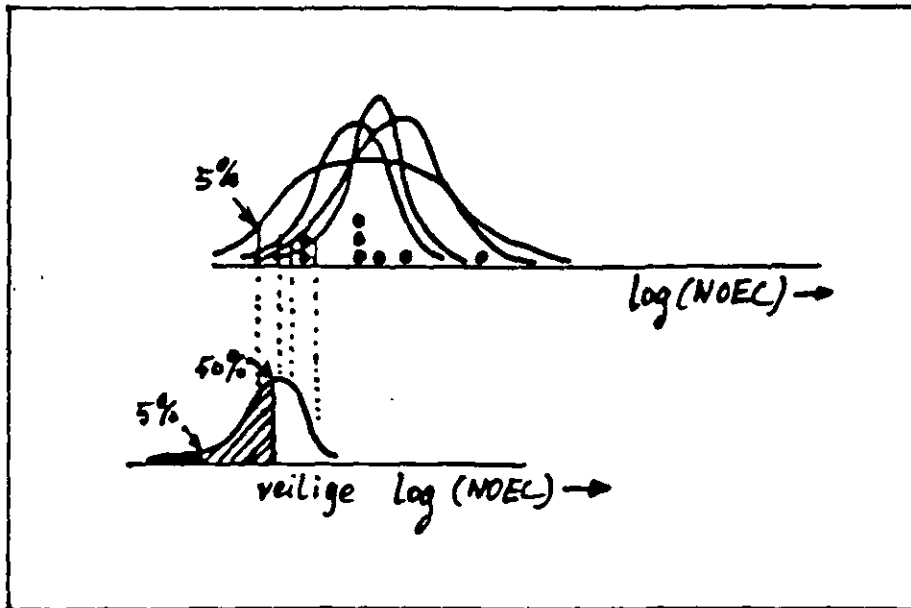
Door de Gezondheidsraad is de methode van Van Straalen en Denneman (1989) aangewezen om op basis van experimentele single-species gegevens een concentratie af te leiden, waarbij nog aan het omschreven beschermingsniveau wordt voldaan. Toch zijn er een aantal kanttekeningen te plaatsen met betrekking tot de uitgangspunten van deze methode, welke hebben geleid tot een tweetal modificaties van de methode. Daarnaast wordt afgeweken van het advies van de Gezondheidsraad indien zeer weinig informatie inzake de ecotoxiciteit voorhanden is.

*Modificatie 1*

In de door Van Straalen en Denneman (1989) gevolgde extrapolatiemethodiek wordt het als veilig aan te merken niveau gedefinieerd als die concentratie, waarbij een random getrokken soort of groep van soorten in 95% van de gevallen een hogere NOEC heeft. In dit rapport wordt dezelfde definitie aangehouden, maar wordt een andere statistische uitwerking gehanteerd om dergelijke concentratieniveaus te schatten. Van Straalen en Denneman (1989) berekenen afhankelijk van de gekozen betrouwbaarheid een getal, dat bedoeld is als een ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval voor het 95% beschermingsniveau. In computersimulaties zijn echter belangrijke afwijkingen gevonden van de gepostuleerde betrouwbaarheid, met name als wordt uitgegaan van weinig NOEC-waarden (Slob, 1989). In dit rapport worden concentratiegrenzen berekend, die met een aangegeven waarschijnlijkheid het gezochte veiligheidsniveau omvatten. Deze uitwerking is gebaseerd op Baysiaanse statistiek met gebruikmaking van zgn. "non-informative priors" (Box en Tio, 1973) voor de parameters van de verdeling van NOEC-gegevens over de soorten en binnen de soort.

Kortweg komt deze methode hierop neer: er wordt vanuit gegaan dat de beschikbare verzameling toxiciteitsgegevens beschreven kan worden met een (oneindig) aantal logistische curven (ook wel parameters genoemd), die het best passen bij de spreiding in de toxiciteitsgegevens. Voor elk van deze curven kan een 95% beschermingsniveau worden bepaald; dit is aangegeven met 5% in de bovenste helft van figuur 1. En hieruit kan een gemiddelde waarde worden berekend, met bijbehorend betrouwbaarheidsinterval. In de onderste helft van figuur 1 is dit gemiddelde 95% beschermingsniveau aangeduid met 50%, en de ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval met 5%.

Een eerste voordeel van deze benadering is dat een volledige karakterisering van de onzekerheid in de voorspelling van de operationeel gedefinieerde veilige concentratie wordt verkregen, gegeven een beperkt aantal toxiciteitsgegevens. Een tweede voordeel is dat met deze methode aansluiting met ecologische modellen conceptueel eenvoudiger is. Opgemerkt wordt dat in tegenstelling tot de oorspronkelijke methode van Van Straalen en Denneman (1989) meer dan 3 invoergegevens noodzakelijk zijn (dit sluit overigens goed aan bij het in voorbereiding zijnde advies van Okkerman et al., 1989, waarin gepleit wordt voor meerdere invoergegevens ter verkrijging van een betere schatting van een "veilige" waarde). Voorgesteld wordt de 50%-waarde (de meest waarschijnlijke waarde, waarbij random getrokken soorten in 95% van de gevallen een hogere NOEC hebben) als maximaal toelaabaar risiconiveau te beschouwen, en de verhouding tussen de 50%-waarde en de 5%-waarde (die waarde, waarbij het voor 95% zeker is dat random getrokken soorten in 95% van de gevallen een hogere NOEC-waarde hebben) als een maatstaf voor de nauwkeurigheid van de schatting van dit risiconiveau.



Figuur 1: A posteriori verdeling van als "veilig" gedefinieerde NOEC-waarden bij onzekerheid in de parameters die het best bij de gegevens passen. Aangegeven zijn de 5% en 50% percentielen (voor toelichting zie tekst).

Opgemerkt moet worden dat bij de beoordeling van de toxiciteitsgegevens die NOECs die gegeven zijn als "<" in principe gehalveerd zijn ter bepaling van de in te voeren NOEC-waarden.

#### Modificatie 2

Een andere wijziging betreft de invoergegevens. In de methode van Van Straalen en Denneman (1989) worden alle betrouwbare NOEC-waarden verkregen uit single-species toetsen ingevoerd. De invoergegevens zouden in principe een aselechte steekproef moeten behelzen van soorten binnen een ecosysteem. In de praktijk wordt dit uitgangspunt geweld aangedaan; immers de beschikbare gegevens bepalen de opbouw van de "steekproef". Aangenomen wordt dat de variabiliteit in gevoeligheid voor chemische stoffen binnen een taxonomische groep kleiner is dan tussen verschillende taxonomische groepen. Deze aanname berust op het gegeven dat de toxiciteit van een stof afhankelijk is van de structuur, levenswijze, chemokinetiek en andere karakteristieken, terwijl deze vaak kenmerkend zijn voor bepaalde taxonomische groepen. Deze aanname wordt ondersteund door verschillende waarnemingen:

- Canton en Adema (1978) vonden nauwelijks een verschil in gevoeligheid tussen 3 verschillende *Daphnia* species voor een aantal stoffen, hetgeen indiceert dat soorten met eenzelfde bouwplan, levenswijze en chemokinetiek vergelijkbaar reageren,
- Jop et al. (1986) vergeleek de gevoeligheid van 2 kreeftachtigen (*Daphnia* en een garnaal) met 4 vissoorten voor chroom; *Daphnia* bleek

het gevoeligst. De garnaal was een factor 15 minder gevoelig, de vissen gemiddeld een faktor 200 minder gevoelig, waarbij de spreiding in gevoeligheid tussen de vissen varieerde van 1,3 tot 6,5).

- LeBlanc (1984) vond voor pesticiden geen correlatie ( $r=0,02$ ) tussen de gevoeligheid van vissen en watervlooiën; voor metalen werd dit wel waargenomen ( $r=0,79-0,95$ ), maar het verschil in toxiciteit bedroeg meer dan een factor 10.
- Slooff et al. (1986b) vergeleken de gevoeligheid van 35 verschillende soorten behorende tot 11 taxonomische klassen voor 15 stoffen. Ook hier bleken de correlatiecoëfficiënten binnen een klasse beter te zijn dan tussen verschillende taxonomische klassen, zij het dat de verschillen klein waren. Nadere beschouwing van eerder onderzoek (Slooff et al., 1983) geeft echter aan dat, afhankelijk van de aard van de stof, de verschillen tussen niet verwante soorten aanzienlijk groter zijn dan die tussen verwante soorten.

Op basis van het voorgaande kan door toepassing van alle beschikbare toxiciteitsgegevens een bias ontstaan: door oververtegenwoordiging van een soort of groep van soorten (bijv. vissen) in de beschikbare set van data kan een scheef beeld worden verkregen (indiceert alleen een beschermingsniveau voor vissen). Om hier enigszins aan tegemoet te komen is 1 NOEC-waarde gekozen of afgeleid per taxonomische groep (met het nadeel dat het aantal invoergegevens wordt gereduceerd en daarmee het verlies aan informatie alsook de statistische onzekerheid toeneemt). Bij de evaluatie van de betrouwbare NOEC-waarden is hiertoe als volgt te werk gegaan:

- indien er verschillende studies zijn verricht met eenzelfde soort met verschillende toxicologische parameters, is uitgegaan van de laagste relevante (zie boven) NOEC-waarde,
- indien er verschillende studies zijn verricht met eenzelfde soort met eenzelfde toxicologische parameter is uitgegaan van een geometrisch gemiddelde NOEC-waarde voor deze soort,
- indien er verschillende studies zijn verricht met verschillende soorten van een genus (bijv. *Daphnia magna* en *Daphnia pulex*), is uitgegaan van een geometrisch gemiddelde NOEC-waarde voor dit genus (bijv. NOEC voor *Daphnia*),
- Per taxonomische klasse (groepen van genera, bijv. Kreeftachtigen: *Daphnia*/*Asellus*/*Gammarus*) is vervolgens uitgegaan van de laagste NOEC-waarde. Deze waarden vormen de invoergegevens voor de berekeningen. Hiermee wijzigt (t.o.v. de Gezondheidsraad) enigszins de definitie van het maximaal toelaatbaar risiconiveau: die concentratie, waarbij een random getrokken groep van soorten in 95% van de gevallen een hogere NOEC-waarde heeft.
- Voor het aquatisch milieu zijn voorlopig als taxonomische klassen de volgende groepen gehanteerd: bacteriën, schimmels, groenalgen, blauwalgen, diatomeeën (Streble en Krauter, 1988), protozoën, waterplanten, holtedieren, wormen, weekdieren, kreeftachtigen, insecten, vissen en amfibieën.
- Indien de NOEC-waarde voor een taxonomische klasse beduidend hoger is dan die van de andere klassen (in geval van bestrijdingsmiddelen kan dit non-target organismen betreffen), is deze waarde niet in de berekeningen meegenomen. Immers, de risicogrens wordt mede bepaald



door de variabiliteit in de gevoeligheid van de klassen; een extreem ongevoelige klasse zou dan onterecht het maximaal toelaatbaar risiconiveau verlagen. In deze gevallen is het plausibel om de NOEC-waarden voor de doelorganismen en gevoelige niet-doelorganismen op soortsniveau in te voeren, daar de gevoeligheid van deze soorten een eigen verdeling volgt. Deze procedure is gevolgd indien de verhouding tussen de 50%-waarde en de 5%-waarde van de waarschijnlijkheidsverdeling van de geschatte risicogrens een factor 500 of meer bedroeg.

#### *EPA-methode*

In dit rapport is getracht te allen tijde een (indicatief) waardeoordeel te vellen over de ecotoxicologische eigenschappen van een stof, ook al is er uitsluitend 1 acuut toxiciteitsgegeven of een op basis van QSAR afgeleide waarde voorhanden (dit in tegenstelling tot het advies van de Gezondheidsraad). Vooralsnog (zie Okkerman et al., 1989) wordt de gemodificeerde Van Straalen methode toegepast indien er minimaal 4 NOEC-waarden zijn, verkregen uit chronisch toxiciteitsonderzoek. Indien er slechts 3 waarden zijn, of uitsluitend acute toxiciteitsgegevens of een QSAR, wordt in principe de methode beschreven door de EPA (1984) gehanteerd. In deze methode wordt uitgegaan van een constant en gelijk verschil tussen acute en chronische toxiciteit, en tussen de gevoeligheid van soorten en ecosystemen voor alle chemische stoffen:

voor iedere stap wordt een factor 10 gehanteerd. Het voordeel van deze methode boven die van Slooff et al. (1986a) is dat de methode iedere vorm van wetenschappelijke onderbouwing ontbeert en derhalve de uitkomst eenduidig indicatief is. In tabel 1 is een overzicht gegeven van de te gebruiken extrapolatiefactoren.

Hierbij zijn ten opzichte van de EPA-methode (1984) de volgende wijzigingen aangebracht:

- een factor 100 is toegepast op de laagste L(E)C50 voor minimaal algen, kreeftachtigen en vissen, in plaats van de laagste van 5 L(E)C50-waarden voor kreeftachtigen en vissen. Redenen hiervoor zijn:
  - (a) algen worden als primaire producenten essentieel geacht,
  - (b) 5 L(E)C50 waarden zijn niet altijd voorhanden.

Tabel 1. Extrapolatiefactoren (gewijzigd naar EPA, 1984) voor het vaststellen van maximaal toelaatbare risiconiveau's indien er onvoldoende gegevens zijn om de gewijzigde Gezondheidsraadprocedure te kunnen toepassen.

Vereiste informatie	Extrapolatie factor
Een acute L(E)C50 of QSAR	1000
Laagste van L(E)C50s voor minimaal algen/kreeftachtigen/vissen	100
Laagste NOEC-waarde van de meest gevoelige soort	10

- de (laagste) NOEC-waarde hoeft niet afhankelijk te zijn van de genoemde L(E)C50-waarden, in tegenstelling tot de EPA-methode, waarin de NOEC-bepaling vooraf gegaan dient te zijn door acute toxiciteitstoetsen, waarbij in principe de meest gevoelige soort is gebruikt in de chronische toets.
- indien zowel acute als chronische toxiciteitsgegevens voorhanden zijn wordt, na toepassing van de extrapolatiefactoren, uitgegaan van de laagst verkregen waarde.
- de verkregen waarden worden beschouwd als indicatieve cq. voorlopige maximaal toelaatbare risiconiveau's, in tegenstelling tot de EPA, die deze waarden beschouwt als de concentraties, waarbij populaties onder veldomstandigheden nog nadelig beïnvloed kunnen worden (zg. concern levels).