

RIWA

Juli 1998

Biociden



C.P. Groshart
F. Balk

STOFFSTUDIES

Juli 1998

Biociden

Opdrachtgever

Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven RIWA

Eindredactie

RIWA-Projectgroep Stofstudies

Auteurs

drs. C.P. Groshart (BKH)

ir. F. Balk (BKH / sinds 1-3-1998 Haskoning)



INHOUD

Blz.

	SAMENVATTING EN CONCLUSIES	III
1	INLEIDING	1
2	SELECTIE VAN BIOCIDEN	3
3	INVENTARISATIE EN EVALUATIE VAN GEGEVENS VOOR GIDSSTOFFEN	5
3.1	Houtverduurzaming	5
3.1.1	Inleiding	5
3.1.2	Bronnen, gebruik en emissies	6
3.1.3	Meet- en analysemethoden	9
3.1.4	Concentraties in het milieu	12
3.1.5	Gedrag stoffen in het milieu	13
3.1.6	Toxiciteit	15
3.1.7	Milieuhygiënische evaluatie	18
3.1.8	Gedrag tijdens een eenvoudige zuivering	20
3.1.9	Saneringsmaatregelen	20
3.1.10	Conclusies	20
3.1.11	Beleid	21
3.2	Koelwater	22
3.2.1	Inleiding	22
3.2.2	Bronnen en gebruik	23
3.2.3	Emissies	24
3.2.4	Meet- en analysemethoden	25
3.2.5	Concentraties in het milieu	26
3.2.6	Gedrag biociden in het aquatisch milieu	26
3.2.7	Toxiciteit	28
3.2.8	Milieuhygiënische evaluatie	32
3.2.9	Gedrag tijdens een eenvoudige zuivering	36
3.2.10	Saneringsmaatregelen	36
3.2.11	Conclusies	37
3.2.12	Beleid	38
3.3	Antifouling - aangroeiwerende verven	38
3.3.1	Inleiding	38
3.3.2	Bronnen, gebruik en emissies	38
3.3.3	Meet- en analysemethoden	40
3.3.4	Concentraties in het milieu	41
3.3.5	Gedrag in milieu	41
3.3.6	Toxiciteit	42
3.3.7	Milieuhygiënische evaluatie	43
3.3.8	Gedrag tijdens een eenvoudige zuivering	45
3.3.9	Conclusie	45
3.3.10	Saneringsmaatregelen	45
3.3.11	Beleid	46
4	LITERATUUR	47

BIJLAGEN

- 1 Selectie van stoffen
- 2 Geselecteerde stoffen
- 3 Toxiciteitsgegevens
- 4 Afbreekbaarheid
- 5 Fysisch/chemische gegevens
- 6 Doseringen
- 7 Classificatie toxiciteit
- 8 Uitloging uit verduurzaamd hout

SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De groep "Biociden" vormt een onderdeel van de reeks stofgroepen waarvoor de RIWA in het kader van het project "Stofstudies" overzichtsdocumenten laat opstellen. De nadruk in dit document ligt op de vraag of het gebruik van bepaalde biociden in strijd is met c.q. problemen oplevert bij het gebruik van het oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater.

Hierbij zijn twee criteria gehanteerd:

- een situatie waarbij conventionele technieken voor drinkwaterbereiding ontoereikend zijn, is ongewenst;
- een situatie waarbij de goede gezondheid van het ecosysteem aangetast wordt zal in algemene zin de geschiktheid van oppervlaktewater als bron voor de drinkwaterbereiding nadelig beïnvloeden.

Uit de grote groep "Biociden" (niet-landbouwbestrijdingsmiddelen) zijn drie belangrijke toepassingen gekozen die vanuit de optiek van de drinkwaterbereiding van belang lijken te zijn: houtverduurzamingsmiddelen, koelwaterbiociden en aangroeiwerende verven (antifouling). Het gaat bij deze drie toepassingen om een zeer grote en diverse groep van stoffen, variërend van eenvoudige anorganische verbindingen tot complexere organische moleculen. Uit het grote aantal bekende biociden is eerst een selectie gemaakt op grond van de wettelijke toelating voor deze drie toepassingen. Stoffen die daarnaast vooral in de land- en tuinbouw worden gebruikt zijn uitgesloten. Vanuit een praktische benadering is het aantal stoffen verder gereduceerd door ook de goed afbreekbare stoffen uit te sluiten: deze zullen immers na een kort verblijf in het oppervlaktewater verdwijnen. Voor de resterende stoffen zijn de volgende onderwerpen beschreven: het verbruik en de emissie naar het oppervlaktewater, meetmethoden en concentraties in oppervlaktewater voor zover beschikbaar, de toxiciteit, een milieuhygiënische evaluatie op grond van concentraties in het oppervlaktewater en toxiciteit, het gedrag in een eenvoudige zuivering en de beleidsplannen voor deze drie toepassingen.

Houtverduurzamingsmiddelen

Er zijn 22 stoffen geselecteerd. De emissie van arseen naar oppervlaktewater vanuit het gebruik als houtconserveringsmiddel is aanzienlijk. Daardoor kunnen lokale en tijdelijke overschrijdingen van de ecotoxicologische normen optreden. Arseen wordt bij de drinkwaterbereiding in voldoende mate verwijderd. Het arseenhoudende slib (tot 150 mg/kg d.s. As) vormt een afvalstof die vanwege de uitloogbaarheid gecontroleerd gestort moet worden. Hoewel plannen voor nuttig gebruik van het ijzer- en mangaanhoudende slib, als grondstof voor bakstenen, een gunstig perspectief bieden, blijft uitloging van arseen mogelijk en is aanvullend beleid voor terugdringen van de arseen-emissie gewenst.

Voor chroom en koper geldt dat de emissies vanuit houtverduurzaming lokaal en tijdelijk tot overschrijding van de ecotoxicologische normen kunnen leiden. Ook koper en chroom worden in voldoende mate verwijderd bij de drinkwaterbereiding en leiden tot een verhoogd gehalte in het drinkwaterbereidingsslib (circa 60 mg/kg d.s. Cr en 90 mg/kg d.s. Cu).

Het terugdringen van de totale belasting van het milieu met chroom en koper is om ecologische redenen gewenst en een beleidsstandpunt zware metalen is binnenkort te verwachten. De bijdrage vanuit houtverduurzaming is echter relatief gering.

De emissies van boor en fluor vanuit de houtverduurzaming zijn niet bekend. Boor wordt waarschijnlijk niet bij de drinkwaterbereiding verwijderd, terwijl fluorzouten juist wel verwijderd worden. Gezien de relatief geringe toxiciteit en de relatief grote bijdrage vanuit andere bronnen lijkt specifiek beleid voor het gebruik in houtverduurzamings-middelen niet urgent.

De emissie van diverse organische (-azool) verbindingen en van quaternaire ammonium-verbindingen is niet gekwantificeerd. Een eenvoudige risico-analyse kan dan ook niet worden gemaakt. Naar verwachting is de uitloging gering en de verwijdering door hechting aan slib goed, zodat er geen negatief effect te verwachten is voor de drinkwaterkwaliteit.

Het gebruik van PAK-houdende creosootolie en teer wordt op termijn niet meer in Nederland toegelaten. PAK vormen overigens bij de thans gangbare gehalten in het op-pervlaktewater geen direct gevaar voor de drinkwaterbereiding omdat deze stoffen door hechting aan slib vergaand verwijderd worden dan wel biologisch worden afgebroken. De ophoping van PAK vanuit een groot aantal diffuse bronnen geeft echter wel een probleem voor de waterbodempkwaliteit.

Er is al veel beleid ontwikkeld voor houtverduurzaming. Dit is tot nu toe voornamelijk gericht geweest op toepassing van houtverduurzamingsmiddelen bij de bedrijven. De emissies zijn hier verregaand teruggedrongen. Vooral voor PAK (creosootolie) is veel beleid ontwikkeld. Dit is echter nog steeds niet geheel verboden. Deze stof is in deze studie niet geselecteerd vanwege het op handen zijnde gebruiksverbod. Ook de CCA (chroom, koper, arseen)-zouten hebben beleidsaandacht gekregen. Het gebruik van deze zouten is nu beperkt tot het meest milieuvriendelijke type (C) met de laagste uitloging. Voor arseen wordt landelijk geen beleid meer gevoerd alhoewel lokaal nog norm-overschrijdingen kunnen optreden. Toekomstig beleid is gericht op het verder terugdringen van het gebruik van CCA-zouten en de andere middelen door het zoeken naar alternatieven en certificering van milieuvriendelijker duurzaam gemaakt hout.

Over het algemeen zou de ontwikkeling van milieuvriendelijke alternatieven voor houtverduurzaming sterker bevorderd kunnen worden met name in Europees verband. Methoden die het gebruik van tropisch hardhout terugdringen zoals het PLATO-proces, zijn daarbij extra interessant.

Koelwaterbiociden

Chloorverbindingen worden verreweg het meest gebruikt als antifoulingmiddel. De overige middelen hebben slechts een gering gebruik. Isothiazolines en quats leveren waarschijnlijk geen probleem op voor aquatische organismen in oppervlaktewater. Ze worden naar verwachting verwijderd bij de drinkwaterbereiding en leveren dan ook voor de mens geen gevaar op.

De thans toegepaste chloorverbindingen vormen een verwaarloosbaar risico voor aquatische organismen en de mens. Natriumbromide is qua toxiciteit vergelijkbaar met broomchloordimethylhydantoïne en wordt niet verwijderd met behulp van een zuivering.

Natriumbromide kan een probleem geven bij ozonisatie bij de drinkwaterbereiding in verband met bromaatvorming.

Ook broomchloordimethylhydantoïne wordt waarschijnlijk slecht verwijderd door middel van een zuivering. Beide stoffen vormen naar alle verwachting geen risico voor aquatische organismen of voor de mens, via de consumptie van drinkwater.

De reactieproducten van gehalogeneerde afbraakproducten worden bij een eenvoudige zuivering onvolledig verwijderd. Aangezien zich hieronder ook mutagene en carcinogene producten bevinden moet het risico voor de volksgezondheid nader worden onderzocht. Een studie naar chloorhoudende microverontreinigingen is momenteel in uitvoering door onder andere RIZA en de Universiteit van Amsterdam.

Het gebruik van β -broom- β -nitrostyreen kan mogelijk door zijn afbraakproducten (met name broomnitromethaan) een probleem opleveren voor aquatische organismen in oppervlaktewater en voor de mens via drinkwaterbereiding. Over de verwijdering van dit afbraakproduct in de zuivering is onvoldoende bekend en is nader onderzoek gewenst.

Dibroomnitrilopropionamide kan door middel van zijn metabolieten mogelijk een risico geven voor aquatische organismen en de mens. De stof wordt bovendien slecht verwijderd door middel van een zuivering. Nader onderzoek is gewenst.

Voor dazomet en 5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol is onvoldoende informatie beschikbaar om een inschatting van de risico's voor de mens en aquatische organismen te maken. Dazomet wordt bovendien waarschijnlijk slecht verwijderd met behulp van een zuivering. Voor deze stoffen is nader onderzoek gewenst.

Het beleid ten aanzien van de koelwaterbiociden is nog niet vergevorderd. Er wordt gestreefd naar optimalisatie en terugdringing van het koelwaterbiocidengebruik door overleg tussen bedrijven en overheid en het toepassen van de milieuvriendelijkste aanpassingen/alternatieven.

Antifouling

Voor zeven van de negen geselecteerde stoffen kan worden vastgesteld dat toepassing als antifoulingmiddel waarschijnlijk geen gevaar voor mens en milieu vormt. Van de resterende twee stoffen is onvoldoende bekend. Voor geen van de geselecteerde stoffen zijn concentraties in oppervlaktewater ten gevolge van het gebruik als antifoulingmiddel bekend.

Zink- en de veel gebruikte koperverbindingen zouden lokaal wel een risico voor het aquatische milieu kunnen geven. Deze stoffen worden bij de drinkwaterbereiding voldoende verwijderd. Bitumen levert waarschijnlijk geen gevaar op voor aquatische organismen of de mens en wordt bovendien goed verwijderd door middel van een zuivering.

Over bariummetabooraat en 2-methylthio-4-t-butyl-amino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine zijn te weinig betrouwbare gegevens bekend om de risico's van het gebruik van deze stoffen als antifouling in te schatten. Voor deze stoffen is nader onderzoek gewenst.

In 1994 is het ministerie van VROM gestart met een plan van aanpak voor aangroeiwerende scheepsverven. Dit is de basis geweest voor het beleidsplan "aangroeiwerende scheepsverven". De noodzaak voor beperking van de emissie uit aangroeiwerende scheepsverven wordt algemeen onderschreven. Voor Nederland wordt 100% reductie van emitterende middelen in 2010 nagestreefd. Er is nog geen nieuwe nationale regelgeving. Van het uitvoeringsplan wordt elke 3-4 jaar een rapport uitgebracht. Twee aandachtsvelden zijn: de tributyltinproblematiek en de verontreiniging van binnenwateren met koper. Voor beide aandachtsvelden is een plan van aanpak opgesteld [Tweede Kamer, 1997]:

- 1 Voor tributyltin (TBT) heeft het Marine Environment Protection Committee (VN-IMO-MEPC) een aanbeveling aangenomen om de maximale uitloging voor TBT-verven te limiteren. Dit heeft geleid tot beëindiging van het gebruik van de zogenaamde "free associaton" type verven met een hoge TBT-afgifte. Nu worden voor-namelijk "self-polishing" copolymeren gebruikt met een lagere TBT-afgifte en een langere levensduur.

De Noordzeelanden willen de TBT-emissie nog verder terugdringen en overwegen een verbod van het gebruik van de stof. Sinds 1990 is TBT reeds verboden op schepen kleiner dan 25 meter (EU richtlijn 89/677/EEG). De doelstelling is om over circa 5 jaar te komen tot een internationale beëindiging van het gebruik van TBT. TBT heeft voor kust- en zeescheepvaart prioriteit gekregen boven koper omdat koper in het zeemilieu minder problematisch is en internationaal niet ter discussie staat. Verder zijn nationaal maatregelen genomen bij werven en jachthavens. Voor de lange termijn wordt gewerkt aan een meer structurele oplossing voor de antifouling problematiek.

De doelstelling hiervoor is "het schip als gesloten systeem" te beschouwen en over circa 15 jaar geen middelen of methoden meer toe te passen waaruit bestrijdingsmiddelen vrijkomen. Dit kan bijvoorbeeld door gebruik van non-stick-coating en/of periodiek mechanisch schoonmaken.

Het plan van aanpak voor TBT bestaat uit:

- a optimalisatie van de mogelijkheden ter beperking van de emissie;
 - b ontwikkeling van alternatieven (tin vervangen door koper en organische biociden en schoonmaaktechnieken);
 - c beïnvloeding van internationale kaders.
- 2 Voor koper is beleid gevormd in het kader van het Rijn- en Noordzeeactieplan (RAP/NAP) waarbij de koperemissies met 50% teruggedrongen moeten worden tussen 1985 en 1995. Nationaal worden voornamelijk maatregelen getroffen bij werven en jachthavens.

De doelstelling is de vermindering van de koperbelasting van het oppervlaktewater door aangroeiwerende verven. Hiervoor is afstemming nodig met de aanpak van andere bronnen van koperverontreiniging zoals koperen drinkwaterleidingen. Er is een gefaseerde aanpak waarbij in de eerste fase het probleem in kaart wordt gebracht en alternatieven worden verkend en voorlichting wordt gegeven. Hierna wordt een besluit genomen over voortgaande vermindering van de koperbelasting uit verven en eventueel een verbod op koperhoudende aangroeiwerende verven voor binnenwateren [Tweede Kamer, 1997].

INLEIDING

Voor de RIWA is de beschikbare informatie over biociden die mogelijk van belang zijn voor de kwaliteit van het drinkwater in kaart gebracht. Het betreft een beknopte studie naar bronnen, gebruik, emissies en concentraties, meet- en analysemethoden, naar de toxicologische eigenschappen en naar mogelijke behandeling bij de drinkwaterbereiding van deze stoffen. Er zal in dit rapport verwezen worden naar andere bronnen die uitgebreider op de materie ingaan. Het doel van het onderzoek is voornamelijk het geven van informatie over mogelijk belangrijke stoffen voor de drinkwaterbereiding.

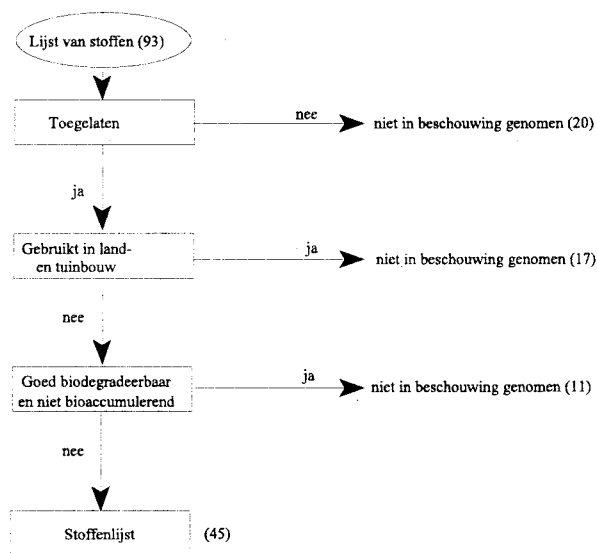
Ter voorbereiding van het beleid van het ministerie van VROM voor niet-landbouw-bestrijdingsmiddelen (hierna te noemen: biociden) is een Meerjarenplan Hygiëne en Materiaalbescherming (MJPB) opgesteld dat echter (nog) niet is aangenomen. Vooruitlopend op de totstandkoming van dit beleid is voor de vijf belangrijkste groepen van biociden een "speerpuntenbrief" verschenen: zwemwaterdesinfectantia, houtverduur-zamingsmiddelen, koelwaterbiociden, methylbromide in de voorraadbescherming en aangroeiwerende scheepsverven. Die groepen vormen dan ook het uitgangspunt voor deze studie.

SELECTIE VAN BIOCIDEN

In overleg met de RIWA zijn er uit de genoemde groepen van het niet-landbouwbestrijdingsmiddelenbeleid drie gekozen. Dit zijn: houtverduurzamings-middelen, koelwaterdesinfectantia en aangroeiwerende scheepsverven (antifouling). Het belang van zwemwaterdesinfectantia, methylbromide en bijvoorbeeld desinfectantia in viskwekerijen werd voor de drinkwaterbereiding niet groot geacht en deze groepen zijn in dit rapport niet in beschouwing genomen.

Allereerst is er een lijst van stoffen opgesteld die (in 1994) waren toegelaten als biocide voor de drie genoemde toepassingen (zie bijlage 1). Hiervoor is gebruik gemaakt van het RIVM-rapport waarin het milieugevaar van niet-landbouwbestrijdingsmiddelen is beoordeeld [Tas et al., 1996], en de informatie van diverse contactpersonen. Hoewel één van de criteria voor het kiezen van voorbeeldstoffen de productie en gebruikshoeveelheid van de stof zou zijn, bleek al snel dat deze informatie niet goed verkrijgbaar is. Derhalve is op een andere manier een selectie van stoffen gemaakt.

Tabel 1 Selectieschema



Uit praktisch oogpunt zijn de volgende keuzes gemaakt. De stoffen op de lijst die niet meer zijn toegelaten in een van de drie toepassingen zijn niet geselecteerd, omdat deze in de toekomst minder belangrijk zijn. Via Internet is het CTB geraadpleegd om vast te stellen of de geselecteerde middelen nog steeds zijn toegelaten voor de genoemde toepassingen. Ook de stoffen die tevens en vooral in de land- en tuinbouw worden gebruikt worden verder buiten beschouwing gelaten omdat daaraan in eerdere activiteiten al aandacht is besteed. Hiervoor zijn onder andere de WSV stofstudies van het RIZA gebruikt [Teunissen-Ordeman & Schrap, 1996].

Vervolgens is geselecteerd op afbreekbaarheid en bioaccumulatie van de stoffen. Stoffen die goed afbreekbaar zijn en niet bioaccumuleren worden bij lozing in het oppervlaktewater snel afgebroken zodat niet te verwachten is dat ze in oppervlaktewater zullen worden aangetroffen en een probleem bij de drinkwaterbereiding zullen vormen. In tabel 1 wordt het resultaat van deze stappen gegeven.

Een indicatie van het bioaccumulerend vermogen van de stof is de neiging van de stof om in vet op te lossen. Een maat hiervoor is log Kow. Voor de voorspelling van de biodegradatie en de log Kow is gebruik gemaakt van het Syracuse programma EPIWIN [Boethling, 1993]. Volgens dit programma zijn methyleenbisthiocyanaat en ethyl-hexanoaat van de houtverduurzamingsmiddelen goed afbreekbaar en hebben een log Kow < 3 (niet bioaccumulerend) zodat deze stoffen geen probleem vormen voor de drinkwaterbereiding. Koper(I)oxide, koper(II)oxide en boorzuur bevatten elementen die achterblijven in het milieu. Van de koelwaterbiociden zijn volgens het Syracuse programma 2-methyl-4-isothiazolin-3-on, glutaaraldehyde, 2,2-dithiobisbenzamide, methyleenbisthiocyanaat, isopropanol en natriumdichloorisocyanuraat goed afbreekbaar en hebben een log Kow < 3. Natriumhydroxide en waterstofperoxide zijn instabiele stoffen die snel uiteenvallen. Van de antifoulingmiddelen bevatten koper(I)oxide en zinkoxide zware metalen die achterblijven in het milieu. De schattingen voor de biodegradatie- en logKow zijn te vinden in bijlage 4 en 5.

In de tabellen in bijlage 1 is aangegeven waarom sommige stoffen niet geselecteerd zijn. De stoffen die op deze manier over zijn gebleven zijn opgenomen in bijlage 2. Hierbij zijn chemisch verwante stoffen in groepen ingedeeld. Voor deze groepen is een studie naar toepassing, emissies en concentraties, meet- en analysemethoden, toxicologische eigenschappen en de mogelijke behandeling bij de drinkwaterbereiding uitgevoerd. Eveneens is gekeken naar het gedrag van deze groepen van stoffen in het milieu en in een eenvoudige zuivering (beluchtingstank zonder voorbezinking; oxidatiesloot).

3 INVENTARISATIE EN EVALUATIE VAN GEGEVENS VOOR GESELECTEERDE STOFFEN

3.1 Houtverduurzaming

3.1.1 Inleiding

Houtverduurzamingsmiddelen zijn chemische producten die gemakkelijk in hout moeten kunnen doordringen, om daarna langdurig bescherming te kunnen geven tegen schimmels, insecten en bacteriën. Houtimpregneermiddelen kunnen op verschillende manieren worden ingedeeld. Een veel gebruikte indeling naar fysische en chemische eigenschappen is:

- 1 wateroplosbare middelen (zouten en oxiden);
- 2 middelen opgelost in organische vloeistoffen;
- 3 middelen behorende tot de teeroliegroep.

Het hout kan voor gebruik worden behandeld door middel van impregnatie (vacuüm en druk; vacuümmethode) of drenken/dompelen evt. gevolgd door diffusie, of curatief door middel van kwasten, spuiten, vernevelen en strijken [Tas e.a., 1996; Jonge 1991]. Dompelen beschermt hout voor een kortere periode dan echt verduurzamen. Dompelen gevolgd door diffusie kan wel een gelijkwaardig resultaat met echt verduurzamen geven. Er zijn in Nederland 36 bedrijven die hout onder vacuüm druk verduurzamen en 50 bedrijven die dit doen door middel van dompelen [Tweede Kamer, 1997].

De eerste groep houtverduurzamingsmiddelen wordt voornamelijk gebruikt bij het preventief behandelen van hout. Fixeren is het langs fysische of chemische weg binden van de werkzame stof aan de houtvezel zodanig dat geen uitspoeling door water meer plaats vindt. Er zijn sterk, matig en niet of moeilijk fixerende middelen.

De sterk fixerende mengsels zijn mengzouten van koper-chroom en koper-chroom-arseen-producten (de zogenaamde wolmanzouten) en middelen op basis van alkyldimethylbenzylammoniumchloride. Deze mengsels worden vaak met behulp van de vacuüm/drukmethode in het hout gebracht. De mengzouten bestaan meestal uit combinaties van koper, chroom en arseen of alleen uit koper- en chroomverbindingen. Soms worden ze ook gecombineerd met andere werkzame stoffen zoals borium- en fluorverbindingen. De chroomverbindingen dienen in hoofdzaak om de koper- en arseenzouten te fixeren. De koperverbindingen vervullen voornamelijk een schimmelwerende rol, terwijl de arseenverbindingen vooral een insecticide werking hebben [Anon, 1985a]. In 1991 is de toelating van wolmanzouten beperkt tot het type wolmanzout met de minste uitloging [Tweede Kamer, 1997].

In matig fixerende zoutmengsels worden borium, fluor, dinitrofenol, chroom en arseen verwerkt. Boor en fluor spoelen vrijwel altijd in zekere mate uit. Naast fluor-chroom-arseen, fluor-chroom-boor, koper-chroom-boor, fluor-chroom en koper-chroom-fluor behoren azaconazool en propiconazool tot deze groep.

Tot de niet of moeilijk fixerende middelen behoren middelen met als werkzame stof boor of fluor en eenvoudige metaalzouten als kwikchloride, zinkchloride, kopersulfaat en mengsels van bifluoriden, silicofluoriden, borax en boorzuur. De eerste drie worden tegenwoordig nauwelijks meer gebruikt omdat ze onder natte condities kunnen uitlogen.

De zoutmengsels worden op het hout gebracht door drenken, dompelen, bespuiten en bestrijken. Wanneer verduurzaamd hout voortdurend in contact wordt gebracht met grond en/of water bestaat de kans dat een deel van het middel uitspoelt. Slecht fixerende middelen moeten voor deze toepassingen niet gebruikt worden [Jonge, 1991].

De tweede groep houtverduurzamingsmiddelen is opgelost in een organisch oplosmiddel. Het betreft de houtverduurzamingsmiddelen pentachloorfenol, chloornaftaleen, linaan en organometaalverbindingen van koper, zink, tin en kwik: bijvoorbeeld kopernaftenaat. Kopernaftenaat is een preventief houtverduurzamingsmiddel tegen aantasting door schimmels. De werking berust zowel op de giftigheid van de naftenezuren als koper voor schimmels [Anon, 1985a]. Tot deze groep behoren de werkzame stoffen azaconazool, tributyltinfosfaat, TBTO, kopernaftenaat en zinknaftenaat. Deze middelen worden alle toegepast om aantasting door schimmels tegen te gaan. Daarnaast worden de insecticiden cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin en permethrin, opgelost in dunne olie-achtige producten, gebruikt als houtverduurzamingsmiddel.

De derde groep houtverduurzamingsmiddelen bevatten creosootolie en carbolineum (steenkoolteerdestillaat), die behoren tot de teeroliegroep. Het voornemen om deze stoffen met ingang van 1 juli 1997 te verbieden omdat er veel schadelijke PAK's uit emitteren is circa 3 jaar uitgesteld omdat volgens de in de Europese Unie vastgestelde notificatieprocedure voor nieuwe regelgeving nationale maatregelen pas effectief kunnen worden nadat de notificatieprocedure is afgerond [Knippenberg en Wermeskerken, 1986; Jonge, 1991; Meijer, 1997; Tweede Kamer, 1997]. Omdat deze stoffen verboden worden zijn ze verder niet in beschouwing genomen. Er is nog wel steeds veel gecreosoteerd hout aanwezig (3.613.750 m³ in 1992) dat kan uitloggen [Tweede Kamer, 1997].

In tabel 2.1 in bijlage 2 zijn de stoffen weergegeven die verder in beschouwing worden genomen.

3.1.2 Bronnen, gebruik en emissies

Van houtverduurzamingsmiddelen werd creosoot in 1992 het meest gebruikt (83%), daarna metaal-zouten (10%) en de rest is 7%. Uit recentere cijfers blijkt dat het gebruik van zouten toeneemt terwijl het gebruik van creosoot afneemt [Tas et al., 1996]. In tabel 2 wordt een overzicht gegeven van het gebruik en de emissies van houtverduurzamingsmiddelen.

Er zijn drie stadia waarin houtverduurzamingsmiddelen het milieu kunnen bereiken:

- houtbehandelingsfase: impregneren, fixeren, etc.;
- houtverwerkings/gebruiksfase;
- afvalfase.

Berbee (1989) gaat uit van een geïmpregneerd houtverbruik van 260.000 m³/jr in Nederland in 1985 (exclusief het verbruik van de NS 35.000 m³/jr). In de waterbouw werd in 1986 15.500 m³ naaldhout gebruikt voor damwanden en 10.000 m³ voor paalrijen en daarnaast 15.000 m³ azobe. Van het naaldhout wordt geschat dat 2.000 m³ onverduurzaamd werd toegepast. Van de rest werd de helft gecreosoteerd en de helft gezouten. Er werd in 1986 per jaar 2.925 m³ gezouten vuren naaldhout verbruikt en 8.825 m³ gezouten grenen naaldhout (75%) [Berbee, 1989].

In 1986 werd in Nederland 120 ton chroom toegepast in impregneerzouten [Slooff et al., 1989]. Volgens Knippenberg en Wermeskerken (1986) werd in 1980 325 ton/jaar gebruikt aan Cu/Cr en Cu/Cr/As zouten. De emissies ten gevolge van impregneren en fixeren zijn te verwaarlozen. Door opslag van hout trad in 1986 een emissie van 0,2 ton/jaar naar water op.

Door uitloging werd jaarlijks 36 kg chroom/jaar geëmitteerd naar het oppervlaktewater. Het meeste chroom blijft in het hout en komt pas in het afvalstadium weer vrij [Slooff et al., 1989b]. De belangrijkste emissiebronnen zijn industrie, kunstmest en verkeer.

Arseen wordt in Nederland voornamelijk toegepast bij houtverduurzaming. Dit gebeurde in 1987 bij circa 35 bedrijven. De emissies tijdens het verduurzamingsproces zijn te verwaarlozen. Ook ten gevolge van opslag is er slechts een geringe emissie. Het geïmpregneerde hout wordt voornamelijk toegepast in de bouw, scheepsbouw, emballage en oeververdediging. Er wordt jaarlijks circa 40-45 ton arseen/jr toegepast in houtverduurzaming wat echter voornamelijk in het produkt blijft en zo via het afvalstadium weer vrij komt [Slooff et al., 1990a]. Slechts een beperkt deel van het geïmpregneerde hout komt in contact met het oppervlaktewater. Volgens Berbee (1989) wordt jaarlijks 949 kg As naar het oppervlaktewater geëmitteerd uit geïmpregneerd hout.

Van kopernaftenaat werd in 1980 40 ton/jr gebruikt in de houtverduurzaming [Knippenberg en Wermeskerken, 1986]. Volgens Berbee (1989) wordt jaarlijks 173 kg Cu naar het oppervlaktewater geëmitteerd uit geïmpregneerd hout.

In vergelijking met emissies uit andere antropogene bronnen is de emissie van koper en chroom uit verduurzaamd hout niet relevant. De arseenemissie ten gevolge van houtverduurzaming bedraagt zo'n 10% van de totale arseenemissie [Berbee, 1989].

Er werd in 1980 8 ton aan boorzuurverbindingen gebruikt in de houtverduurzaming en 4 ton aan Cu/Cr/B zouten [Knippenberg en Wermeskerken, 1986]. Over emissies naar water zijn geen gegevens bekend.

In dat jaar werd 11 ton bifluoride zout gebruikt in de houtverduurzaming [Knippenberg en Wermeskerken, 1986]. Er zijn geen gegevens over emissies naar water ten gevolge van houtverduurzaming.

Zink wordt als houtverduurzamingsmiddel toegepast in zinknaftenaat. Zinksilicofluoride wordt niet genoemd [Cleven et al., 1992]. De totale zinkemissie naar oppervlaktewater is 1965 ton/jaar in 1989 en wordt voornamelijk veroorzaakt door corrosie van verzinkt staal uit bouwstaal en vangrails [Cleven et al., 1992]. De emissie van zink door houtverduurzaming is te verwaarlozen ten opzichte van de totale emissie.

Over gebruik en emissies van organische verbindingen en quats in de houtverduurzaming zijn geen gegevens bekend.

Uitloging (uitlooggetallen)

Cr, Cu en As worden respectievelijk met 0,69; 0,59 en 1,1 kg/m³ opgenomen in het hout. Van deze hoeveelheid loogt er 2,3-2,7%, 2-2,9% en 5,3-14,8% van respectievelijk Cr, Cu en As uit grenen hout en 0,3%, 9,6-11,4% en 2,7-9,5% uit vuren hout. De flux van Cr, Cu en As is na 50 d respectievelijk 0,3 mg/m², 1,1 mg/m² en 4,2 mg/m² voor vuren hout en respectievelijk 0,2 mg/m², 2,5 mg/m² en 14,8 mg/m² voor grenen hout [Berbee, 1989]. Voor de andere stoffen zijn geen uitlooggegevens bekend. In bijlage 8 zijn in 2 figuren de gemodelleerde Cu-, Cr- en As-gehalten in de sloot weergegeven in vuren en grenen hout.

In 1991 is de toelating van wolmanzouten beperkt tot het type (type C) met de minste uitloging. Recent onderzoek naar uitloging van gewolmaniseerd hout tijdens gebruik in de waterbouw heeft plaats gevonden door SHP in 1995. Het is waarschijnlijk dat vooral vlak na plaatsing van het hout in het water de MTR-waarden voor koper en - in mindere mate - voor arseen worden overschreden. Dit onderzoek is echter alleen uitgevoerd op Nederlands hout en niet op geïmporteerd hout. De milieu-belasting van dit geïmporteerde hout is onbekend [Tweede Kamer, 1997].

Tabel 2 Overzicht van gebruik, emissies en concentraties in het milieu van stoffen gebruikt voor houtverduurzaming

Groepen van stoffen	Stoffen	Gebruik voor houtverduurzaming in ton/jr	Emissies naar oppervlaktewater in kg/jr	Concentraties in oppervlaktewater in µg/l
Chroom	ammoniumbichromaat	325 Cu/Cr en Cu/Cr/As (1980) ^e 450 Cu/Cr/As (1993) ^f 671 Cu/Cr (1993) ^g	200 (opslag hout) ^e 36 (uitloging) ^d	67-0 (uitloging 20d-120d) ^d
	kaliumbichromaat			
	natriumbichromaat			
	chromtrioxide			
Boor	boorzuur	8 boorzuurverb. (1980) ^e		
	borax			
	natriumoctaboraate	4 Cu/Cr/B (1980) ^e		
Arseen	arseenpentoxide	40-45 As ^f	949 (uitloging) ^d	185-20 (uitloging 20d-240d) ^d
Koper		290 Cu (1993) ^g		
	kopernaftenaat	40 (1980) ^e	173 (uitloging) ^d	245-0 (uitloging 20d-240d) ^d
	koper(I)oxide			
	koper(II)carbonaat-hydroxide			
	koper(II)oxide			
	kopersulfaat			
Metaalvrij zout		60 (1993) ^g		

v.v. Tabel 2 Overzicht van gebruik, emissies en concentraties in het milieu van stoffen gebruikt voor houtverduurzaming (vervolg)

Groepen van stoffen	Stoffen	Gebruik voor houtverduurzaming in ton/jr	Emissies naar oppervlaktewater in kg/jr	Concentraties in oppervlaktewater in µg/l
Fluoriden	kopersilicofluoride	11 biF-zout (1980) ^c 6 (1993, dompelen) ^e		
	kaliumbifluoride			
	zinksilicofluoride			
	ammoniumbifluoride			
		30 F/B/Cr (1993, dompelen) ^e		
Organische verbindingen	propiconazool			0,004 ^a 6,6 ^b
	tebuconazool			0,002 ^a 0,704 ^b
	azaconazool			11,34 ^b
Quats	didecyldimethylammoniumchloride	34 (1993; quat bouw- en tuinhout, dompelen) ^e 113,5 (1993, quat, antistain) ^e		
Creosootolie		3350 (1993) ^e		

a berekende concentratie in oppervlaktewater door de behandeling drenken/dompelen; [Tas et al., 1996]

b berekende concentratie in oppervlaktewater door de behandeling impregneren; [Tas et al., 1996]

c Informatiebundel houtverduurzaming, [Knippenberg en Wermeskerken, 1986]

d [Baltus en Berbee, 1989]

e Basisdoc Chroom; [Slooff et al., 1989]

f Basisdoc Arseen; [Cleven et al., 1992]

g gebaseerd op importcijfers [Tweede Kamer, 1997]

3.1.3 Meet- en analysemethoden

Arseen

Voor de bepaling van het totaalgehalte arseen in vloeibare monsters is atomaire absorptie spectrometrie (AAS) een veel gebruikte techniek, zowel met de vlam als de grafietoven (NEN 6457) als de hydride generatietechniek (NEN 6432). De detectielimieten zijn respectievelijk 20 µg/l, 1 µg/l en 0,2 µg/l. Met voltametrie kan het totaal arseengehalte bepaald worden na reductie tot As(III) met een detectielimiet van 0,2 µg/l. Met spectrofotometrie kan arseen bepaald worden in oplossingen met een detectiegrens van 0,15 µg absoluut [Slooff et al., 1990a]. Neutron activeringsanalyse is één van de gevoeligere analysemethoden. De detectielimieten liggen rond de 1 ng maar de methode is wel gevoelig voor interferentie van met name natrium. De bepaling van sporenelementen van arseen wordt ook gedaan met puls polarografie, anodische stripping voltametrie, atomaire emissie spectroscopie (AES), X-ray fluorescentie (XRF) en isotoop verdunningsmassa spectrometrie [WHO, 1981].

Voor de bepaling van de specifieke arseenverbindingen zijn de volgende analysemethoden beschikbaar:

- selectieve hydride-generatie met daarna AAS-detectie;
- hydride-generatie gevolgd door selectieve verdamping en AAS-detectie;
- hydride-generatie gevolgd door verdamping en scheiding met GC en detectie met AAS, FID of MS;
- scheiding van de arseenverbindingen met ionenuitwisselings-chromatografie gevolgd door hydride-generatie en AAS-detectie;
- voltammetrische technieken [Slooff et al., 1990a].

De methode met hydride generatie en AAS heeft de voorkeur. Deze methode converteert arseencomponenten naar hun hydrides die vervolgens worden afgebroken in een argon-waterstof vlam. De electrothermische AAS-methode (detectiegrens 1 µg/l) is simpeler toe te passen bij afwezigheid van interferenties. De zilver diethyldithiocarbamate methode waarin arseen wordt gegenereerd door natrium boorhydride in een zure oplossing, is toepasbaar voor bepaling van het totaal gehalte anorganisch arseen in afwezigheid van interferenties en als het monster geen methylarseen verbindingen bevat. De minimum aantoonbare concentratie arseen is 1 µg arseen. De inductie gekoppeld plasma methode (ICP) is nuttig bij concentraties hoger dan 50 µg/l [Eaton et al, 1995].

Boorverbindingen

Residuen van borax kunnen worden bepaald door colorimetrie, titratie en AAS [Worthing, 1987]. Analyses in oppervlaktewater kunnen worden uitgevoerd met behulp van ICP-AES (inductief gekoppeld plasma - atomaire emissie spectrometrie; NEN 6426) met een detectielimiet van 11 µg/l [BKH, 1996]. Volgens Eaton (1995) is de detectielimiet 5 µg/l.

De curcumin methode wordt voor boor toegepast in de range van 0,1 tot 1 mg/l terwijl de carmine methode geschikt is voor de analyse van B in het bereik van 1 tot 10 mg/l. Het bereik van deze methoden kan worden uitgebreid door verdunning of concentratie van het monster. Boor kan ook bepaald worden met de ICP methode. De detectielimiet is dan 0,2 µg B [Eaton et al., 1995].

Chroom

Voor de analyse van de toxische hoeveelheden chroom is een analysemethode op het niveau van 1 µg/l nodig. De gevoeligste analysemethoden zoals NAA (neutron activeringsanalyse) en vlamloze AAS hebben detectielimieten die liggen rond de biologisch actieve concentraties. De detectielimiet voor AAS is 2 µg/l. Met deze methode wordt alle geëxtraheerde chroom gemeten alhoewel zonder oxidatieve voorbehandeling alleen hexavalent chroom geëxtraheerd wordt. De andere methoden die gebruikt kunnen worden om de concentraties in water te meten zijn:

- spectrofotometrie met een detectielimiet van 3 µg/l; nadeel hiervan is dat na chelatie alleen het hexavalente chroom in de oplossing wordt bepaald.
- NAA met een detectielimiet van 10 ng. Hiermee wordt het gehalte totaal chroom bepaald;
- gaschromatografie (electron capture detectie) met een detectielimiet van 0,03 pg;
- chemi-luminescentie met een detectielimiet van 30 ng/l voor trivalent chroom en 300 ng/l voor hexavalent chroom;
- röntgenfluorescentie;

- PIXE (Particle induced X-ray emissions);
- DPP (Differentiële puls polarografie) met een detectielimiet van 2 µg/l [Slooff et al, 1989b; WHO, 1988].

Volgens BKH (1996) is de detectielimiet van de electrothermische GF(Grafietoven)-AAS methode (NEN 6444) 0,15 µg/l.

De colorimetrische methode is nuttig voor het bepalen van hexavalent chroom in oppervlaktewater bestemd voor de drinkwaterwinning. De ion-chromatografische methode is geschikt voor het bepalen van opgelost hexavalent chroom in drinkwater, grondwater en effluenten (detectielimiet 0,3-0,4 µg/l). GF-AAS-methode is geschikt voor het bepalen van lage totaal chroom gehalten (< 50 µg/l) in water en afvalwater. De vlam AAS-methode of ICP-methode wordt gebruikt voor metingen tot het niveau van mg/l [Eaton et al., 1995].

Fluoriden

Onoplosbare fluoriden in water moeten eerst worden ontsloten met behulp van loog gevolgd door stoomdestillatie. Fluoride-ionen kunnen geanalyseerd worden met de fluoride ion-selectieve electrode. Het electrode potentiaal is gerelateerd aan de F-concentratie volgens de wet van Nernst. Met deze electrode kan de totale hoeveelheid vrije en gebonden fluoride opgelost in water bepaald worden. Toevoeging van TISAB reagens verzekert dat de variaties in ionensterkte tussen de verschillende monsters verwaarloosbaar worden, de pH optimaal is en andere metaalionen gemaskeerd worden. Deze methode kan toegepast worden voor alle watermonsters die tenminste 20 µg/l F bevatten [Slooff et al., 1989].

De electrode methode is geschikt voor fluoride concentraties van 0,1 tot meer dan 10 mg/l. Toevoeging van een buffer kan interferentie voorkomen. Dit is van belang bij de SPADNS methode die een analytisch bereik van 0-1,4 mg/l F heeft. De absorptie wordt bepaald met behulp van een filter fotometer of een spectrofotometer [Eaton et al, 1995].

Koper

De totale hoeveelheid koper wordt bepaald door electrolytische of iodometrische methoden. Residuen kunnen worden bepaald door reactie met geconcentreerd zwavelzuur en colorimetrische bepaling van derivaten of door AAS [Worthing, 1987]. Kopernaftenaat wordt geanalyseerd door het electro-lytisch schatten van koper of door iodometrische titratie [Worthing, 1987].

De gebruikelijke analysetechnieken voor koper in oppervlaktewater zijn spectrometrie (ICP-AES, AAS) en heroplossingsvoltammetrie (DPASV). Ook neutron-activerings-analyse (NAA) kan worden gebruikt. De onderste analysegrenzen voor deze technieken liggen in de range van 1-100 ng/g en 0,1-10 µg/l [Slooff et al, 1990b].

De AAS-, ICP- en de neocuproïne methoden (detectielimiet 3 µg Cu tot 6 µg Cu) worden aanbevolen vanwege hun onafhankelijkheid van interferenties. The bathocuproïne methode kan gebruikt worden voor drinkwater (detectielimiet 20 µg/l) [Eaton et al, 1995].

Organische verbindingen

Residue analyse van propiconazool vindt plaats door GLC met FID [Worthing, 1987].

Quats

Voor quats is er in Duitsland een standaard methode voor de analyse van kationische oppervlakte-actieve stoffen in water (Stockhausen-Norm; STN 6.037/92; GWF Wasser/Abwasser 111, 1970, S.282). Na de vorming van een ionenpaar van de kationische oppervlakte-actieve stof met disulfideblauw wordt het complex uitgeschuimd, geëxtraheerd en vervolgens wordt een colorimetrische bepalingmethode gebruikt. Deze methode is echter niet specifiek en maakt geen onderscheid tussen de verschillende soorten kationische oppervlakte-actieve stoffen. Een scheidingstechniek is nodig als een specifieke kationische oppervlakte-actieve stof moet worden bepaald. HPLC (High performance liquid chromatography) kan hiervoor gebruikt worden. Veel quaternaire ammoniumverbindingen zijn niet-UV adsorberende stoffen zodat een directe foto-metrische methode ongeschikt is. Bij ionenpaar HPLC kan dit worden vermeden door het gebruik van een lichtabsorberend of fluorescerend anion.

Een andere techniek is de toepassing van een geleidsbaarheidmeting gebaseerd op de ionogene eigenschappen van de oppervlakte-actieve stof. Hiermee kunnen detectielimieten van 0,2 µg/l gehaald worden [Nitschke et al, 1992]. Een andere analyse methode maakt gebruik van een HPLC met een conductieve detector waardoor scheiding en kwantificering van de lange alkylketen van de quaternaire ammoniumverbinding tot het niveau van µg/l mogelijk is. Dit is ook toepasbaar voor niet-UV absorberende quaternaire ammoniumverbindingen met lange alkylketens [Wee et al, 1982]. Ook massaspectro-metrie kan gebruikt worden voor de karakterisatie van niet vluchtige oppervlakte-actieve stoffen. Door middel van het gebruik van veld-desorptie (FD) en een speciaal ontworpen tandem massaspectrometrie kunnen de verschillende oppervlakte-actieve stoffen geanalyseerd worden tot op het niveau 5 pg/l [Simms et al, 1988].

3.1.4 **Concentraties in het milieu**

Koper, Chroom en Arseenzouten

Door Berbee (1989) is op basis van uitlooggegevens berekend welke concentraties chroom, arseen en koper in het oppervlaktewater terecht komen (zie bijlage 8). Dit is ge-baseerd op uitloogexperimenten en een modelmatige benadering in modelsloten. Hierbij is uitgegaan van een uitloogbaar houtoppervlak/m slootlengte, een dwarsoppervlak van de sloot van 7,5 m² en een verblijftijd van het water van 20 dagen [Berbee, 1989].

Na 20 d is de concentratie chroom door uitloging 67 µg/l en na 250 d wordt er geen chroom meer in het oppervlaktewater aangetroffen. De concentratie arseen is na 20 d uitloging 185 µg/l en na 250 d wordt er nog 20 µg/l arseen in het oppervlaktewater aangetroffen. Na 20 d is de concentratie koper door uitloging 245 µg/l en na 250 d wordt er geen koper meer in het oppervlaktewater aangetroffen (zie tabel 2).

De normen voor koper worden op 90% van de meetlocaties overschreden maar slechts 0,2% van de koperbelasting op het oppervlaktewater wordt veroorzaakt door verduurzaamd hout. De bijdrage van het gebruik in de houtverduurzaming aan de belasting van het oppervlaktewater met chroom bedraagt 0,1%.

Boorverbindingen

Het gemiddelde boorgehalte was in 1991 en 1992 0,17 mg/l in de Rijn en in de periode 1989-1992 kleiner dan 0,2 mg/l in de Maas. Deze waarden liggen onder de IAWR-grenswaarde, de RIWA-grenswaarde en de Nederlandse kwaliteitsdoelstelling "Oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater" van 1 mg/l [RIWA,1993]. Er zijn geen gegevens over de concentraties die ten gevolge van de toepassing van boorverbindingen houtverduurzaming in het water terecht komen. Wasmiddelen zijn een belangrijke bron van Boor in het oppervlaktewater.

Fluoriden

Van de fluoriden zijn geen concentraties in water ten gevolge van houtverduurzaming bekend. Industriële ontsluiting van fosfaten is een belangrijke emissiebron van fluoride naar oppervlaktewater.

De gemiddelde concentratie varieerde in 1985 voor drinkwaterpompstations per provincie van 0,08 mg/l tot 0,23 mg/l [Slooff et al., 1989].

In 1990 en 1991 bedroeg de concentratie fluoride in de Rijn circa 0,2 mg/l en in 1989-1992 in de Maas 0,4 mg/l bij Keizersveer en 1,1 tot 2,0 mg/l bij Eijsden [RIWA, 1993].

Organische stoffen

In Tas et al. [1996] zijn de concentraties in oppervlaktewater tijdens het impregneer-proces berekend met behulp van USES. De geschatte concentratie in water voor azaconazool is 0,01 mg/l voor impregneren, een factor 10.000 lager voor drenken/ dompelen, voor propiconazool 7 µg/l voor impregneren en een factor 2.000 lager voor drenken/dompelen en zeer gering voor impregneren met tebuconazool. De concentraties van deze stoffen in water ten gevolge van houtopslag en uitloging uit verduurzaamd hout zullen waarschijnlijk hoger zijn. Deze zijn echter niet bekend.

Quats

Van deze stoffen zijn geen concentraties in water bekend.

3.1.5 Gedrag stoffen in het milieu

Koper, chroom en arseenzouten

De organische koper-, chroom- en arseenzouten worden in water afgebroken maar de zware metaal-ionen blijven in het milieu aanwezig. Alle geselecteerde chroomzouten zijn Cr^{6+} , maar Cr^{6+} wordt in oppervlaktewater snel gereduceerd tot Cr^{3+} . Koper en chroom adsorberen in water aan zwevende deeltjes. Een klein deel van de stoffen is als vrij metaal-ion in water aanwezig. Deze adsorptie is onder andere afhankelijk van pH, redoxpotentiaal en de aanwezigheid van zwevende stof deeltjes. Koper wordt in sterke mate geaccumuleerd (BCF > 1.000) voornamelijk in schelpdieren. Chroom wordt in beperkte mate geaccumuleerd (BCF 20-300). Zowel koper als chroom hopen niet op via de voedselketen (biomagnificatie) [Slooff et al., 1989b en 1990b].

Arseen

Arseenpentoxide heeft een te hoge oplosbaarheid om als precipitaat (neerslag) in het oppervlaktewater voor te komen. Arseen adsorbeert sterk aan ijzerhydroxide, aluminiumhydroxide en aluminiumgroepen van kleimineralen. Deze adsorptie is afhankelijk van pH, redox-potentiaal en het zwevende stofgehalte.

De adsorptie is maximaal bij een pH tussen 5 en 7. Bij een hogere pH komt er een hoge concentratie opgelost arseen in water. Anorganisch arseen heeft een geringe tot matige bioaccumulatie (BCF 150-700) terwijl organisch arseen wel bioaccumuleert [Slooff et al, 1990a]. In aquatische organismen van lagere trofische niveaus worden hogere bioconcentratiefactoren gevonden dan in organismen van hogere trofische niveaus (BCF alg, invertebraat, vis respectievelijk 700, 400 en 150). Biomagnificatie lijkt niet op te treden [Slooff et al, 1990a].

Boorverbindingen

De persistentie van borax in de bodem is minder dan 2 jaar maar de bescherming door borax is afhankelijk van regenval en bodemstructuur [Worthing, 1987]. Het boorion zal na het uiteenvallen van de stof aanwezig blijven in het milieu. Er is geen informatie over de bioaccumulatie van boorverbindingen.

Fluoriden

Opgelost fluor is in water met een pH > 5 voornamelijk aanwezig als vrij fluoride-ion. Bij hogere concentraties fluoride treedt iets meer bioaccumulatie op dan bij achtergrondconcentraties van fluor. Bij concentraties tot 50 mg/l F zijn bioconcentratiefactoren van < 10 berekend [Slooff et al., 1989a].

Organische stoffen

Propiconazool, azaconazool en tebuconazool zijn volgens een berekening uitgevoerd met het Syracuse programma slecht afbreekbaar (zie tabel 4.1 in bijlage 4) [Boethling, 1993] en zullen daardoor langere tijd in het water blijven. Propiconazool wordt in aquatische systemen afgebroken door hydroxylatie van de propylzijde van de keten en de dioxilaanring gevolgd door vorming van 1,2,4 triazole. De halfwaardetijd in aquatische systemen is 25 tot 85 dagen bij 25 °C [Anonymus, 1991a]. Van tebuconazool verdampmt minder dan 20% [Anonymus, 1991].

Verwacht wordt dat propiconazool zal bioaccumuleren omdat de berekende log Kow 4,13 is. Azaconazool zal niet of weinig bioaccumuleren (log Kow 2,72).

Tebuconazool heeft een gemeten log Kow van 3,7 en zal waarschijnlijk ook bioaccumuleren [Boethling, 1993].

Quats

Quaternaire ammoniumverbindingen adsorberen snel aan zwevende stof, anionen en organische deeltjes. Een groot deel van deze stoffen is gebonden aan deze deeltjes [STOWA, 1995]. Deze stoffen zijn waarschijnlijk slecht afbreekbaar. De afbreekbaarheid neemt af met toename van de lengte van de ketens.

Door de grootte van de moleculen (molecuulgewicht > 700) bioaccumuleren deze stoffen niet omdat deze grote moleculen de celmembranen niet kunnen passeren.

3.1.6 Toxiciteit

Gegevens over de aquatische toxiciteit en acute zoogdiertoxiciteit zijn opgenomen in bijlage 3, tabel 3.1. Voor de beoordeling van de toxiciteitsgegevens is gebruik gemaakt van de classificatie zoals beschreven in bijlage 7.

Blootstelling van de mens aan houtverduurzamingsmiddelen

De grootste gevaren voor de mens treden op tijdens de behandeling van het hout gedurende het proces van houtverduurzaming. Na droging van het verduurzaamde hout blijft over het algemeen een zeer geringe hoeveelheid houtverduurzamingsmiddel aanwezig zodat gebruikers van verduurzaamd hout weinig risico lopen. De naftenaten leveren ook bij die geringe hoeveelheid echter toch gevaar op bij inademing van de werkzame stof. Deze houtverduurzamingsmiddelen mogen daarom maar in beperkte mate binnenshuis worden toegepast [Jonge, 1991]. Indirecte gevaren door blootstelling via drinkwater kunnen optreden als door uitloging van houtverduurzamingsmiddelen de concentraties in water hoger zijn dan de drinkwaternorm voor de specifieke stof.

Arseen

Acute orale LD50 waarden variëren van 10 tot 300 mg/kg l.g. As voor anorganisch arseen. Voor arseenpentoxide variëren LD50-waarden van 8 mg/kg tot 55 mg/kg l.g. voor knaagdieren (zie tabel 3.1 in bijlage 3). Over het algemeen is trivalent arseen toxischer dan pentavalent arseen. De letale dosis voor de mens is 70-180 mg arseentrioxide (0,8-2,3 mg/kg l.g. As). Subacute effecten zijn koorts, anorexia en slapeloosheid. De effecten op zuigelingen kunnen ernstiger zijn. Door een blootstelling van zuigelingen aan pentavalent arseen in poedermelk gedurende twee tot drie weken traden sterfgevallen op en werd een achteruitgang van het gehoor, afwijkingen in het electro-cardiogram, leververgroting en oog-afwijkingen geconstateerd. De geschatte inname in dit geval was 1,3-3,6 mg arseen per dag [Slooff et al, 1990a].

Arseen is acuut zeer toxisch tot matig toxisch voor kreeftachtigen met een LC50 variërend van 0,8 tot 12 mg/l. Voor vissen is arseen acuut matig tot weinig toxisch (LC50 1-80 mg/l). Chronisch is arseen matig tot zeer weinig toxisch voor algen (NOEC 0,01-10) en weinig tot zeer weinig toxisch voor vissen (NOEC 0,09-1 mg/l) en zeer weinig toxisch voor kreeftachtigen (NOEC circa 1 mg/l) (zie tabel 3.1 in bijlage 3).

Boorverbindingen

Boorzuur en boraten zijn toxisch voor alle cellen. Na resorptie wordt de hoogste concentratie in de nieren bereikt, zodat deze het meest beschadigd worden. Uitscheiding door de nieren duurt vaak een week. De biologische halfwaardetijd in bloed is 12-24 uur. De dodelijke doses van boorzuur en boraten voor een volwassene worden geschat op 5-20 g, voor kinderen 5-6 g en voor zuigelingen op 2-3 g. Vergiftiging kan ook plaatsvinden via beschadigde huid [Anon, 1986].

De gemiddelde dodelijke dosis voor de mens wordt geschat op 200 mg/kg l.g. [Anon, 1985a]. De acute orale LD50 voor knaagdieren varieert van 2.000 tot 5.100 mg/kg voor alle boorverbindingen (zie tabel 3.1 in bijlage 3) zodat boorverbindingen acuut weinig toxisch zijn voor zoogdieren.

Boorverbindingen zijn zowel acuut als chronisch weinig toxisch voor aquatische organismen (zie tabel 3.1 in bijlage 3).

Chroom

Chroomverbindingen hebben een corrosieve werking op huid en slijmvliezen door precipitatie en oxidatie van eiwitten. Na het innemen van 100 mg kan vergiftiging optreden. De dodelijke dosis is 1-8 g, maar herstel na 15 g is beschreven [Anon, 1985].

Hexavalent chroom is toxischer dan trivalent chroom. Bij toevoeging van 2.000 en 330 mg/kg Cr³⁺ voer werden geen nadelige effecten gevonden bij respectievelijk rund-vee/schapen en kippen. Bij toevoeging van 30 mg/kg Cr⁶⁺ voer werden geen nadelige effecten gevonden bij kippen. Trivalent chroom is een essentieel sporelement voor zoogdieren terwijl hexavalent chroom wordt beschouwd als een genotoxisch carcinogeen voor zoogdieren. De acute orale LD₅₀ voor knaagdieren varieert van 50 tot 350 mg/kg voor alle chroomverbindingen. Dit indiceert dat chroom zeer tot matig (acuut) toxisch is voor zoogdieren. Er is echter ook een acute orale LD₅₀ van natriumbichromaat van 14 tot 21 mg/kg voor ratten (zie tabel 3.1 in bijlage 3) [Slooff et al., 1989b].

Er is geen verschil in toxiciteit van trivalent chroom en hexavalent chroom voor aquatische organismen in zoet water. Chroom is acuut zeer toxisch voor kreeftachtigen en matig tot weinig toxisch voor vissen. Voor algen en bacteriën is chroom acuut weinig toxisch. Chronisch is chroom weinig toxisch voor aquatische organismen (zie tabel 3.1 in bijlage 3).

Fluoriden

Fluoriden remmen de activiteit van een aantal enzymen en grijpen in in het calcium-metabolisme. Fluoriden hebben een sterk etsende werking op huid en slijmvliezen. Concentraties van 1-2% leiden tot ernstige corrosie van huid en slijmvliezen.

Alle fluoriden zijn zeer giftig voor de mens. Bij de mens zijn ernstige vergiftigingsverschijnselen beschreven na inname van 10-15 mg. Dodelijke vergiftigingen zijn opgetreden na inname van 5-10 gram. Calciumsilicofluoride is door zijn geringere oplosbaarheid minder toxisch. Oplossingen van 10% etsen de slokdarm [Anon, 1985a, 1986].

Fluoride heeft een tandbeschermende werking bij concentraties in het drinkwater van 0,5-2 mg/l F. Bij concentraties van 1,5-2 mg/l F begint tandfluorosis op te treden. Hoge fluoridconcentraties kunnen ook leiden tot osteofluorosis met de ontwikkeling van een abnormale beenderstructuur. Langdurige blootstelling aan concentraties tot 5 mg/l F geeft geen risico op osteofluorosis. Bij hoge orale dosis in dierexperimenten (22-100 mg/l F in drinkwater) worden effecten op de nieren van de proefdieren waargenomen [Slooff et al, 1989a]. De acute orale LD₅₀ waarde voor ratten is 180 mg/kg voor NaF. Voor zinksilicofluoride is de LD₅₀ voor de rat 100 mg/kg (zie tabel 3.1 in bijlage 3). Dit geeft aan dat deze stoffen zeer toxisch zijn voor zoogdieren.

Fluoride is acuut matig toxisch voor vissen en niet of zeer weinig toxisch voor bacteriën, algen en kreeftachtigen. Chronisch is fluor niet toxisch voor aquatische organismen (zie tabel 3.1 in bijlage 3).

Bij fluorideconcentraties van 150 tot 800 mg/l werd een synergistische reactie gevonden bij vrij lage concentraties van zowel arseen als chroom op de inhibitie van de nitrificatie. Bij hogere arseen- en chroomconcentraties werd een antagonistische reactie met fluoride gevonden. Er werd geen effect waargenomen op bacteriële afvalwaterafbraak en bacteriële overleving bij concentraties van 0,5-5 mg/l F tot 360 mg/l F [Slooff et al, 1989].

Koper

Koperverbindingen hebben een sterk irriterende werking op de huid en de slijmvliezen. Na inwendige opname kunnen lever- en nierbeschadigingen en veranderingen in het bloedbeeld voorkomen. Een dosis van 1 g kopersulfaat is toxisch, terwijl 8-15 g letaal is, maar herstel na een dosis van 150 g is beschreven. Oplossingen van 10% etsen de slok-darm [Anon,1986].

De verschillende koper-chroom-arseen zouten zijn geclassificeerd als (zeer) giftig tot schadelijk. Bij langdurige (beroepsmatige) blootstelling aan deze zouten is een verhoogd kanker-risico aanwezig [Anonymus, 1986].

De acute orale LD50 voor kopernaftenaat varieert tussen 450 en > 6.000 mg/kg en is voor koper(I)oxide 470 mg/kg en voor koper(II)oxide 700 mg/kg. Voor kopercarbonaat-hydroxide varieert de acute orale LD50 tussen 159 en 900 mg/kg en voor kopersulfaat van 300 tot 960 mg/kg (zie tabel 3.1 in bijlage 3). Dit indiceert voor een matige toxiciteit van koper voor zoogdieren.

De koperoxiden zijn slecht oplosbaar zodat de beschikbaarheid van deze koperverbindingen in water gering is. Kopersulfaat lost goed op in water. Deze zouten zijn zeer giftig voor waterorganismen [Anon, 1986]. Koper is acuut zeer toxisch tot matig toxisch voor kreeftachtigen en vissen. Chronisch is koper weinig tot matig toxisch voor kreeftachtigen en vissen en zeer toxisch voor algen (zie tabel 3.1 in bijlage 3).

Organische verbindingen

De acute orale LD50 voor propiconazool ligt rond de 1.500 mg/kg en is voor azaconazool 310 mg/kg (zie tabel 3.1 in bijlage 3). Deze stoffen zijn matig toxisch voor zoog-dieren. Tebuconazool heeft een acute orale LD50 variërend van 625 mg/kg tot 4.438 mg/kg. Hierdoor varieert de toxiciteit van deze stof van matig tot weinig toxisch voor zoogdieren en vogels.

Propiconazool en tebuconazool zijn acuut zeer toxisch voor algen, weinig toxisch voor kreeftachtigen en matig toxisch voor vissen. Chronisch zijn deze stoffen weinig giftig voor algen en kreeftachtigen en matig toxisch voor vissen. Azaconazool is acuut weinig toxisch voor aquatische organismen en chronisch zeer weinig toxisch (zie tabel 3.1 in bijlage 3).

Quats

Quats hebben een eiwitcoagulerende werking. De dodelijke dosis voor de mens wordt geschat op 3-7 ml. Oplossingen van meer dan 1% werken irriterend op de huid en slijmvliezen. Oplossingen van 10% etsen de slokdarm [Anon, 1986].

Quats hebben een microbiocide en oppervlakte-actieve werking. Door aan de celwand van micro-organismen te absorberen wordt de celwand zo doorlatend dat bepaalde cel-bestanddelen uit de cel verdwijnen [Anon, 1985a]. De acute orale LD50 voor didecyl-dimethylammoniumchloride varieert van 84 tot 268 mg/kg. Deze stof is dus zeer giftig voor zoogdieren. Voor quats (algemeen) wordt een acute orale LD50-waarde van 500 mg/kg gegeven (zie tabel 3.1 in bijlage 3).

3.1.7 Milieuhygiënische evaluatie

Arseen

De grenswaarde voor arseen in water is 10 µg/l voor totaal arseen en de drinkwaternorm voor arseen is 20 µg/l (zie tabel 3.4 in bijlage 3) [VROM, 1994]. Na 20 dagen is de berekende concentratie arseen ten gevolge van uitloging door geïmpregneerd hout 185 µg/l en na 250 dagen 20 µg/l [Berbee, 1989]. De grenswaarde voor water wordt langdurig overschreden door uitloging van arseen uit geïmpregneerd hout en dit vormt een risico voor het ecosysteem. Ook de drinkwaternorm voor arseen wordt langdurig overschreden. Volgens recenter onderzoek van SHR (1995) wordt slechts gedurende korte tijd (vlak na plaatsing van het hout) het MTR voor arseen overschreden [Tweede Kamer, 1997]. Houtverduurzaming vormt echter één van de belangrijkste emissiebronnen van arseen naar water (10%). Concluderend kan gezegd worden dat arseengebruik in de hout-verduurzaming risico's voor de drinkwaterbereiding zou kunnen geven.

Boorverbindingen

Er zijn geen gegevens over emissies van boorverbindingen naar water en ook niet ten gevolge van uitloging uit geïmpregneerd hout. Het gemiddelde boorgehalte was circa 0,2 mg/l in de Maas in de periode . Deze waarde ligt onder de Nederlandse kwaliteitsdoelstelling "Oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater" van 1 mg/l [RIWA,1993a en b]. De Maas is echter een rijkswater terwijl de grootste risico's van houtverduurzaming verwacht worden in regionale wateren, waar het meeste verduurzaamde hout wordt toegepast en waar de verblijftijd van de stoffen in het water langer is. De concentraties ten gevolge van uitloging uit geïmpregneerd hout zijn niet bekend. Door het gebrek aan gegevens kan geen beoordeling van het risico van boor als houtverduurzamingsmiddel worden gemaakt. Plaatselijk zouden hoge boorconcentraties op kunnen treden.

Chroom

De grenswaarde voor chroom is 20 µg/l voor totaal chroom en de drinkwaternorm voor chroom is 50 µg/l (zie tabel 3.4 in bijlage 3) [VROM, 1994]. Er is een concentratie van 67 µg/l Cr geschat ten gevolge van uitloging uit geïmpregneerd hout na 20 dagen. Na 120 dagen uitloging wordt naar verwachting geen chroom meer in het water aange-troffen [Berbee, 1989]. Gedurende de eerste 20 dagen na plaatsing van het geïmpreg-neerde hout treedt overschrijding van de grenswaarde en de drinkwaternorm op. Dit levert in deze periode een gevaar op voor het ecosysteem en zou een gevaar kunnen opleveren voor de mens via consumptie van drinkwater. De emissie van chroom via de houtverduurzaming is echter maar gering ten opzichte van andere emissiebronnen.

Fluoriden

De grenswaarde voor fluor (totaal) is 1.500 µg/l (zie tabel 3.4 in bijlage 3). In 1990 en 1991 was de concentratie fluoride in de Rijn circa 0,2 mg/l en in 1989-1992 in de Maas 0,4 mg/l bij Keizersveer en 1,1 tot 2,0 mg/l bij Eijsden. Deze waarden liggen in de Rijn ruim onder de IAWR-grenswaarde (Rijn), de RIWA-grenswaarde (Maas) en de Nederlandse kwaliteitsdoelstelling "Oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater" van 1 mg/l maar bij Eijsden worden deze waarden overschreden [RIWA,1993a en b].

De Maas is echter een rijkswater terwijl de grootste risico's van houtverduurzaming verwacht worden in regionale wateren.

Er zijn geen concentraties ten gevolge van uitloging uit verduurzaamd hout bekend of berekend. De belangrijkste emissiebronnen van fluor zijn diverse industrieën en ont-sluiting van het fosfaaterts. De hoeveelheid fluoride die opgenomen wordt met het drinkwater varieert van 0,03 tot 0,68 mg per dag bij een waterconsumptie van 1,65 l per dag (exclusief thee). [Sloofs et al, 1989]. Dit vormt geen gevaar voor de volksgezondheid. Bovendien wordt fluor wordt echter ook toegevoegd in tandpasta.

Koper

De grenswaarde voor koper (totaal) is 3 µg/l en de drinkwaternorm voor koper is 50 µg/l (zie tabel 3.4 in bijlage 3) [VROM, 1994]. Na 20 dagen is de berekende concentratie koper ten gevolge van uitloging uit geïmpregneerd hout 245 µg/l en na 250 dagen wordt geen koper meer aangetroffen [Berbee, 1989]. Er treedt naar verwachting een langdurige overschrijding van de grenswaarde op en gedurende circa 30 tot 40 dagen overschrijding van de drinkwaternorm. Dit levert in deze periode een gevaar op voor het ecosysteem en kan een gevaar opleveren voor de mens. Volgens recenter onderzoek van SHR (1995) wordt slechts gedurende korte tijd (vlak na plaatsing van het hout) het MTR voor koper overschreden [Tweede Kamer, 1997].

Concluderend kan gezegd worden dat kopergebruik in de houtverduurzaming risico's voor de drinkwaterbereiding kan geven.

Organische verbindingen

In Tas et al, [1996] wordt een risico-evaluatie voor het milieu uitgevoerd voor de hout-behandelingsfase voor de organische stoffen (impregneren, drenken en dompelen). Er wordt aangenomen dat 90-99% van de houtverduurzamingsmiddelen die overblijven na impregneren en drenken/dompelen eerst terecht komen in een rioolwaterzuivering (RWZI). Daarna zal afhankelijk van de zuiverende werking van de RWZI een bepaalde hoeveelheid terecht komen in het oppervlaktewater.

De risico-evaluatie van het uitloggen van deze middelen naar oppervlaktewater is door het ontbreken van uitlooggegevens, niet uitgevoerd.

Het risico tijdens de behandeling van het hout is wel geschat [Tas et al (1996)]. Het risico is hierbij uitgedrukt als de verhouding tussen de blootstellingsconcentratie (PEC) en de laagste concentratie waarbij geen effect optreedt (NEC). Bij een risicoquotiënt van 1 is er sprake van gevaar voor het ecosysteem. Voor de middelen azaconazool en propi-conazool is het risicoquotient (PEC/NEC) voor de toepassing drenken/dompelen ver-waarloosbaar. Voor de toepassing impregneren is het risicoquotient voor de stoffen tebuconazool en propiconazool net onder de 1 en voor azaconazool gering. Voor de bovengenoemde stoffen is er dus geen sprake van gevaar voor het ecosysteem bij toepassing van de middelen door drenken/dompelen en impregneren [Tas et al, 1996]. De TDI voor propiconazool is 0,04 mg/kg l.g. [Anonymus, 1991a]. Omdat de berekende concentratie voor propiconazool in water zeer gering is (0,007 mg/l en 4 ng/l) en na verdunning in oppervlaktewater en drinkwaterbereiding nog kleiner wordt, levert het gebruik tijdens toepassing van deze stof door drenken/dompelen en impregneren geen gevaar op voor de mens.

De emissie naar water door houtopslag en uitloging is waarschijnlijk groter. In deze gevallen kan wel sprake zijn van gevaar voor het ecosysteem. Van het totale gebruik van houtverduurzamingsmiddelen wordt echter maar 7% aan organische stoffen en quats toegepast.

Quats

Naar verwachting worden deze stoffen slechts in zeer geringe mate toegepast als houtverduurzamingsmiddel. In het oppervlaktewater zullen deze stoffen snel binden aan organische zwevende deeltjes en humuszuren. Waarschijnlijk zullen deze stoffen daarom geen gevaar opleveren voor zowel aquatische organismen als de mens.

3.1.8 Gedrag tijdens een eenvoudige zuivering

Arseen, koper en chroom³⁺ worden vergaand verwijderd door de combinatie van flocculatie/zandfiltratie. Chroom⁶⁺ wordt slecht verwijderd door middel van de zuivering maar komt in oppervlaktewater waarschijnlijk nauwelijks voor. Naar verwachting zal boor met behulp van een zuivering heel slecht verwijderd kunnen worden.

De organische stoffen propiconazool en tebuconazool worden vanwege de $\log K_{ow} > 3.5$ waarschijnlijk goed verwijderd door adsorptie aan de organische stof van biomassa in het zandfilter.

Voor azaconazool is de $\log K_{ow}$ 2.3 en derhalve is een nader onderzoek gewenst.

De fluoriden worden naar verwachting chemisch gebonden in complexe zouten met calcium en fosfaat die slecht wateroplosbaar zijn. Verwijdering door middel van zandfilters is waarschijnlijk.

De quaternaire stikstofverbindingen worden vergaand verwijderd door middel van adsorptie bij zowel de flocculatie als de zandfiltratie.

3.1.9 Saneringsmaatregelen

Er is voor houtverduurzaming al veel beleid ontwikkeld en uitgevoerd. In dit kader zijn ook reeds enige alternatieve houtverduurzamingsmethoden in onderzoek/onderzocht. In de paragraaf Beleid (zie 3.1.11) worden deze alternatieve aangegeven.

3.1.10 Conclusies

Het gebruik van arseen als houtverduurzamingsmiddel kan gedurende langere tijd een gevaar opleveren voor zowel het aquatische ecosysteem als voor de mens (via de consumptie van drinkwater). Aangezien deze stof goed wordt verwijderd met behulp van een zuivering, bestaat er geen gevaar voor de volksgezondheid.

Voor de boorzouten is geen risicobeoordeling te maken in verband met het ontbreken van gegevens.

Koper en chroom kunnen gedurende een korte periode gevaar opleveren voor het aquatische ecosysteem. Koper en chroom³⁺ worden goed verwijderd met behulp van een zuivering. Chroom⁶⁺ wordt slecht verwijderd met behulp van een zuivering maar wordt in oppervlaktewater snel gereduceerd tot Cr³⁺. Gevaar voor de volksgezondheid door de consumptie van drinkwater wordt dan ook niet verwacht.

Alhoewel geen schattingen van fluorideconcentraties ten gevolge van uitloging uit geïmpregneerd hout zijn gegeven, vormt toepassing van deze stof in de houtverduurzaming waarschijnlijk geen gevaar voor de mens via de consumptie van drinkwater. In een zuivering worden deze stoffen waarschijnlijk verwijderd. Deze stof wordt bovendien aan tandpasta toegevoegd waardoor de bijdrage uit de houtverduurzaming niet relevant is.

De behandeling van hout met de organische verbindingen levert geen gevaar op voor het aquatisch milieu en volksgezondheid. Het risico ten gevolge van uitloging kan niet worden beoordeeld. Concentraties in het milieu zijn niet bekend. Voor een van de drie voorbeeldstoffen, azaconazool, is evenmin bekend of de stof bij een eenvoudige zuivering kan worden verwijderd. De quats vormen waarschijnlijk geen gevaar voor het aquatische milieu en de volksgezondheid.

3.1.11 **Beleid**

Houtverduurzamingsmiddelen behoren tot de belangrijkste groepen van biociden onder andere omdat 43% van het volume-aandeel in biocidengebruik voor houtverduurzaming is. Er is in de voorgaande jaren al beleid ontwikkeld en uitgevoerd voor deelgebieden van de houtverduurzaming. Het betrof voornamelijk emissiebeperkingen op de productielocatie.

Beleid voor houtverduurzamingsmiddelen is onder andere te vinden in het NMP, MJP-H, KWS 2000, Beleidsverklaring Milieutaakstellingen Bouw (BMB'95), Evaluatienota water, afvalbeleid, PAK- en zware metalen beleid, Bestrijdingsmiddelenwet en EG- regelgeving.

In het kader van het project KWS-2000 en het beleidsstandpunt PAK werd voornamelijk milieubeleid ontwikkeld voor creosootolie en gecreosoteerd hout. De emissie van PAK naar lucht bij het gebruik van creosootolie is hierdoor aanzienlijk beperkt. Wat betreft de CCA-zouten heeft de branche vrijwillig het gebruik van het CCA-type B beëindigd, zodat nu alleen nog CCA-type C (met de laagste uitloging) wordt toegepast. Recent heeft de Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen (CTB) geoordeeld dat creosootolie alleen kan worden toegelaten voor toepassingen waarbij geen contact met water of grondwater optreedt. Het CTB heeft een procedure in gang gezet om tot deze beperking te komen. Naast creosootolie hebben vooral koper-, chroom- en arseenzouten beleidsmatige en politieke aandacht gekregen. Voor koper en chroom zijn in het kader van het prioritaire stoffen- en het zware metalen-beleid emissiedoelstellingen geformuleerd in het NMP2. Eind 1997 is het beleidsstandpunt zware metalen verschenen met een overzicht van genomen en nog te nemen maatregelen. Voor arseen wordt landelijk geen beleid meer gevoerd. Lokaal kan er nog wel sprake zijn van normoverschrijding.

Het beleid tot nu toe is gericht geweest op opslag, productie en gebruik van verduurzaam hout. Het aantal bedrijven dat hout verduurzaamd door middel van dompelen is met 90% teruggelopen en de uitloogreductie bij opslag na 14 dagen is met 81-99% verminderd (Cu 81%; Cr 95%; As 90%; PAK 99%). Tevens is de belasting (vracht) van het lozingswater van impregneerbedrijven met circa 90% gereduceerd voor de zouten en met > 99% voor PAK. Het gebruik van middelen is in de periode 1985-1995 met circa 60% (in volume) teruggelopen en er is een verschuiving opgetreden van creosootoliën naar zouten en dan met name arseenvrije zouten. Tevens zijn er enkele alternatieve hout-verduurzamingsmethoden ontwikkeld/in ontwikkeling: PLATO-methode (thermisch ver-duurzamen zonder chemicaliën); acetyleren van hout en het drogen van hout door middel van 'high-temperature-drying'. Dit laatste als alternatief voor het gebruik van quats. Daarnaast zijn in de afvalfase diverse proefprojecten gaande en is er medio 1996 een stortverbod voor houtafval (uitgezonderd bouw- en sloopafval) in werking getreden [Tweede Kamer, 1997].

Verder beleid is momenteel voornamelijk nog nodig in de gebruiks- en afvalfase. Op korte termijn wordt in de gebruiksfase gestreefd naar verbetering van de verduurzaming met chemische middelen en op langere termijn wordt gezocht naar alternatieven voor de diverse toepassingsgebieden met een lagere milieubelasting.

Het plan van aanpak op korte termijn streeft naar:

- Europees standpunt ten aanzien van gecreosoteerd hout;
- vermindering van de afgifte van milieubelastende stoffen;
- certificering van minder milieubelastend hout;
- stimuleren van het gebruik van gecertificeerd hout;
- nagaan of met gecertificeerd hout kan worden voldaan aan de milieukwaliteitseisen.

In de afvalfase zal per bedrijfstak onderzocht worden naar een oplossing voor hout dat al in gebruik is. Tevens zal voor opslag en produktie worden gestreefd naar toepassing van de Nederlandse regels op Europees niveau. Van oudere middelen wordt de toelating herbeoordeeld. In de handavingsfase wordt door middel van monitoring de voortgang van het beleid voor deze biociden gevolgd [Tweede Kamer, 1997].

3.2 Koelwater

3.2.1 Inleiding

Koelwatersystemen dienen om de overtollige warmte die ontstaat bij industriële processen af te voeren. In het koelwatersysteem vindt warmte-overdracht plaats van de te koelen processtroom naar het koelwater. Het verwarmde water wordt geloosd of hergebruikt. In de koelwatersystemen kunnen door de goede condities voor biologische groei en ontwikkeling van algen, schimmels, gisten en bacteriën problemen optreden door aangroei van micro- en macro-organismen. Door de aangroei van deze organismen ontstaan slijmlagen en biofilms. Dit kan de effectiviteit van de warmte-overdracht doen afnemen en de energiekosten voor het verpompen van koelwater verhogen. Om deze aangroei te beperken/beheersen worden koelwaterbiociden gebruikt.

Er zijn twee typen koelwatersystemen: doorstroomkoelsystemen en recirculatiesystemen. Het merendeel (99%) van het in Nederland gebruikte koelwater wordt toegepast in doorstroomsystemen. Om aangroei in doorstroomsystemen te voorkomen, worden biociden gebruikt. Het water wordt na gebruik direct geloosd. Deze systemen worden met name langs grote rivieren toegepast.

In recirculatiesystemen wordt het water na gebruik afgekoeld in koeltorens en opnieuw gebruikt. Een deel van het water in de recirculatiesystemen wordt gespuid om technische redenen. Om aangroei in deze systemen te voorkomen worden zowel oxidatieve als niet-oxidatieve biociden gebruikt of een combinatie van beiden [Baltus en Berbee, 1996]. De koelwaterbiociden komen middels het effluent van een waterzuiveringsinstallatie of door een directe lozing in het oppervlaktewater terecht.

In doorstroomsystemen heeft het water een korte verblijftijd. In deze gevallen zal vaak worden gekozen voor een oxidatief snelwerkend biocide. In recirculatiesystemen heeft het water een langere verblijftijd, waardoor naast oxidatieve biociden ook niet-oxidatieve specifiekere biociden kunnen worden ingezet [Baltus en Berbee, 1996]. Recirculatiesystemen worden voornamelijk gebruikt door de industrie en op plaatsen waar een tekort is aan oppervlaktewater of van te veel opwarming van het oppervlaktewater door het gebruik van doorstroomsystemen [Tweede Kamer, 1997].

Emissie van koelwaterbiociden vindt voornamelijk plaats bij energiecentrales (75% van het verbruik) en grotere bedrijven (chemie, raffinaderijen, basismetalaalindustrie, e.d.). In de meeste gevallen vinden de grootste lozingen van koelwater plaats op oppervlakte-water dat in beheer is bij Rijkswaterstaat [Tas e.a. 1996; Tweede Kamer, 1997].

In tabel 2.2 in de bijlage 2 zijn de geselecteerde koelwaterbiociden weergegeven. Deze zijn verder in beschouwing genomen.

3.2.2 Bronnen en gebruik

De koelwaterbiociden bestaan merendeels uit chloor en chloorvormende verbindingen (93%), terwijl de organische verbindingen maar 7% van de koelwaterbiociden uitmaken (cijfers 1992) [Tas et al, 1996].

In koelsystemen worden voornamelijk oxidatieve biociden toegepast. In 90% van de koelsystemen wordt chloorbleekloog toegepast. Het totale verbruik van actief chloor (een oxidatief biocide) in koelsystemen voor 1994 wordt geschat op 1.800 ton/jr [Baltus en Berbee, 1996]. Hiervan wordt het grootste deel gebruikt in de industrie (75%) en het overige bij electriciteitscentrales (25%) [Tweede Kamer, 1997].

Niet-oxidatieve biociden

Van de niet-oxidatieve biociden worden isothiazolines het meest toegepast.

In recirculatiesystemen wordt 330 tot 1.500 kg/jr isothiazolines gebruikt bij 28% van de bedrijven.

β -Broom- β -nitrostyreen wordt bij 3% van de bedrijven met recirculatiesystemen gebruikt in hoeveelheden van 540 tot 1.950 kg/jr. Van 2,2 dibroom-3-nitrilopropiona-mide wordt 370-800 kg/jr gebruikt in recirculatiesystemen bij 3% van de bedrijven [Baltus en Berbee, 1996]. Door de branche-organisatie Aqua Nederland wordt het totaal verbruik van niet-oxidatieve middelen geschat op circa 360 ton/jaar met gehalten aan actieve stof tussen 1 en 50% [Tweede Kamer, 1997].

Oxidatieve biociden

Natriumbromide wordt bij 7% van de bedrijven toegepast in hoeveelheden van 22,5 tot 31,4 ton/jr. Natriumhypochloriet wordt het meeste gebruikt: 478 ton/jaar bij 41% van de bedrijven met recirculatiesystemen. 9% van deze bedrijven gebruikt 1-broom-3-chloor-5,5-dimethyldantoine met een totale hoeveelheid van 270 tot 1.000 kg/jaar.

De jodometrische methode geeft een nauwkeurige meting van de totale sterkte van een oplossing in termen van de mogelijkheid om jodium vrij te maken uit jodide (detectie-limiet 20 µg/l ClO₂). Hierbij kan echter geen makkelijk onderscheid worden gemaakt tussen ClO₂, chloor, chloriet en hypochloriet. De amperometrische methode is geschikt als onderscheid tussen de verschillende chloorcomponenten gewenst is. De N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) methode heeft het voordeel van een relatief makkelijk uit te voeren colorimetrische test en de mogelijkheid om onderscheid te maken tussen de verschillende chloorvormen [Eaton et al, 1995].

Hydantoïne

Over de meet- en analyse-methoden voor deze stof zijn geen gegevens gevonden.

Organische stoffen

Voor 2-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol is geen informatie gevonden.

Productanalyse van dazomet vindt plaats door zuurhydrolyse, absorptie van het geproduceerde carbondisulfide en iodometrische titratie [Worthing, 1987].

3.2.5 Concentraties in het milieu

Niet-oxidatieve en oxidatieve biociden

Volgens Baltus en Berbee (1996) is over de concentraties van koelwaterbiociden in oppervlaktewater weinig bekend. Incidenteel zijn voor isothiazolines concentraties van 0,01 µg/l aangetoond.

In het drinkwaterbesluit (1983) is geen norm opgenomen voor bromide. Het bromide-gehalte van het drinkwater is over het algemeen laag. In 1977 varieerde het bromide-gehalte in drinkwater volgens een RIVM-onderzoek tussen de 10 en 580 µg/l (gemiddeld 90 µg/l). In deze gehalten zijn sindsdien geen belangrijke veranderingen opgetreden. De kwaliteit van het drinkwater afkomstig uit oevergrondwater is zeer uitvoerig beschreven door het KIWA. Hieruit blijkt dat ongeveer 10% van het drinkwater wordt bereid uit oevergrondwater, opgepompt langs Rijn, Lek en IJssel. Het bromide-gehalte hierin varieert van 10 tot 670 µg/l. Het bromide uit oevergrondwater is van oorsprong voor het merendeel afkomstig uit verstoven zeewater en bijgemengd brak of zout grondwater. Dit blijkt uit de Broom/Chloor verhouding. Het bromide in Rijnwater is voor het grootste deel afkomstig uit zoutafval van de Elzas [CCRX, 1987]. Slechts een klein deel van de de bromide concentraties in water is afkomstig van koelwaterbiociden.

3.2.6 Gedrag biociden in het aquatisch milieu

Koelwaterbiociden zijn goed oplosbaar in water. Dit betekent dat deze stoffen over het algemeen niet zullen accumuleren in organismen [Baltus en Berbee, 1996].

Niet-oxidatieve biociden

Niet-oxidatieve biociden kunnen verdwijnen door pH-afhankelijke hydrolyse en in mindere mate door verdamping, door fotolyse en door biodegradatie.

Isothiazolines

Biodegradatie is de belangrijkste afbraakroute voor isothiazolines die in het milieu terecht komen. Uit microcosmos experimenten blijkt dat de biodegradatie-halfwaardetijd onder aërobe en anaërobe condities minder dan 1 dag bedraagt. De biodegradatiesnelheid van 5-chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on ($t_{1/2} = 0,93$ d) is kleiner dan van 2-methyl-4-isothiazolin-3-on ($t_{1/2} = 0,48$ d). Ook de schatting van de biodegradatie met het Syracuse programma [Boethling, 1993] duidt op een redelijk snelle afbraak van beide stoffen (zie tabel 4.2 in bijlage 4).

Een andere afbraakroute van isothiazolines is hydrolyse. Deze is pH- en temperatuursafhankelijk. De hydrolyse-halfwaardetijd zal in Nederland groter zijn dan 100 dagen. Ook onder invloed van zonlicht vindt afbraak van isothiazolines plaats. De fotolyse-halfwaardetijd is 5 dagen voor 5-chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on en 11 dagen voor 2-methyl-4-isothiazolin-3-on. De degradatieproducten van isothiazolines: N-methyl aminomalonzuur, malonzuur, azijnzuur en mierzuur zijn volgens QSAR schattingen van Baltus en Berbee, (1996) twee tot vier keer minder toxisch dan de stoffen zelf.

Isothiazolines zijn zeer mobiel in het milieu in tegenstelling tot hun afbraakproducten. Isothiazolines adsorberen slecht aan sediment en gesuspendeerde deeltjes. Wel worden de stoffen snel geabsorbeerd door planten, waarna ze snel worden gemetaboliseerd, uiteindelijk tot CO₂. Isothiazolines zijn zeer hydrofiel en niet lipofiel zodat bioaccumulatie van deze stoffen niet waarschijnlijk is. De metaboliëten kunnen echter wel accumuleren in organismen [Baltus en Berbee, 1996].

Broomverbindingen

Broomnitropropaandiol (BNPD)

Er zijn geen experimentele gegevens over de biodegradatiesnelheid van broomnitropropaandiol (BNPD) beschikbaar. Volgens het Syracuse programma [Boethling, 1993] is broomnitropropaandiol waarschijnlijk niet snel afbreekbaar (zie tabel 4.2 in bijlage 4).

De hydrolyse-halfwaardetijd van BNPD is bij 5 °C en pH 6 langer dan 6 jaar. BNPD ondergaat wel fotolyse. Bij 25 °C en pH 4 wordt 5 mg/l BNPD binnen 7 dagen afgebroken [Baltus en Berbee, 1996].

Dibroomnitrilopropionamide (DBNPA)

Er zijn 2 afbraakroutes voor DBNPA. De eerste route betreft hydrolyse tot dibroomacetonitrile. Dit degradeert vervolgens tot dibroomacetamide. De hydrolyse van DBNPA duurt circa 2 uur bij (pH 8 en 24 °C). Het degradatieproduct dat hierbij ontstaat is een factor drie toxischer dan de stof zelf. Ook heeft het degradatieproduct een langere halfwaardetijd. Een tweede route betreft de afbraak tot monobroomnitrilopropionamide. Deze kan plaatsvinden als organisch materiaal aanwezig is. Deze afbraak verloopt sneller dan de hydrolyse en het afbraakproduct is een factor twee minder toxisch dan de stof zelf [Baltus en Berbee, 1996].

Volgens het Syracuse-programma [Boethling, 1993] verloopt de afbraak van dibroomnitrilopropionamide waarschijnlijk niet snel (zie tabel 4.2 in bijlage 4). Het afbraakproduct monobroomnitrilopropionamide breekt naar verwachting zelf af.

β -broom- β -nitrostyreen

Over het gedrag van deze stoffen in het milieu is weinig bekend. De hydrolyse-halfwaardetijd is 1,5 uur bij pH 8,5 en 4,8 uur bij pH 7 en een temperatuur van 25 °C. De stof wordt afgebroken tot benzaldehyde en broomnitromethaan. Benzaldehyde wordt vervolgens geoxideerd tot benzoëzuur [Baltus en Berbee, 1996].

Volgens het Syracuse programma [Boethling, 1993] verloopt de biologische afbraak van β -broom- β -nitrostyreen niet snel (weken tot maanden; zie tabel 4.2 in bijlage 4).

Quats

Van de meer dan 200 quats zijn er slechts enkele in Nederland toegelaten als koelwaterbiocide. Quats kunnen snel adsorberen aan sediment en aan gesuspendeerd opgelost organisch materiaal door hun polaire quaternaire stikstof-groep en apolaire alkyl-keten. De biodegradatie is omgekeerd evenredig met de lengte van de alkyl-groep. Bij toename van het aantal lange alkyl-groepen neemt de biodegradatie af. Ook UV beperkt de biodegradatie van quats. Naar verwachting zal de concentratie van quats na lozing in het oppervlaktewater snel afnemen door een combinatie van biodegradatie en adsorptie [Baltus en Berbee, 1996]. Door de grootte van de moleculen (molecuulgewicht > 700) bioaccumuleren deze stoffen niet omdat deze grote moleculen de celmembranen niet kunnen passeren.

Oxidatieve biociden

In het afvalwater (spui) zullen zowel chloor-ionen als gechloreerde reactieproducten voorkomen. Het vrije chloor zal reageren met organische en anorganische stoffen. Reactie met humuszuren en fulvinezuren kan leiden tot de vorming van trihalomethanen. Reactie met fenolen kan leiden tot de vorming van chloorfenolen. Verder kunnen gechloreerde ketonen en haloacetonitril-verbindingen worden gevormd. Met amines kan chloor reageren tot chlooramines. Al deze reactieproducten hebben verschillende half-waardetijden. Het vrije beschikbare broom kan op dezelfde manier reageren. De hierbij gevormde reactieproducten kunnen zijn: broomform, tribroomfenol, broomamines [Baltus en Berbee, 1996].

Chloorbleekloog, natriumbromide en broomchloordimethylhydantoïne hebben een hydrolyse-halfwaardetijd van enkele minuten en dissociëren snel in water waarbij de werkzame biociden HOCl en HOBr vrijkomen. De dissociatieproducten HOCl, HOBr, broomamines en chlooramines zijn stabiel dan de uitgangsstoffen. Bij oxidatieve biociden kan verdamping wel een rol spelen: HOCl (chloorbleekloog) neemt met 10-15% af bij iedere passage van de koeltoren [Baltus en Berbee, 1996].

Voor dazomet en 5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol is geen informatie beschikbaar.

3.2.7 Toxiciteit

Gegevens over de toxiciteit van de stoffen zijn opgenomen in bijlage 3, tabel 3.2 Voor de beoordeling van de toxiciteitsgegevens is gebruik gemaakt van de classificatie zoals beschreven in bijlage 7.

Niet-oxidatieve biociden

Niet-oxidatieve biociden hebben een selectief werkingsmechanisme zodat ze bij het ene organisme meer effect hebben dan bij het andere. Er zijn twee mechanismen te onderscheiden. Ten eerste kunnen de stoffen aangrijpen op de celwand van organismen. Hierdoor wordt het transport van stoffen van en naar de cel verstoord en kunnen cel-componenten uit de cel gaan lekken.

Ten tweede kunnen de stoffen schade toebrengen aan het biochemisch mechanisme dat zorg draagt voor energieproductie en energieverbruik van organismen. Niet-oxidatieve biociden hebben een complexer werkingsmechanisme dan oxidatieve biociden. Daarom hebben niet-oxidatieve biociden vaak een langere reactietijd dan de oxidatieve biociden. Niet-oxidatieve biociden worden vaak toegepast in formuleringen met meerdere actieve stoffen. Hierdoor kunnen ze worden ingezet tegen een bredere range van (micro-) organismen. Een nadeel van deze stoffen is dat ze door hun specifieke werking resistentie kunnen ontwikkelen bij de doelorganismen [Baltus en Berbee, 1996].

Isothiazolines

Deze stoffen worden vaak toegepast in mengsel van isothiazolines. De werking is gebaseerd op een snelle interactie van de stoffen met de celeiwitten waarbij de ATP synthese wordt geremd. Ze zijn effectief bij lage concentraties en hebben een breed-spectrumwerking. Ze zijn effectief tegen aerobe bacteriën, schimmels, gisten en algen. De activiteit van deze stoffen wordt geremd door chloor, amino-N, hardheid, chlorides en opgeloste deeltjes in het koelwater [Baltus en Berbee, 1996].

Isothiazolines zijn zeer toxisch voor aquatische organismen met LC50 waarden < 1 mg/l (zie tabel 3.2 in bijlage 3). Voor de toxiciteit van isothiazolines voor zoogdieren zijn geen gegevens gevonden.

Broomverbindingen

β -Broom- β -nitrostyreen: Dit biocide remt de werking van het energietransport en de energieproductie in de cel. Hierdoor wordt het glucosemetabolisme geremd. Deze stof wordt toegepast tegen bacteriën, schimmels, gisten en algen. Het is een snelwerkend biocide en het hydrolyseert snel bij een pH > 8 [Baltus en Berbee, 1996].

β -Broom- β -nitrostyreen is matig tot zeer giftig voor aquatische organismen (zie tabel 3.2 in bijlage 3).

Broomnitropropaandiol (bronopol): Deze stof katalyseert de vorming van disulfide bindingen tussen sulfhydrylverbindingen (sulfidebrug) en blokkeert zo de enzym-activiteit. Veel enzymen bevatten sulfhydrylgroepen zodat dit biocide tegen een grote range van micro-organismen kan worden gebruikt [Baltus en Berbee, 1996]. Bronopol wordt ook veel gebruikt in cosmetica. Een voordeel van de stof is dat deze goed in water oplost. Het nadeel van de stof is dat deze in neutraal of alkalisch milieu relatief snel ontleedt, waarbij toxische verbindingen ontstaan (instabiliteit) [Doorne, 1985]. De acute orale LD50 voor muizen, ratten en honden varieert van 180 tot 400 mg/kg (zie tabel 3.2 in bijlage 3), zodat bronopol matig tot zeer giftig is voor zoogdieren.

Organische stoffen

Broomchloordimethylhydantoïne is gebaseerd op zowel actief chloor als actief broom. De stof splitst in water in de actieve stoffen HOCl, HOBr en het dragermolekuul dimethylhydantoïne. Het natriumbromide is dan het primaire biocide. Het HOCl wordt omgezet in HOBr op het moment dat bromide als restprodukt van de oxidatiereacties vrijkomt. De pH is hierbij een minder limiterende factor dan bij de chloorverbindingen. Ook wordt de werking van de stof niet beperkt door de aanwezigheid van organische verontreinigingen. De werking is gebaseerd op de remming van bepaalde stappen in oxidatiereacties van glucose door het vrijkomen van hypobromigzuur (HOBr). Door interactie met de celwand breekt vervolgens de celwand open [Baltus en Berbee, 1996].

Deze stof is zeer toxisch voor aquatische organismen als kreeftachtigen en vissen (zie tabel 3.2 in bijlage 3).

Dazomet wordt slecht door de huid geresorbeerd, maar kan irritatie van huid en slijmvliezen veroorzaken. Dazomet kan in de bodem worden omgezet tot methylisothio-cyanaat en formaldehyde. Dit kan mogelijk onder bepaalde omstandigheden ook in het lichaam gebeuren [Anon, 1986].

De acute orale LD50 voor knaagdieren voor dazomet varieert van 120 tot 650 mg/kg (zie tabel 3.2 in bijlage 3). Dit betekent dat dazomet acuut zeer toxisch tot matig toxisch is voor zoogdieren.

Dazomet is acuut matig toxisch voor bacteriën en algen en zeer toxisch tot matig toxisch voor kreeftachtigen. Voor vissen varieert de toxiciteit van zeer toxisch tot weinig toxisch (zie tabel 3.2 in bijlage 3).

Voor 5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol is geen informatie gevonden.

3.2.8 Milieuhygiënische evaluatie

Niet oxidatieve biociden

Isothiazolines

Isothiazolines zijn de meest toegepaste niet-oxidatieve biociden. Deze stoffen zijn het meest toxisch voor algen: groeiremming treedt op bij 30 µg/l. De stoffen zijn minder toxisch voor kreeftachtigen en vissen: LC50 respectievelijk 0,15 mg/l en > 0,1 mg/l. Het indicatieve MTR voor isothiazolines is 0,1 µg/l actieve stof. Bij dit niveau wordt 95% van de soorten beschermd. Voor de drinkwaterbereiding is geen norm voor isothiazolines maar er is wel een norm voor pesticiden (individueel) van 0,1 µg/l. Isothiazolines worden gedoseerd in koelwatersystemen met concentraties van 1-5 mg/l actieve stof [Baltus en Berbee, 1996]. Uitgaande van een worst-case benadering waarin de gedoseerde stof volledig in het oppervlaktewater terecht komt en niet afbreekt, betekent dit een overschrijding van de indicatieve MTR waarde in zowel stagnante wateren als in kleine rivieren, kanalen en grote rivieren (verduunningsfactoren: 3 voor stagnante wateren, 10 voor kleine rivieren en kanalen en 100 voor grote rivieren met een afvoerdebiet groter dan 10 m³/s). Ook de drinkwaternorm voor pesticiden individueel wordt dan overschreden. Isothiazolines worden echter wel snel biologisch afgebroken [Baltus en Berbee, 1996] zodat het indicatieve MTR waarschijnlijk slechts gedurende korte tijd wordt overschreden.

Op grond van het bovenstaande is het onwaarschijnlijk dat het gebruik van isothiazolines in koelsystemen een probleem oplevert voor aquatische organismen in oppervlaktewater en, via de consumptie van drinkwater, voor de mens.

Quats

Van gebruik van quats in recirculatiesystemen is niets gebleken. Quats kunnen bovendien makkelijk adsorberen aan organische stoffen in water. Doordat de quats ook op de kieuwen van vissen kunnen hechten, geeft dit een mechanische toxiciteit voor vissen [Baltus en Berbee, 1996]. Omdat quats weinig worden gebruikt als biocide en omdat ze makkelijk adsorberen aan organische stoffen zullen deze stoffen waarschijnlijk geen problemen opleveren voor zowel aquatische organismen als voor de mens.

Broomverbindingen

β -broom- β -nitrostyreen is zeer toxisch voor kreeftachtigen en vissen met LC50 waarden van respectievelijk 24 $\mu\text{g/l}$ en 17-57 $\mu\text{g/l}$. Voor algen zijn geen gegevens beschikbaar. Het indicatieve MTR voor de stof is 0,02 $\mu\text{g/l}$. Voor drinkwater kan de norm van 0,1 $\mu\text{g/l}$ voor pesticiden (individueel) gebruikt worden. De dosering in koelsystemen bedraagt 1-5 mg/l . Ook hier zou in een worst-case benadering waarin de gedoseerde stof volledig in het water terecht komt en niet afbreekt, een overschrijding van het MTR en de drinkwaternorm optreden in alle wateren. β -broom- β -nitrostyreen hydrolyseert echter zeer snel naar benzaldehyde, benzoëzuur en broomnitromethaan [Baltus en Berbee, 1996]. Over broomnitropropaandiol is weinig bekend. Het gebruik van β -broom- β -nitro-styreen in koelsystemen kan mogelijk via het afbraakproduct een probleem opleveren voor aquatische organismen in oppervlaktewater en voor de mens via de consumptie van drinkwater.

Alhoewel broomnitropropaandiol in Nederland toegelaten is, is van het gebruik niets gebleken. De stof hydrolyseert nauwelijks en breekt waarschijnlijk ook langzaam af [Boethling, 1993]. De toxiciteit voor vissen varieert van 35,7 tot 57,6 mg/l (LC50), voor kreeftachtigen van 1,4 tot 5,9 mg/l (LC50) en voor algen 0,02 mg/l (EC50). Het indicatieve MTR voor de stof is 0,2 $\mu\text{g/l}$ [Baltus en Berbee, 1996]. Voor drinkwater kan de norm van 0,1 $\mu\text{g/l}$ voor pesticiden (individueel) gebruikt worden. De gehanteerde dosis is onbekend zodat geen indicatie gegeven kan worden van het risico voor aquatische organismen en de mens. Door Tas et al (1996) is een risicobeoordeling uitgevoerd voor een groep koelwaterbiociden, zie tabel 4. Voor broomnitropropaandiol vonden zij een risicoquotiënt voor het aquatische milieu (ver) boven de 1.

Tabel 4 Risicoschatting voor enkele koelwaterbiociden [uit Tas et al, 1996]

Stof	Gebruikte dosis in mg/l	Geschatte concentratie in oppervlaktewater in mg/l *	PEC/LC50 acuut	PEC/NOEC chronisch	PEC/NEC (ecosysteem-benadering)
2-broom-2-nitro-propaan-1, 3-diol	100	33,8	2,6-41	100 (alg)	4.100
2,2-dibroom-3-nitrilo propionamide	2-4	0,03	0,03-0,08	-	8
poly(oxyethyleen(dimethyl-amino)-ethyleen.....)	10	3,3	7-33	-	3.300

* afgeleid uit andere waarden in Tas, et al (1996)

De toxiciteit van dibroomnitrilopropionamide voor kreeftachtigen varieert van 0,7 tot 0,86 mg/l, voor vissen van 1,8 tot 10,1 mg/l en algengroei wordt geremd vanaf een concentratie van 2 mg/l. Het indicatieve MTR is 7 µg/l. Voor drinkwater kan de norm van 0,1 µg/l voor pesticiden (individueel) gebruikt worden. De voor toepassing geadviseerde dosis is 4-10 mg/l.

Ook hier zal in het scenario waarin de gedoseerde stof volledig in het water terecht komt en niet afbreekt, een overschrijding van het MTR en de drinkwaternorm optreden in alle wateren. In water wordt de stof afgebroken tot dibroomacetonitril. Deze metaboliet is toxischer dan de oorspronkelijke stof. In aanwezigheid van organisch materiaal zal voornamelijk afbraak tot monobroomnitrilopropionamide optreden. Deze metaboliet is minder toxisch dan de stof zelf [Baltus en Berbee, 1996] en breekt waarschijnlijk snel af af (biodegradatie, Boethling, 1993).

Het gebruik van dibroomnitrilopropionamide in koelwater systemen kan via zijn metabolieten mogelijk een probleem opleveren voor aquatische organismen in oppervlaktewater. Blootstelling van de mens wordt niet verwacht.

In de risicobeoordeling voor een koelwaterbiociden, (tabel 4) was het risicoquotiënt voor dibroomnitrilopropionamide boven de 1 [Tas et al., 1996]. Omdat is uitgegaan van de gebruikelijke conservatieve aannames (geen afbraak, zeer geringe verdunning in het oppervlaktewater), is niet duidelijk in hoeverre er werkelijk sprake is van een milieu-risico van dibroomnitrilo-propionamide.

Oxidatieve biociden

Broomverbindingen

Natriumbromide is chronisch toxisch voor kreeftachtigen op een niveau van 30 mg/l. Natriumbromide wordt echter altijd in combinatie met chloorbleekloog toegepast zodat dit qua toxiciteit te vergelijken is met broomchloordimethylhydantoïne [Baltus en Berbee, 1996].

Chloorverbindingen

Chloorbleekloog: in het afvalwater (spui) zullen zowel HOCl en OCl⁻ voorkomen. De concentratie van totaal chloor (zowel chloor als de gechlloreerde producten) waarbij voor vissen geen effecten te verwachten zijn, wordt geschat op < 0,001 mg/l. Algen groei wordt al geremd bij een concentratie van 0,001 mg/l totaal chloor. De LC50 voor kreeft-achtigen voor HOCl en OCl⁻ zijn respectievelijk 0,005 en 0,006 mg/l. De chlooramines zijn iets minder toxisch met een LC50 voor kreeftachtigen van 0,016 en 0,017 mg/l voor respectievelijk monochlooramine en dichlooramine.

In het oppervlaktewater zullen voornamelijk de minder toxische chlooramines voorkomen omdat het vrije chloor snel zal reageren. De halfwaardetijd van vrij chloor of chloorbleekloog is in water enkele minuten. Restconcentraties kunnen tot 24 uur aanwezig blijven. Ook de concentraties van de andere bijproducten zullen over het algemeen in de range 1-100 µg/l liggen. Deze stoffen kunnen echter wel carcinogeen (trihalomethanen, chloorfenolen) of mutageen (haloacetonitril, gechlloreerde ketonen) zijn. De geadviseerde dosering is 0,1-0,2 mg/l. Het indicatieve MTR voor vrij beschikbaar chloor is 0,3 µg/l [Baltus en Berbee, 1996].

In de ergst denkbare situatie waarin de gedoseerde stof volledig in het water terecht komt en niet afbreekt, zal gedurende korte tijd een overschrijding van het indicatieve MTR optreden. Door het reactieve karakter van de gechlloreerde producten zal er echter zeer snel nog maar een fractie van de beginconcentratie over zijn, waardoor het risico voor aquatische organismen en de mens te verwaarlozen zal zijn. Bovendien is bij doorstroomsystemen de dosering erop gericht om het verlies aan actief chloor via spuiwater te minimaliseren.

Chloorbleekloog wordt ook in het kader van desinfectie in zwembaden toegepast en beleid hiervoor wordt ontwikkeld.

Het risico van de mutagene en carcinogene reactieproducten kan niet worden beoordeeld.

Organische Stoffen

Broomchloordimethylhydantoïne valt in water snel uiteen in HOBr, HOCl en dimethylhydantoïne. Als bijproduct worden ook broomamines gevormd. HOBr is het primaire biocide. De toxiciteit van totaal broom varieert voor vissen (LC50) van 0,4 tot 2,25 mg/l en voor kreeftachtigen (LC50) 0,75 mg/l. Dimethylhydantoïne is niet acuut toxisch met een LC50 voor vissen en kreeftachtigen van respectievelijk > 6.100 mg/l en > 1.300 mg/l. Chlooroxidanten blijken toxischer te zijn dan broomoxidanten uitgedrukt in mg/l. Uitgedrukt in equivalenten/l blijken broomoxidanten 2-5 keer toxischer te zijn dan chlooroxidanten. Broomoxidanten breken sneller af dan chlooroxidanten.

Het gebied dat door de afvalwaterstroom beïnvloed wordt, is bij chlooroxidanten acht keer groter dan bij broomoxidanten volgens veldonderzoek. Doordat de broomamines ook een biocide werking hebben is er in totaal minder biocide nodig dan bij op chloor gebaseerde biociden. De dosering van broomchloordimethylhydantoïne is 2-7 mg/l.

Er is geen indicatieve MTR afgeleid voor broomchloordimethylhydantoïne en ook niet voor bromide. Maar er kan gebruik gemaakt worden van de norm voor pesticiden. De streefwaarde voor oppervlaktewater en de drinkwaternorm voor individuele pesticiden is 0,1 µg/l (zie tabel 3.5 in bijlage 3).

Tabel 5 De emissie van koper naar oppervlaktewater

Emissiebron	Type emissie	Emissie naar oppervlakte-water in ton/jr	Percentage van de totale emissie naar oppervlaktewater
Antifouling	totaal	44 (1993) ¹	41,4% ¹
	uitloging recreatievaart	16 ¹ ; 9 ²	17% ¹ ; 41% ³
	waterstralen recreatievaart	0,55 ²	0,4% ³
Waterleidingen	uitloging	26 (1993) ¹	25,1% ¹

1 GIDS werkgroep koper, 1996

2 CIW/CUWVO, in druk

3 99% uitloging 1% waterstralen [CIW/CUWVO, in druk] genomen van 41,4% [GIDS werkgroep koper, 1996]

4 Slooff et al., 1990b

Zink

De belangrijkste emissiebron van zink naar het compartiment water is corrosie van zink en verzinkt staal (> 85%) [Janus et al., 1994]. Zinkboraat en zinkoxalaat geven in principe geen belasting van het oppervlaktewater [AMECO, 1996].

Overige antifouling

Kopervrije antifouling (± 15.000 liter per jaar) bevatten veelal andere biociden, zoals bijvoorbeeld dichlofluanide. De milieubezwaarlijkheid van deze biociden ten opzichte van koperhoudende antifouling is nog onbekend [CIW/CUWVO, in druk].

Bariummetaboraat geeft bij normale toepassing geen belasting van het oppervlaktewater (AMECO 1996).

Van metaboraat, bitumen en de organische verbinding 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine zijn geen gebruiks- en emissiegegevens bekend.

3.3.3 Meet- en analysemethoden

Koper

De totale hoeveelheid koper wordt bepaald door electrolytische of iodometrische methoden. Residuen kunnen worden bepaald door reactie met geconcentreerd zwavelzuur en colorimetrische schattingen van derivaten of door AAS [Worthing, 1987]. De gebruikelijke analysetechnieken zijn spectrometrie (ICP-AES, AAS) en heroplossingsvoltmetrie (DPASV). Ook neutron-activeringanalyse (NAA) kan worden gebruikt. De onderste analysegrenzen voor deze technieken liggen in de range van 1-100 ng/g en 0,1-10 µg/l. Voor analyse moet het gefilterde monster aangezuurd worden tot pH 2 waarna op de onopgeloste fractie een ontsluitingsprocedure moet worden toegepast met een mengsel van zuren. Moeilijk oplosbare zouten, oxiden en koper kunnen pas na ontsluiting met fluorwaterstof worden bepaald [Slooff et al., 1990b].

De AAS-, ICP (inductief gekoppelde plasma) en de neocuproïne methode (detectielimiet 3 tot 6 µg Cu) worden aanbevolen vanwege hun onafhankelijkheid van interferenties. The bathocuproïne methode kan gebruikt worden voor drinkwater (detectielimiet 20 µg/l) [Eaton et al., 1995].

Zink

Het zinkgehalte in water kan bepaald worden met voltammetrische en atomaire-absorptie bepalingen. Een zeer gevoelige en specifieke methode is kathodische stripping voltammetrie (absorptie voltammetrie) met een detectielimiet van 10^{-10} tot 10^{-11} mol/l. De analyse van zink in zoet oppervlaktewater kan worden bepaald met AAS na ontsluiting met zuur en met ICP-AES (inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie) na ontsluiting met zuur [Cleven et al., 1992]. In BKH (1996) worden voor de AAS- (NEN 6443) en de ICP-AES methode (NEN 6426) respectievelijk detectielimieten van 2 en 6 µg/l gegeven. De AAS- en de ICP-methode (1 µg Zn) worden aanbevolen. De dithizone methode wordt gebruikt voor drinkbaar water en de zincon methode voor elk soort water [Eaton, et al, 1995].

Barium

Analyses worden uitgevoerd met AAS of ICP [Eaton et al., 1995].

Overige stoffen

Voor bariummetaboraat, bitumen en 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine is geen informatie gevonden.

3.3.4 Concentraties in het milieu

Alleen voor 2-methylthio-4-t-butyl-amino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine is een concentratie in het oppervlaktewater geschat die het gevolg is van uitloging uit antifouling [Tas et al., 1996]. Deze concentratie is echter uiterst onbetrouwbaar omdat uitlooggetallen ontbreken en men is uitgegaan van een aangenomen uitloogwaarde. De geschatte concentratie in water bedroeg 0,09 mg/l [Tas et al., 1996].

Voor de andere antifouling stoffen bestaan er geen metingen of schattingen van de concentraties in water ten gevolge van uitloging.

Voor koper en zink bestaan er wel metingen in water. Deze concentraties in het oppervlaktewater houden echter geen verband met uitloging uit antifoulingmiddelen.

Van koper vindt de meeste aanvoer plaats via de grote rivieren. De concentratie koper in regionale wateren varieerde in 1985 van 2,3 tot 22 µg/l en in rijkswateren van 1,5 tot 6,7 µg/l [Slooff et al., 1990b]. Voor zink varieerden de concentraties totaal-zink van 17 tot 61 µg/l in 1991 en van 10 tot 41 µg/l voor opgelost zink [BKH, 1993].

Voor metaboraat en bitumen zijn geen gegevens over concentraties in water gevonden.

3.3.5 Gedrag in milieu

Koper

De koperzouten kunnen afgebroken worden, maar de zware metaal-ionen blijven in het milieu aanwezig. Koper adsorbeert in water aan zwevende deeltjes. Een klein deel van de stof is als vrij metaal-ion in water aanwezig. Deze adsorptie is onder andere afhankelijk van pH, redoxpotentiaal en de aanwezigheid van zwevende stofdeeltjes. Koper wordt in sterke mate geaccumuleerd (BCF > 1.000) voornamelijk in schelpdieren. Koper bio-magnificeert niet [Slooff et al., 1990b].

Zink

Zink bindt aan sediment en zwevende deeltjes. Deze adsorptie is afhankelijk van pH en temperatuur. Bij een pH stijging van 6,5 naar 9 neemt de adsorptie toe van 20% naar 90%. Zink bioaccumuleert in aquatische organismen. De BCF waarden liggen tussen 100 en 1.000 en zijn het hoogst voor krabben, oesters en insectenlarven (BCF 10.000 - 100.000). Zink biomagnificeert niet [Cleven et al., 1992].

Bariummetaboraat

Er is geen informatie beschikbaar over het gedrag van bariummetaboraat in water.

Bitumen

Bitumen breekt niet snel af en de componenten hebben log Kow-waarden groter dan 6 wat betekent dat bioaccumulatie kan optreden. Verwacht wordt echter dat bitumen geen gevaar voor het aquatische milieu oplevert [CONCAWE, 1995].

Organische stof

Volgens het Syracuse programma [Boethling, 1993] is 2-methyl-thio-4-t-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine biologisch niet goed afbreekbaar (zie tabel 4.3 in bijlage 4). De geschatte log Kow is -0,18 [Boethling, 1993]] (zie tabel 5.3 in bijlage 5). Dit geeft aan dat de stof zeer hydrofiel is en niet zal bioaccumuleren.

3.3.6 Toxiciteit

Gegevens over de toxiciteit van deze stoffen zijn opgenomen in bijlage 3, tabel 3.3. Voor de beoordeling van de toxiciteitsgegevens is gebruik gemaakt van de classificatie zoals beschreven in bijlage 7.

Koper

Koperverbindingen hebben een sterk irriterende werking op de huid en de slijmvliezen. Na resorptie kunnen lever- en nierbeschadigingen en veranderingen in het bloedbeeld voorkomen [Anon, 1986].

De acute orale LD50 voor koper(I)oxide varieert van 140 tot 470 mg/kg (zie tabel 3.3 in bijlage 3). Dit indiceert dat koper matig tot zeer toxisch is voor zoogdieren.

De koperoxiden zijn slecht oplosbaar zodat de beschikbaarheid van deze koperverbindingen in water gering is.

Koperzouten zijn zeer giftig voor waterorganismen [Anon, 1986]. Koper is acuut zeer toxisch tot matig toxisch voor kreeftachtigen en vissen en weinig toxisch voor algen. Chronisch is koper weinig tot matig toxisch voor kreeftachtigen en vissen (zie tabel 3.3 in bijlage 3).

Zink

Zinkoxide is zeer weinig toxisch voor zoogdieren met acute orale LD50-waarden van > 5.000 mg/kg (zie tabel 3.3 in bijlage 3). Zinkoxide is bovendien slecht oplosbaar in water (4-6 ppm Zn; zie tabel 5.3 in bijlage 5).

Voor de amfibie *Bufo bufo japonicus* is een acute LC50 waarde van 3,2 mg/l gevonden wat onder de oplosbaarheidsgrens ligt en indiceert voor een matige toxiciteit. Voor de andere zinkverbindingen gebruikt voor antifouling zijn geen toxiciteitsgegevens gevonden.

Wel zijn voor andere zinkverbindingen toxiciteitsgegevens beschikbaar (zie tabel 3.3 in bijlage 3). De chronische aquatische toxiciteit voor algen en kreeftachtigen varieert van zeer toxisch tot weinig toxisch en voor vissen van matig toxisch tot zeer weinig toxisch.

Bariummetaboraat

Er is geen informatie beschikbaar over de toxiciteit van bariummetaboraat.

Bitumen

De acute orale LD50 voor ratten van > 5.000 mg/kg indiceert voor een lage toxiciteit voor zoogdieren. Voor aquatische organismen is bitumen niet giftig in verband met de hoge molecuulgewichten van de stof (zie tabel 3.3 in bijlage 3).

Organische stof

De acute orale LD50 voor 2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine is 200 mg/kg (zie tabel 3.3 in bijlage 3) zodat de stof matig giftig is voor zoogdieren.

Voor kreeftachtigen is de stof weinig toxisch en voor vissen zeer toxisch met een acute LC50 waarde van 0,86 mg/l (zie tabel 3.3 in bijlage 3).

3.3.7 Milieuhygiënische evaluatie

Koper

Antifouling is één van de twee grootste diffuse bronnen van koper-emissie naar oppervlaktewater in Nederland (in 1996 41,4%: 43,7 ton/jr) [GIDS werkgroep Koper, 1996]. Van de totale koperemissie naar water in Nederland is 70% het gevolg van instroom vanuit het buitenland.

De belangrijkste blootstellingsroutes voor de mens zijn voedsel en drinkwater. De TDI is 140 µg/kg l.g. per dag en het feitelijke blootstellingsniveau is 20-30 µg/kg l.g. per dag. Aangezien de TDI niet wordt overschreden, wordt het risico voor de algemene bevolking verwaarloosbaar geacht [Janus et al., 1994]. Er zijn echter geen concentraties in oppervlaktewater bekend ten gevolge van uitloging uit antifouling. Plaatselijk zou dit verhoogde koperconcentraties kunnen geven. Voorts dient te worden opgemerkt dat koper vanuit waterleidingen een veel directere koperbelasting op het drinkwater geeft dan koper dat vanuit antifouling in het oppervlaktewater terecht komt.

Omdat er de concentratie van koper in het oppervlaktewater door uitloging uit anti-fouling onbekend is, is het risico van het gebruik van koper als antifoulingmiddel voor aquatische organismen niet in te schatten.

3.3.11 **Beleid**

In 1994 is het ministerie van VROM gestart met een plan van aanpak voor aangroeiwerende scheepsverven. Dit is de basis geweest voor het beleidsplan "aangroeiwerende scheepsverven". De beperking van de emissie uit aangroeiwerende scheepsverven wordt algemeen onderschreven. Voor Nederland wordt 100% reductie van emitterende mid-delen in 2010 nagestreefd. Dit kan door het schip als "gesloten systeem" te beschouwen en gebruik te maken van non-stick coatings en het mechanisch schoonmaken van de scheepsromp. Er is nog geen nieuwe nationale regelgeving. Van het uitvoeringsplan wordt elke 3-4 jaar een rapport uitgebracht. Twee aandachtsvelden zijn: de tributyltinproblematiek en de verontreiniging van binnenwateren met koper. Voor beide aandachtsvelden is een plan van aanpak opgesteld [Tweede Kamer, 1997]:

- 1 Voor TBT heeft het Marine Environment Protection Committee (VN-IMO-MEPC) een aanbeveling aangenomen om de maximale uitloging voor TBT-verven te limiteren. Dit heeft geleid tot beëindiging van het gebruik van de zogenaamde "free association" type verven met een hoge TBT-afgifte. Nu worden voornamelijk "self-polishing" copolymeren gebruikt met een lagere TBT-afgifte en een langere levensduur. De Noordzeelanden willen de TBT-emissies nog verder terugdringen en overwegen een verbod van het gebruik van de stof. Sinds 1990 is TBT reeds verboden op schepen kleiner dan 25 meter (EU richtlijn 89/677/EEG). De doelstelling is om over circa 5 jaar te komen tot een internationale beëindiging van het gebruik van TBT. TBT heeft voor kust- en zeescheepvaart prioriteit gekregen boven koper omdat koper in het zeemilieu minder problematisch is en internationaal niet ter discussie staat. Verder zijn nationaal maatregelen genomen bij werven en jachthavens. Voor de lange termijn wordt gewerkt aan een meer structurele oplossing voor de antifouling problematiek.

De doelstelling hiervoor is "het schip als gesloten systeem" te beschouwen en over circa 15 jaar geen middelen of methoden meer toe te passen waaruit bestrijdingsmiddelen vrijkomen. Dit kan bijvoorbeeld door gebruik van non-stick-coatings en/of periodiek mechanisch schoonmaken.

Het plan van aanpak voor TBT bestaat uit:

- a optimalisatie van de mogelijkheden ter beperking van de emissies;
- b ontwikkeling van alternatieven (tin vervangen door koper en organische biociden en schoonmaaktechnieken);
- c beïnvloeding van internationale kaders.

[Tweede Kamer, 1997].

- 2 Voor koper is beleid gevormd in het kader van het Rijn- en Noordzee-actieplan (RAP/NAP) waarbij de koperemissies met 50% teruggedrongen moeten worden tussen 1985 en 1995. Nationaal worden voornamelijk maatregelen getroffen bij werven en jachthavens.

De doelstelling is de vermindering van de koperbelasting van het oppervlaktewater door aangroeiwerende verven. Hiervoor is afstemming nodig met de aanpak van andere koperverontreinigende bronnen zoals koperen drinkwaterleidingen. Er is een gefaseerde aanpak waarbij in de eerste fase het probleem in kaart wordt gebracht en alternatieven worden verkend en voorlichting wordt gegeven. Hierna wordt een besluit genomen over voortgaande vermindering van de koperbelasting uit verven en eventueel een verbod op koperhoudende aangroeiwerende verven voor binnenwateren [Tweede Kamer, 1997].

LITERATUUR

- Ameco, 1996.
Evaluatie van het gebruik van niet-landbouw-bestrijdingsmiddelen in Nederland. Deel 1, Projectbeschrijving, conclusies en aanbevelingen.
- Ameco, 1996.
Evaluatie van het gebruik van niet-landbouw-bestrijdingsmiddelen in Nederland. Registratie-kaarten werkzame stoffen.
- Anoniem, 1985.
Bestrijdingsmiddelen, Deel 1, Gids voor de huishouding, SDU-uitgeverij.
- Anoniem, 1985.
Bestrijdingsmiddelen, Deel 2, Gids voor industrie, nijverheid en gezondheidszorg, SDU-uitgeverij.
- Anoniem, 1986.
Vergiftiging door bestrijdingsmiddelen, Compendium voor de arts, SDU-uitgeverij.
- Anoniem, 1995.
Effectiviteit van maatregelen voor emissiereductie van gewasbeschermingsmiddelen naar oppervlaktewater. Speed document, RIZA-notanr. 95.020, RIVM-notanr. 773003005.
- Anoniem, 1997.
Actieprogramma diffuse bronnen. Samen werken voor schoon water deel 1 en 2. UvW, IPO, VNG, Ministeries van V&W, LNV en VROM.
- Anonymus, 1991a.
The Agrochemicals handbook, 3rd ed., RSC, London, uit de database Dose, april 1997.
- Anonymus, 1991b.
The pesticide manual, 10th ed., uit de database Dose, april 1997.
- Arbeidsinspectie.
Opslag van en het werken met bestrijdingsmiddelen voor het verduurzamen en beschermen van hout. p 17.
- Baltus, C.A.M., R.P.M. Berbee, 1996.
Het gebruik van biociden in recirculatiekoelsystemen, RIZA-nota 96.036.
- Barreveld, H.L., 1991.
Organische microverontreinigingen in Rijn en Maas 1988-1990. RIZA-nota nr. 92.009.
- Berbee, 1989.
Onderzoek naar uitloging in oppervlaktewater van PAK en koper, chroom, arseen uit geïmpregneerd hout. DBW/RIZA-notanr. 89.049.
- BKH Adviesbureau 1992.
Ketenbeheerstudie steenkoolteer, VROM.
- BKH Adviesbureau 1993.
Herziening van de lijst met prioritaire stoffen, VROM.
- BKH Adviesbureau, 1996.
Actualisatie Chemisch Meetnet, RIZA, Bijlage 1.

- Boethling et al., 1993.
Program BIODEG, version 3.03, Jan. 1993. US EPA/OTS & Syracuse Research Corporation. P. Howard and W. Meylan, 1992. User'Guide for the Biodegradation Probability Program version 3. Syracuse Research Corporation, Chemical Hazard Assessment Division, Environmental Chemistry Center, Syracuse, NY 13210.
- Breukel, R.M.A., A.J.W. Phernambucq, A. Wilting, H.G.K. Teunissen-Ordelman en J.P.W. Geenen, 1996.
Sporen in water, zes jaar speuren. Evaluatie van het I-lijst onderzoek; verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland in de periode 1990-1995. RIZA-rapportnr. 96.075.
- Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie Sektion II, 1994.
Textilchemikalien in Österreich. Einsatzmengen, Anwendungsgebiete und ökologische Bewertung.
- CCRX, 1987.
Broom en Broomverbindingen.
- CCRX, 1990.
Metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen in het biologisch milieu in Nederland 1989.
- CIW/CUWVO, in druk.
Watersportinrichtingen.
- Cleven, R.F.M.J., J.A. Janus, J.A. Annema, W. Slooff, 1992.
Basisdocument zink, RIVM rapport 710401019.
- CONCAWE, 1995.
The classification and labelling of petroleum substances according to the EU dangerous substances directive, CONCAWE Brussels.
- Court, F.H. de la, 1990.
Aangroeiwerende verven, Chemische feitelijkheden 72.
- Crijns, O.M., P.B.M. Stortelder, P.C.M. Fintrop, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk en F.H. Wagemaker, 1992.
Trifenylnitroverbindingen, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. Watersysteemverkenningen. RIZA-nota 92.014.
- CUWVO, 1991a.
Waterverontreinigingsproblematiek bij het afsputten van recreatievaartuigen. CUWVO-werkgroep VI.
- CUWVO, 1991b.
Waterverontreinigingsproblematiek bij het stralen en conserveren bij scheepswerven voor beroepsvaart en grote jachten. CUWVO-werkgroep VI.
- Doorne, H, van, 1985.
Conserveermiddelen, Chemische feitelijkheden 30.
- Dose database, 1997.
Dictionary of Substances and their Effects, Royal Society of Chemistry (RSC).

- Eaton, A.D., L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, 1995.
Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association.
- Eijndhoven, J.C.M. van, 1986.
Chloor, Chemische feitelijkheden 37.
- Evers, E.H.G., J.H. van Meerendonk, R. Ritsema, J. Pijnenburg en J.M. Lourens, 1995.
Butyltinverbindingen, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. Water-systeemverkenningen. RIKZ-rapport 95.007.
- Gids-werkgroep Koper, 1996.
Koper, mogelijkheden voor de aanpak van koperbelasting in oppervlaktewater.
- Jonge, J.T. de, 1991.
Houtverduurzamingsmiddelen en -methoden, Chemische Feitelijkheden 82.
- Khangarot, B.S., P.K. Ray, 1989.
Ecotox. Environ.Saf. 18 (2).
- Kiewiet, A., 1992.
Niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen in het milieu, Deel 1, Ecologische aanvaardbaarheid, Chemiewinkel, Universiteit van Amsterdam.
- Knippenberg, J.A.J., P.J. Wermeskerken, 1986.
Informatiebundel houtverduurzaming, Serie Handhaving milieuwetten 1986/9, VROM.
- Liang, C.N., M.A. Tabatabui, 1978.
Effects of trace elements on nitrification in soils, Journal of Environmental Quality 7(2), 291-293.
- Mance, G., 1987.
Pollution threat of heavy metals in aquatic environments, Elseviers Applied Science, London.
- Ministerie van Verkeer en Waterstaat-DGSM, 1995.
Zeg nee tegen TBT. Inventarisatie van tributyltinverbindingen in antifouling op onder meer rijksvaartuigen.
- Nikunen, E., L. Riita, K. Arto, 1990.
Environmental properties of chemicals, research report no. 91, Ministry of environment, VAPK, Helsinki.
- Nitschke et al., 1992.
Fresenius J. Anal. Chem. 342, 711-713.
- RIWA, 1993a.
De samenstelling van het Rijnwater in 1990 en 1991.
- RIWA, 1993b.
De samenstelling van het Maaswater in 1989-1992.
- RIVM, 1995.
Stofstroomanalyses van zes zware metalen. Rapportnummer 601014010.
- Rohde, B.L., 1994.
Desinfectiemiddelen, Chemische feitelijkheden 106.

- Ruiter, A., 1986.
Koper, Chemische feitelijkheden 40.
- Sax, N.I, R.J. Lewis, sr, 1989.
Dangerous properties of industrial materials, Volume I, 7th edition, Van Nostrand Reinhold, New York.
- SHR, 1995.
Uitloging van gewolmaniseerd hout tijdens gebruik in de waterbouw, rap. 94.005 (Uit Tweede Kamer).
- Simms, J.R. et al., 1988.
Anal. Chem. 60, 2613-2620.
- Slooff, W., H.C. Eerens, J.A. Janus, J.P.M. Ros, 1989.
Integrated criteria document Fluorides, RIVM-rapport 758474010.
- Slooff, W., R.F.M.J. Cleven, J.A. Janus, P van der Poel, 1989b.
Basisdocument chroom, RIVM-rapport 758701001.
- Slooff, W., B.J.A. Haring, J.M. Hesse, J.A. Janus, R. Thomas, 1990a.
Basisdocument arseen, RIVM-rapport 758701002.
- Slooff, W., R.F.M.J. Cleven, J.A. Janus, J.P.M. Ros, 1990b.
Basisdocument Koper, RIVM-rapport 758474003, RIVM & VROM.
- STOWA, 1995.
Onderzoek naar de milieubezwaarlijkheid van polyelectrolyten in RWZI's, STOWA-rapport 95-17.
- Tas, J.W., 1993.
Fate and effects of triorganotins in the aqueous environment. Bioconcentration kinetics, lethal body burdens, sorption and physico-chemical properties. Proefschrift, Universiteit van Utrecht.
- Tas, J.W., M. Montforts, B.C. Rademaker en R. Luttik, 1996.
De milieu-evaluatie van organische niet-landbouw bestrijdingsmiddelen met USES 1.0. RIVM-rapportnr. 679101026.
- Teunissen-Ordelman, H.G.K., S.M. Schap, 1996.
Bestrijdingsmiddelen; Watersysteemverkenningen 1996, Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu, RIZA-nota 96.040.
- Tonkelaar, E.M. den, 1993.
Bestrijdingsmiddelen, Chemische feitelijkheden 94.
- Tweede Kamer, 1997.
Tweede Kamer stuk 25054 nr. 2.
- UNEP, 1994.
Environmental aspects of industrial wood preservation: a technical guide. Technical report series no. 20.
- Untis, V., A. Nollendorfa, D. Pakalne, 1974.
Little investigated trace elements in Chlorella, Tungsten. Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, 9, 35-40, cited on STN database.

- Verschueren, K., 1983.
Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, New York.
- VROM, 1994.
Environmental quality objectives in the Netherlands, VROM.
- Wee et al., 1982.
Anal. Chem. 54, 1631-1633.
- Weijland, J.W., 1989.
Conserveermiddelen in cosmetica, Chemische feitelikheden 65.
- WHO, 1981.
Arsenic, Environmental Health Criteria 18.
- WHO, 1982.
Chlorine and hydrogen chloride, Environmental Health Criteria 21.
- WHO, 1988.
Chromium, Environmental Health Criteria 61.
- Wijenberg, J.H.O.J., 1991.
Barium, Chemische feitelikheden 85.
- Worthing, C.R. et al., 1987.
The pesticide manual, the British Crop Protection Council.

BKH Adviesbureau

Bijlagen

Bijlage 1

Selectie van stoffen

Tabel 1.1 De keuze van houtverduurzamingsmiddelen

Stofnamen	Geselecteerd of reden afvallen bij selectie
2-fenylfenol	Niet meer toegelaten in 1996
2-(thiocyano methylthio)benzothiazool	Niet meer toegelaten in 1996
4-chloor-3-methylnatriumfenolaat ?	Niet meer toegelaten in 1996
ammoniumbichromaat	Geselecteerd
ammoniumbifluoride	Geselecteerd
arseenpentoxide	Geselecteerd
arseenzuur	Niet meer toegelaten in 1996
azaconazool	Geselecteerd
alkylbenzyldimethyl ammoniumchloride	Niet meer toegelaten in 1996
boorzuur	Geselecteerd
borax	Geselecteerd
carbendazim	Voornamelijk gebruikt in landbouw
carbendosulf	Niet meer toegelaten in 1996
chromtrioxide	Geselecteerd
creosoot	Op termijn niet meer toegelaten
cyfluthrin	Voornamelijk gebruikt in landbouw
cypermethrin	Voornamelijk gebruikt in landbouw
deltamethrin	Voornamelijk gebruikt in landbouw
dichlofluanide	Voornamelijk gebruikt in landbouw
didecyldimethylammoniumchloride	Geselecteerd
ethylhexanoaat	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
fenthothion	Niet meer toegelaten in 1996
folpet	Voornamelijk gebruikt in landbouw
kaliumbichromaat	Geselecteerd
kaliumbifluoride	Geselecteerd
kopernaftenaat	Geselecteerd
koper I oxide	Geselecteerd
koper II carbonaathydroxide	Geselecteerd
koper II oxide	Geselecteerd
kopersilicofluoride	Geselecteerd
kopersulfaat	Geselecteerd
methyleenbisthiocynaat	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
natrium arsenaat	Niet meer toegelaten in 1996
natriumbichromaat	Geselecteerd
natriumoctaboraat	Geselecteerd
natriumtetrafluoroboraat	Niet meer toegelaten in 1996
n-octyl isothiazolon	Niet meer toegelaten in 1996
permethrin	Voornamelijk gebruikt in landbouw
pentachloorfenol/natriumpentchloorfenolaat	Niet meer toegelaten in 1996
propiconazool	Geselecteerd
tebuconazool	Geselecteerd
tolyfluanide	Voornamelijk gebruikt in landbouw
tributyltinverbindingen	Voornamelijk gebruikt in landbouw
zinksilicofluoride	Geselecteerd
zinknaftenaat	Niet meer toegelaten in 1996
zineb	Voornamelijk gebruikt in landbouw

Tabel 1.2 De keuze van koelwaterbiociden

Stofnamen	Geselecteerd of reden afvallen bij selectie
β broom- β nitrostyreen	Geselecteerd
1-broom-3-chloor-5,5-dimethyl-dantoïne	Geselecteerd
2-broom-2-nitropropaan-1,3-diol (bronopol)	Geselecteerd
5-chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on	Geselecteerd
2,2-dibroom-3-nitrilo propionamide	Geselecteerd
2,2-dithiobisbenzamide	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
1,2-benz isothiazolin-3-on	Niet meer toegelaten in 1996
2-methyl-4-isothiazolin-3-on	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol	Geselecteerd
benzalkoniumchloride	Niet meer toegelaten in 1996
broomnitrostyreen	Geselecteerd
carbendazim	Voornamelijk gebruikt in de landbouw
dazomet	Geselecteerd
didecyldimethylammoniumchloride	Geselecteerd
glutaaraldehyde	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
isopropanol	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
methyleenbisthiocynaat	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
natriumchloriet	Niet meer toegelaten in 1996
natriumdichloorisocyanuraat	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
natriumhydroxide	Sterk reactief
natriumhypochloriet	Geselecteerd
poly[oxyethyleen(dimethylimino) ethyleen- (dimethyl-imino)ethyleen dichloride]	Geselecteerd
trichloorisocyaanzuur	Niet meer toegelaten in 1996
chloordioxide	Geselecteerd
natriumbromide	Geselecteerd
ozon	Sterk reactief
waterstofperoxide	Goed afbreekbaar en niet bioaccumulerend
alkyldimethylbenzylammoniumchloride	Geselecteerd
alkyldimethylethylbenzylammoniumchloride	Geselecteerd

Tabel 1.3 De keuze van antifoulingmiddelen

Stoffen	Geselecteerd of reden afvallen bij selectie
2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine	Geselecteerd
bariummetaboraat	Geselecteerd
bitumen	Geselecteerd
creosoot	Niet meer toegelaten in 1996
dichlofluanide	Voornamelijk gebruikt in de landbouw
diuron	Voornamelijk gebruikt in de landbouw
folpet	Voornamelijk gebruikt in de landbouw
koper	Geselecteerd
koper I oxide	Geselecteerd
koperresinaat	Niet meer toegelaten in 1996
koperthiocyanaat	Geselecteerd
tributyltinverbindingen	Voornamelijk gebruikt in de landbouw
trifenyltinhydroxide	Niet meer toegelaten in 1996
zineb	Voornamelijk gebruikt in de landbouw
zinkboraat	Geselecteerd
zinkoxalaat	Geselecteerd
zinkoxide	Geselecteerd
ziram	Voornamelijk gebruikt in de landbouw

Bijlage 2

Geselecteerde stoffen

Tabel 2.1 Geselecteerde houtverduurzamingsmiddelen

Stofgroepen	Geselecteerde stoffen
Chroom	ammoniumbichromaat (Cr ⁶⁺) kaliumbichromaat (Cr ⁶⁺) natriumbichromaat (Cr ⁶⁺) chromtrioxide (Cr ⁶⁺)
Boor	boorzuur borax natriumoctaboraaf
Arseen	arseenpentoxide
Koper	kopernaftenaaf koper(I)oxide koper(II)carbonaathydroxide koper(II)oxide kopersulfaat
Fluoriden	kopersilicofluoride kaliumbifluoride zinksilicofluoride ammoniumbifluoride
Organische verbindingen	propiconazool tebuconazool azaconazool
Quats	didecyldimethylammoniumchloride

Tabel 2.2 Geselecteerde koelwaterbiociden

Stofgroepen		Geselecteerde stoffen
Niet-oxidatief	Isothiazolines	5-chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on
	Quats	didecyldimethylammoniumchloride alkyldimethylbenzylammoniumchloride alkyldimethylethylbenzylammoniumchloride poly(oxyethyleen(dimethylimino)ethyleen-(dimethylimino)ethyleendichloride)
	Broomverbindingen	β -broom- β -nitrostyreen 2-broom-2-nitropropaan-1,3-diol 2,2,-dibroom-3-nitrilo propionamide
Oxidatief	Broomverbindingen	natriumbromide
	Chloorverbindingen	natriumhypochloriet chloordioxide natriumchloriet
	Hydantoinen	1-broom-3-chloor-5,5-dimethyl-dantoinen
	Overige	5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol dazomet

Tabel 2.3 Geselecteerde antifoulingmiddelen

Stofgroepen	Geselecteerde stoffen
Koper	Koper Koper(I)oxide Koperthiocyanaaf
Zink	Zinkboraaf Zinkoxalaaf Zinkoxide
Bitumen	
Bariummetaboraaf	
Organische verbinding	2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine

Bijlage 3

Toxiciteitsgegevens

Tabel 3.1 Toxiciteit van houtverduurzamingsmiddelen

Stofgroepen	Stoffen	Bacterie	EC50 alg mg/l	EC50/LC50 Kreeftacht. mg/l	LC50 vis mg/l	NOEC alg mg/l	NOEC Kreeftacht. mg/l	NOEC vis mg/l	LD50 oraal mg/kg
Arseen	arseenpentoxide			48-96h 0,8-12 As ¹ 96h 0,93 ^e	96h 1,1-82,4 As ¹	14d 0,01-10 ¹	28d >0,973 insect/moll. ¹ 14d >0,931 kreeft-acht. ¹ 28d 0,97 ^e	28d >=0,089 ^e 28d >=0,973 ^e	rat 8 ^e mus 55 ^e
Boor	boorzuur 10043-35-3			48h 133 ^b 48h 658-875 ^o	72h 1020 ^o 120h 1260 ^o	58 ^o	21d 80 ^o	60d 137-503 ^o	rat 2660 ^{o-o} mus 3450 ^{o-o} wmn LDLO 200 ^o rat 2700-5100 ^o rat LD0 3000-4000 ^o
	borax								rat 2660 ^o gpg 5330 ^o mus 2000 ^o rat 4500-6000 ^d
	natriumoctaboraat								rat 2000 ^o gpg 5300 ^o gpg 5300 ^d
Chroom	ammoniumbichromaat	24h EC0 10 ^o		48-96h 2-60 Cr6+/Cr3+ verbindingen ^f	96h 3,4-170 Cr6+ ^f 48h TLM 212 ^o 96h TLM 136 ^o 48h LC0 50 ^o				rat 350 mengsel ^e rat 80 ^o rat 54 ^o rat 64 ^o
	kaliumbichromaat			24h 0,5 ^f 48h 0,66-34,8 mollusca ^e 48h 0,77-0,9 Daphnia ^e 48h 0,24-0,66 ^f 24h 1,5 ^f 0,007 ^f 0,024f	96h 35,9-39,7 ^e 96h 28,93 ^e 96h 113-169 ^e 96h 18-61 ^f	4-7d 0,35-350 µg/l ^f	3w 35-350 µg/l ^f	3w-16m <0,2-6,65 ^f 412d 1,0 ^e 412d groei 0,0178-3,95 ^e 90d 0,05 ^e	mus 190 ^o gpg LDLO 163 ^e
	natriumbichromaat	3h EC50 75,5 ^o 24h EC0 100 ^o 16h TT 0,7 ^o	48h TT 1,2 ^o	48h 0,195 ^o 96h 4,4-12 Rotifera ^e 24h 1,4 ^o 14d >0,0175 reprod. ^o 48h 4 ^o 48h 0,122 ^o	96h 3,4-65,5 ^e 96h 69 ^o 96h 264 ^o 96h 4 ^e 96h 33,2 ^e 96h 10 ^o		4w EC 10 µg/l ^f	4w-22m 0,02-0,522 ^f 60d 0,11 ^o 60d 0,29 ^o 60d 0,54 ^o 60d 0,05 ^o 60d 0,15 ^o 32d 0,01-10 ^e 33d 0,1 ^e 113d 0,01 ^e 60d 0,52 ^o	rat 50 ^e rat 147 ^o rat 14-21 ^o rat 324 ^o rat 50 ^o
	chromtrioxide	24h EC0 500 ^o			96h 60 ^o 96h 40 ^o 48h LC0 100 ^o		3w <0,05-0,5 wor- men ^f 3w LC50 280-550 wormen ^f	28d LC50 0,35 ^o 8d LC50 2,2 ^o 7d LC50 1,32 ^o 7d LC50 0,06 ^o	rat 80 ^o mus 127 ^o

Stofgroepen	Stoffen	Bacterie	EC50 alg mg/l	EC50/LC50 Kreeftacht. mg/l	LC50 vis mg/l	NOEC alg mg/l	NOEC Kreeftacht. mg/l	NOEC vis mg/l	LD50 oraal mg/kg
Fluoriden	kopersilicofluoride								rat 350 mengsel ²⁰⁰ F ^h
	kaliumbifluoride		96h 43 NaF ^h	48h 340 NaF ^h	96h 3,1 (KF), 5,3 (NaF), mix of 3 fish sp. ^l				rat 180 NaF
	zinksilicofluoride								rat LDL0 100 ^o
	ammoniumbifluoride	EC50 2394 (98,7%) act. slib ^o EC50 4184 (98,7%) ^o			96h 0,8 (NH4F) mix of 3 fish sp. ^l 96h LC100 562 (98,7%) ^o 96h LC0 237 (98,7%) ^o	37% reduction 2 mg/l F ⁱ	3w 3,7 mg/l F ⁱ 3w 26 mg/l F ⁱ	10-20d LC100 2,3-8,5 mg/l F ⁱ 3w LC100 4,5 mg/l F	rat 130 ^o LDL0 gpg 150 ^o
Koper	kopernaftenaat			18 h 200 NEF mollusca ^l					mus LDL0 110 ^o rat >6000 ^o rat 450 ^o rat 1340 ^o
	koper(I)oxide		96h 65 ^o	24h 1,4 ^o 48h 0,51 ^o 400-600 ppb ^o	48h LC100 50-150 range ^o				rat 470 ^o rat 1340 ^o rat 470 ^{4c} rat 140-300 ^o
	koper(II)carbonaatdioxide								rat 159 ^o rbt 159 ^o mam 625 ^o brd 900 ^o
	koper(II)oxide								rat 700 ^o
	kopersulfaat			4d 0,037-2 mollusca ^o 4d 0,32-8,3 insecta ^o 2d 0,026-2,5 crustacea ^o	96h 0,025-1,5 ^o	< 0,005, 0,040 ^o (Cu-ion)	42d 0,008 mol-lu- sca/crustacea ^o 14d 0,032-0,56 crustacea ^o 82-100d 0,04 crustacea ^o	31-85d 0,08-0,057 groei ^o 11-85d 0,011-0,03 sterfte ^o	rat 300 ^o ^o man LDL0 857 GIT ^o rat 960 ^o
Organische verbindingen	propiconazool		0,76 ^a	11,5 ^a	3,3 ^a 20 ^d >100 ^d	0,32 ^a			1.490 ^a rat 1517 ^d
	tebuconazool		0,11 ^a	11,8 ^a 10-12 ^a	4,4 ^a 6,4 ^a 8,7 ^a	0,1 ^a	0,33a	0,01 ^a	625 ^a rat 4000 ^a mus 3000 ^a quail 4438, 2912, 1988 ^a
	azaconazool		67 ^a	86 ^a	14 ^a	1,2 ^a			310 ^a

Stofgroepen	Stoffen	Bacterie	EC50 alg mg/l	EC50/LC50 Kreeftacht. mg/l	LC50 vis mg/l	NOEC alg mg/l	NOEC Kreeftacht. mg/l	NOEC vis mg/l	LD50 oraal mg/kg
Quats	didecyldimethyl- ammoniumchloride								rat 84 ^a mus 268 ^a rat 500 quat ^a

Tenzij anders vermeldt zijn alleen gegevens van de stoffen die genoemd staan weergegeven.

a= Tas et al., 1996

b= Baltus & Berbee, 1996

c= Sax & Lewis, 1989 ; rbt=rabbit, gpg=guinea pig; mus=mouse: wmn=woman, brd=bird, mam=mammal, scu= toediening onder de huid , GIT= Effecten op het darmkanaal (Gastrointestinal tract), TER= teratogene effecten

d= Worthing et al., 1987

e= Anon, 1985 a en b

f= Slooff et al., 1989b

g= Mance, 1987

h= Nikunen et al., 1990

i= Slooff et al., 1990a

j= Slooff et al., 1989a

k= Anon, 1986

l= Khangarot & Ray, 1989

m= Untis et al., 1974

n= Liang et al., 1978

o= Hedset s van diverse stoffen

p= Court, 1990

q= Aquatox, 1996

r = ISIS/RISK Line, 1996.

Afkortingen:

TT= Toxic threshold

TLM= median toxic lethal concentration ~ LC50

LDL0=laagste toegediende dosis met letale effecten

Tabel 3.2 Toxiciteit van koelwaterbiociden

Stofgroepen	Stoffen	Inhibitie Slib	EC50 alg mg/l	EC50 kreeftacht. mg/l	LC50 vis mg/l	NOEC alg mg/l	NOEC kreeft- acht mg/l	NOEC vis mg/l	LD50 oraal mg/kg
Niet-oxidatief	Isothiazolines								
	5-chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on	98% - 10 mg/l ^b 81% - 1 mg/l 61% - 0,1 mg/l ^b	MIC 0,12 ^b MIC 0,03 ^b MIC 1 ^b MIC 0,25 ^b MIC 0,63 ^b MIC 0,03-0,5 ^b	48h 0,15 ^b	144h 0,54 ^b 144h 0,1 ^b 144h 0,12 ^b 144h 0,14 ^b				rat, mus 53-60 ⁱ
	Quats								
	didecyldimethylammoniumchloride								rat 84 ^c mus 268 ^c rat 500 quat ^b
	alkyldimethylbenzyl ammoniumchloride		MIC 5 ^b		96h 1-10 ^b				
	alkyldimethylethylbenzyl ammoniumchloride								rat 300 ^c mus 150
	poly[oxyethyleen(dimethylimino-) ethyleen-(dimethylimino)ethyleendichloride]		0,5 ^a	0,16 ^a 48h 0,0972 ^b	0,1 ^a 96h 0,26 ^b 96h 0,27 ^b 96h 4 ^b			1,32 ^b	rat 1850 ^a
	Broomverbindingen								
	β -broom- β nitrostyreen	69% - 25 mg/l ^b 60% - 2,5 mg/l ^b		48h EC 0,024 ^b 96h 0,051 ^b	96h 0,017 ^b 96h 0,027 ^b 96h 0,057 ^b				
	2-broom-2-nitropropan-1,3-diol		2,6 ^a MIC 6-50 ^b 72h 0,02 ^b	0,81 ^a 48h 1,4 ^b 48h 1,7 ^b 48h 5,9 ^b	13 ^a 96h 41,2 ^b 96h 35,7 ^b 96h 57,6 ^b	0,32 ^a	48h 0,32 ^b	96h 32 ^b 96h 18 ^b 96h 18 ^b	rat 180-400 ^d mus 270-400 ^d dog 250 ^d
	2,2,-dibroom-3-nitrilo propionamide		0,3 ^a MIC 2 ^b MIC 16 ^b MIC 16 ^b	0,5 ^a 96h 0,7 ^b 48h 0,86 ^b	1 ^a 96h 6,2 ^b 96h 10,1 ^b 96h 2,3 ^b 96h 2,3 ^b 96h 8,8 ^b 24h 3 ^b 48h 2,2 ^b 72h 1,9 ^b 96h 1,8 ^b			<9,0 ^b 4 ^b	rat 308 ^a

Stofgroepen	Stoffen	Inhibitie Slib	EC50 alg mg/l	EC50 kreeftacht. mg/l	LC50 vis mg/l	NOEC alg mg/l	NOEC kreeft- acht mg/l	NOEC vis mg/l	LD50 oraal mg/kg
Oxidatief	Broomverbindingen								
	natriumbromide	4h NOEC 3200-4 ^s 0d NOEC 3200-3 ^s	48h 0,008 ^c 96h 5-24 g/l ^s 96h 8,5-72 g/l ^s	96h LD ₅₀ 7900 ^b 96h >2000 ^b 48h EC ₅₀ 1 ^c 48h EC ₅₀ 0,011 ^c 48h 13500 ^c 48h 5-40 g/l ^s 48h >1000-40 ^s	96h >2000 ^b 96h >2000 ^b 96h 225 ^b 96h LD ₅₀ 16479 ^b 96h 0,016 ^c 96h 24-96 g/l ^s 96h 15-95 g/l ^s	7d 3200-7 ^s	16d EC ₅₀ 29 ^c 21d 10-21 ^s 21d 14-21 ^s 23d 7-23000 ^s	125d EC ₅₀ 180-225 ^c 24d 7-124000 ^s 20d 100-20 ^s 34d 700-34000 ^s 40d 3200-40 ^s	rat 3500 ^c rat 4200 ^s
	Chloorverbindingen								
	natriumhypochloriet	100% - 10 mg/l ^b 7d EC50= 0,0316 protozoa ^s	24h 0,4 ^s 24h 0,11 ^s 24h 0,095 ^s 24h 0,2 ^s 24h 0,33 ^s	24h 0,006 ^b 24h 0,005 ^s 24h 0,07-0,7 (12,7%) ^s 48h 1-13,6 mollusca ^s	48h 0,07 ^s 96h 5,9 ^s 96h 0,033-0,097 ^s 96h 0,023-0,052 ^s 96h 0,026-0,030 ^s 96h 5,9 ^s			subchr. LOEC 0,02 ^c	rat >5000 (4,7%) ^s rat 8200 (12,5%) ^s mus 880 ^s mus 5800 (50%) ^s
	chloordioxide				96h 0,02 ^b 96h 0,17 ^b 96h 0,15 ^b				
	natriumchloriet	3h EC50 2,2 ^s 3h EC50 120 ^s		48h 0,026 (80%) ^s 48h 0,29 (80%) ^s	48h 50 ^s 96h 500 ^s				rat 165 ^{c,s} mus 350 ^{c,s} gpg 300 ^{c,s} rat 375 (50%) ^s rat 204 (25%) ^s
	Organische stoffen								
	1-broom-3-chloor-5,5-dimethyl-dantoine			96h 0,46 ^b 48h 0,75 ^b	96h 0,87 ^b 96h 2,25 ^b 96h 0,40 ^b 96h 0,46 ^b				
	5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol								

Stofgroepen	Stoffen	Inhibitie Slib	EC50 alg mg/l	EC50 kreeftacht. mg/l	LC50 vis mg/l	NOEC alg mg/l	NOEC kreeft- acht mg/l	NOEC vis mg/l	LD50 oraal mg/kg
	dazomet	TGK= 20 act.slib ^b 17h EC10 1,8 ^e	96h 1 ^a	96h 6 24% dazomet ^f 48h 0,3 >90% dazomet ^g	50-65 24% dazomet ^h ^g 24h 0,09 Thion ^f 48h 0,045 Thion ^f 96h 10-22 basamid-granulat (98% dazomet) ^g 96h 0,46-1 basa- mid-granulat ^g 96h 1-2,15 basa- mid-granulat ^g 96h 0,16 N521 (?% dazomet) ^g 96h 4,6-10 98% dazomet ^g				rat 363 ^c mus 180 ^c rbt 120 ^c gpg 160 ^c rat 520 ^d rat 500 ^f mus 650 ^f

a= Tas et al., 1996

b= Baltus & Berbee, 1996

c= SAX & Lewis, 1989 ; rbt=rabbit, gpg=guinea pig; mus=mouse; wmn=woman, brd=bird, mam=mammal, scu= toediening onder de huid , GIT= Effecten op het darmkanaal (Gastrointestinal tract), TER= teratogene effecten

d= Worthing et al., 1987

e= Nikunen et al., 1990

f= Anon, 1986

g= Hedsets van diverse stoffen

h= Anon, 1985 a en b

i= De Bethizy, J.D. et al., 1986, Food.Chem.Toxicol. 24(1), 43-49.

Afkortingen:

TGK= Toxische grens concentratie

MIC= minimale inhiberende concentratie

Tabel 3.3 Toxiciteit van antifoulingmiddelen

Stofgroepen	Stoffen	EC50 alg mg/l	EC50 kreeftacht. mg/l	LC50 vis mg/l	NOEC alg mg/l	NOEC kreeftacht. mg/l	NOEC vis mg/l	LD50 mg/kg
Koper	Koper(I)oxide	96h 65 ^d	400-600 ppb ^b 24h 1,4 ^d 48h 0,51 ^d	48h LC100 50-150 range ^d				rat 140-300 ^b rat 470 ^{c,e,f} rat 1340 ^d
	Koperthiocyanaat							
Zink	Zinkboraat							
	Zinkoxalaat							
	Zinkoxide			52h LD0 220-262 mg/kg ^d 48h 3.2 Bufo bufo japonicus ^d	2 wk 0.005-0,4 ^e Zn SO ₄	1 wk-17 dg 0.008-0.4 ^e ZnCl ₂	lifecycle 0.03-1.3 ZnSO ₄	rat TDL0 6846 TER ^c rat >5000 ^d rat >15000 ^d mus 7950 ^d
Bariummetaboraat								
Bitumen				niet giftig i.v.m. hoge molecuulgewichten ^d				rat >5000 ^d
Organische verbinding	2-methylthio-4-t-butyl- amino-6-cyclopropyl- amino-s-triazine	-	49 ^a	0,86 ^a				200 ^a

a = Tas et al., 1996

b = Court, 1990

c = SAX & Lewis, 1989 ; rbt=rabbit, gpg=guinea pig; mus=mouse; wmn=woman, brd=bird, mam=mammal, scu= toediening onder de huid , GIT= Effecten op het darmkanaal (Gastrointestinal tract), TER= teratogene effecten

d = Hedsets van diverse stoffen

e = Worthing, et al , 1987

f = Anon, 1985 a en b

g = Janis, 1992 (Appendix Basisdocument zink)

Afkortingen:

TDL0=laagste toegediende dosis met effecten

Tabel 3.4 Normen voor houtverduurzamingsmiddelen

Stofgroep/Stofnaam	Grenswaarde oppervlaktewater Totaal in µg/l	Grenswaarde oppervlaktewater Opgelost in µg/l	Streefwaarde oppervlaktewater Totaal in µg/l	Streefwaarde oppervlaktewater Opgelost in µg/l	Norm oppervlaktewater voor inname drinkwater in µg/l	Drinkwaternorm in µg/l WLB	Drinkwaternorm in µg/l WHO	Indicatieve MTR in µg/l actieve stof
Arseen	10	8,6	5	4	20	50, cat.I	10	
Boor					1000		500 (aanbeveling)	
Chroom	20	2	5	0,5	50	50, cat I	50	
Fluoride	1.500				≤ 1.000	1100 cat.I	1.500	
Koper	3	1,3	3	1	≤ 50	100, cat. I	2.000	
Organisch								
propiconazool					≤ 0,1 niet-chloor pesticiden individueel	0,1 cat. I pesticiden individueel		
tebuconazool					≤ 0,1 niet-chloor pesticiden individueel	0,1 cat. I pesticiden individueel		
azaconazool					≤ 0,1 niet-chloor pesticiden individueel	0,1 cat. I pesticiden individueel		
Quats								
didecyldimethyl ammoniumchloride								

Alle gegevens uit VROM, 1994, Stoffen en normen

Afkortingen:

WLB = Waterleidingbesluit

WHO = World Health Organisation

Cat.I = bevat die stoffen waarvan de in het WLB vastgestelde eisen niet mogen worden overschreden.

Cat.IV = bevat die stoffen waarvan de waarden slechts mogen worden overschreden indien niet kan worden gevegd om de vastgestelde eisen na te komen.

Tabel 3.5 Normen voor koelwaterbiociden

Stofgroep/Stofnaam	Grenswaarde oppervlaktewater Totaal in µg/l	Grenswaarde oppervlaktewater Opgelost in µg/l	Streefwaarde oppervlaktewater Totaal in µg/l	Streefwaarde oppervlaktewater Opgelost in µg/l	Norm oppervlakte-water voor inname drinkwater in µg/l	Drinkwaternorm in µg/l WLB	Drinkwaternorm in µg/l WHO	Indicatieve MTR in µg/l actieve stof
Niet-oxidatief								0,1 ^a
<i>Isothiazolines</i>								
<i>Quats</i>								
<i>Broomverbindingen</i>								
β-broom-β-nitrostyreen								0,02 ^a
2-broom-2-nitro-(1,3)-propanediol								0,2 ^a
2,2-dibroom-3-nitropropionamide								7 ^a
Oxidatief								
<i>Broomverbindingen</i>								
natriumbromide	8.000 ^b							
<i>Chloorverbindingen</i>								
natriumhypochloriet (chloorbleekloog)	200000 chloride ^b				≥ 200000 chloride ^b	150000, cat. IV, chloride ^b		0,3 ^a
natriumchloriet	200000 chloride ^b				≥ 200000 chloride ^b	150000, cat. IV, chloride ^b		0,3 ^a
chloordioxide	200000 chloride ^b				≥ 200000 chloride ^b	150000, cat. IV, chloride ^b		
<i>Organische stoffen</i>								
1-broom-3-chloor-5,5-dimethyl hydantoïne								
5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol								
dazomet								
Pesticiden norm				≥ 0,1 niet-chloor pesticiden individueel ^b	0,1 cat. I pesticiden ^b individueel			

a Baltus & Berbee, 1996

b Stoffen en normen

Afkortingen:

WLB = Waterleidingbesluit

WHO = World Health Organisation

Cat.I = bevat die stoffen waarvan de in het WLB vastgestelde eisen niet mogen worden overschreden

Cat.IV = bevat die stoffen waarvan de waarden slechts mogen worden overschreden indien niet kan worden gevegd om de vastgestelde eisen na te komen

Tabel 3.6 Normen voor antifoulingmiddelen

Stofgroep/Stofnaam	Grenswaarde oppervlaktewater Totaal in µg/l	Grenswaarde oppervlaktewater Opgelost in µg/l	Streefwaarde oppervlaktewater Totaal in µg/l	Streefwaarde oppervlaktewater Opgelost in µg/l	Norm oppervlaktewater voor inname drinkwater in µg/l	Drinkwaternorm in µg/l WLB	Drinkwaternorm in µg/l WHO	Indicatieve MTR in µg/l actieve stof
Koper	3	1,3	3	1	≤ 50	100, cat. I	2.000	
Zink	30	2	9	2	≤ 200	100, cat. IV	5.000	
Bitumen								
Bariummetaboraat								
2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine					≤ 0,1 niet-chloor pesticiden individueel	0,1 cat. I pesticiden individueel		

Alle gegevens uit VROM, 1994, Stoffen en normen

Afkortingen:

WLB = Waterleidingbesluit

WHO = World Health Organisation

Cat.I = bevat die stoffen waarvan de in het WLB vastgestelde eisen niet mogen worden overschreden.

Cat.IV = bevat die stoffen waarvan de waarden slechts mogen worden overschreden indien niet kan worden gevergd om de vastgestelde eisen na te komen.

Bijlage 4

Afbreekbaarheid

Tabel 4.1 Afbreekbaarheid van houtverduurzamingsmiddelen

Stofnaam	Hydrolyse- halfwaardetijd	DT50 hydrolyse in dagen	Verdamping uit water in dagen	DT50 water/sed. in dagen	Fotodegradatie/fotolyse halfwaardetijd in dagen	Biodegradatie	Biodegradatie Syracuse ^{a,c}	Verwachte persistentie
Arseen arseenpentoxide								
Boor boorzuur borax natriumoctaboraat								
Chroom ammoniumbichromaat kaliumbichromaat natriumbichromaat chroomtrioxide								
Fluor kopersilicofluoride kaliumbifluoride zinksilicofluoride ammoniumbifluoride								
Koper kopernaftenaat koper(I)oxide koper(II)carbonaathydroxide koper(II)oxide kopersulfaat								
Organische stoffen azaconazool			298,7 jaar ^a		0,68 (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a		lineair p=-0,64 non-linear p=0 ultimate =1,89	
propiconazool			136,3 jaar ^a	57 ^b	0,39 (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a		lineair p=-0,66 non-linear p=0 ultimate =1,8	
tebuconazool				365 ^b				
Quats didecyldimethylammoniumchloride								
Overig methylenebisthiocynaat					2,3 uur (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a		lineair p=0,69 non-linear p =0,76 ultimate =2,9	
ethylhexanoaat					1,3 d (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a		lineair p=0,86 non-linear p=0,97 ultimate =3,5	

a Boethling et al., 1993

b Tas et al., 1996

c Als beide p-waarden >0,5 dan is de stof goed afbreekbaar, ultimate geeft aan dat bij 5 afbraak plaats vondt in uren, bij 4 in dagen, bij 3 in weken, bij 2 in maanden en bij 1 langer; ultimate = 3,54 wil dus zeggen dat de of in enkele dagen tot enkele weken wordt afgebroken

Tabel 4.2 Afbreekbaarheid van koelwaterbiociden

Stofnaam	Hydrolyse- halfwaardetijd	D150 hydrolyse in dagen	D150 water/seed. in dagen	Fotodegradatie/ fotolyse	Biodegradatie	Biodegradatie Syracuse ^{a,d}	Verwachte persistentie
Niet-oxidatief							
1,2-benz isothiazolin-3-on				0,042 d (12h, 1,5E6 OH/cm3) ^a		lineair p=1,02 non-lineair p=0,98 ultimate = 2,42	
isothiazolines	100d - pH 4-4,5 - 7 °C ^e 83 d - pH 8 - 7 °C ^e 11,4d - pH 8 - 25 °C ^e 6,8d - pH 8 - 30 °C ^e 2,6d - pH 8 - 40 °C ^e 8,2d - pH 11 - 7 °C ^e 0,072d - pH 11 - 40 °C ^e rivierwater > 100d ^e			UV 5-11d ^e	rivierwater mogelijk <1 d ^e	lineair p=0,56 non-lineair p=0,28 ultimate =2,70 5 chloor-2-methyl-4- isothiazolin-3-on lineair p=0,69 non-lineair p=0,80 ultimate =2,94 2 methyl-4- isothiazolin-3-on	< 1 d ^e
Broomverbindingen							
β-broom-β-nitrostyreen	6u - pH 5 - 25 °C ^e 4,8u - pH 7 - 25 °C ^e 0,6u - pH 6-7 - 50 °C ^e 1,5u - pH 8,5 - 25 °C ^e <0,1u - pH 9 - 50 °C ^e			-	-	lineair p=0,72 non-lineair p=0,05 ultimate =2,75	-
2-broom-2-nitro-(1,3)-propaandiol	>6 j - pH 6 - 5 °C ^e 6 j - pH 6 - 22-25 °C ^e > 4mnd - pH 6 - 30 °C ^e 4 mnd - pH 6 - 40 °C ^e 36u - pH 6 - 60 °C ^e 6 mnd - pH 8 - 5 °C ^e 4 mnd - pH 8 - 22-25 °C ^e 14d - pH 8 - 30 °C ^e 8d - pH 8 - 40 °C ^e 3u - pH 8 - 60 °C ^e		1.000 ^b	24 u -pH 4 -25 °C ^e	gering ^c	lineair p=0,74 non-lineair p=0,02 ultimate =2,89	> 1 w ^e

Stofnaam	Hydrolyse- halfwaardetijd	D150 hydrolyse in dagen	D150 water/sed. in dagen	Fotodegradatie/ fotolyse	Biodegradatie	Biodegradatie Syracuse ^{a,d}	Verwachte persistentie
2,2-dibroom-3-nitropropionamide	38d - pH 6 - 10 °C ^c 12d - pH 6 - 20 °C ^c 3d - pH 6 - 30 °C ^c 20u - pH 6 - 40 °C ^c 13u - pH 8 - 10 °C ^c 3u - pH 8 - 20 °C ^c 1u - pH 8 - 30 °C ^c 0,2u - pH 8 - 40 °C ^c 1,5u - pH 9 - 10 °C ^c 0,5u - pH 9 - 20 °C ^c 0,15u - pH 9 - 30 °C ^c	1 ^b	1.000 ^b	-	-	lineair p=0,87 non-linear p=0,02 ultimate =2,37	< 1 d - < 1 w ^c
Quats	-			-	redelijk binnen 1 mnd ^e		enkele dagen tot 1 mnd ^e
Overig							
2,2-dithiobisbenzamide						lineair p=1,02 non-linear p=0,98 ultimate =2,42	
glutaaraldehyde				2,7 uur (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a	88% na 5 d	lineair p=1,27 non-linear p=1,0 ultimate =3,02	
methyleenbisthiocyaan	stabiel - pH - 24 °C 21u - pH - 24 °C 2,2u - pH - 24 °C			2,3 uur (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a		lineair p=0,69 non-linear p=0,76 ultimate =2,91	
natriumhydroxide				76,4 d (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a		lineair p=0,73 non-linear p=0,92 ultimate =3,1	
Oxidatief							
Broomverbindingen							
natriumbromide		waterhalfwaardetijd van vrij broom van enkele minuten. Klei- ne restconc. tot enke- le uren aanwezig					zeer gering; vrij broom heeft een zeer korte persistentie
Chloorverbindingen							
natriumhypochloriet		waterhalfwaardetijd van vrij chloor van enkele minuten. Klei- ne restconc. tot 24u aanwezig					zeer gering; vrij chloor heeft een zeer korte persistentie

Stofnaam	Hydrolyse- halfwaardetijd	D150 hydrolyse in dagen	D150 water/sed. in dagen	Fotodegradatie/ fotolyse	Biodegradatie	Biodegradatie Svracuse ^{a,d}	Verwachte persistentie
chloordioxide	verdamping uit water met een halfwaardetijd van 2,4 uur ^b						zeer gering
natriumchloriet							
Organische stoffen							
1-broom-3-chloor-5,5-dimethyl- dantoine							
5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol							
dazomet						lineair p=0,54 non-lineair p=0,38 ultimate =2,54	
Overige							
natriumdichlooriso cyanuraat				3,6 d (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a		lineair p=0,64 non-lineair p=0,47 ultimate =2,71	
isopropanol	verdamping uit water 3,9 d ^a			1,47 d (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a		lineair p=0,88 non-lineair p=0,96 ultimate =3,23	
natriumhydroxide							zeer gering
waterstofperoxide				1,34 d (12h, 1,5E6 OH/cm ³) ^a			zeer gering
ozon		waterhalfwaardetijd van vrij chloor van enkele minuten. Klei- ne restconc. tot 30 min. aanwezig					korte persistentie

a Boethling et al., 1993

b Tas et al., 1996

c Baltus & Berbee, 1996

d Als beide p-waarden >0,5 dan is de stof goed afbreekbaar, ultimate geeft aan dat bij 5 afbraak plaats vindt in uren, bij 4 in dagen, bij 3 in weken, bij 2 in maanden en bij 1 langer; ultimate = 3,54 wil dus zeggen dat de stof in enkele dagen tot enkele weken wordt afgebroken.

Tabel 4.3 Afbreekbaarheid van antifoulingmiddelen

Stofnaam	Hydrolyse-halfwaardetijd	DT50 hydrolyse in dagen	DT50 water/sed. in dagen	Fotolyse	Biodegradatie	Biodegradatie Syracuse ^{a,c}	Verwachte persistentie
koper							
koper(I)oxide							
koperthiocyanaat						thiocyanaat breekt snel af: lineair p=0,72 non-lineair p=0,90 ultimate = 3,07	
zink							
zinkboraat							
zinkoxalaat						oxalaat breekt snel af: lineair p=0,85 non-lineair p=0,95 ultimate = 3,73	
zinkoxide							
bariummetaboraat							
bitumen	inert, in zeewater persistent voor 50 jaar ^h			hoog resistent tegen zonlicht ^b		niet biodegradeerbaar ^b	
Organische stof							
2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine				0,13d calc. (1,5e6OH/cm ² ;12h) ^a		lineair p=0,87 non-lineair p=0,009 ultimate =2,08	

a Boethling et al., 1993

b Hedsets van diverse stoffen

c Als beide p-waarden >0,5 dan is de stof goed afbreekbaar, ultimate geeft aan dat bij 5 afbraak plaats vindt in uren, bij 4 in dagen, bij 3 in weken, bij 2 in maanden en bij 1 langer; ultimate = 3,54 wil dus zeggen dat de stof in enkele dagen tot enkele weken wordt afgebroken.

Bijlage 5

Fysisch/chemische gegevens

Tabel 5.1 Fysisch/chemische gegevens van houtverduurzamingsmiddelen

Stofnaam	CAS nr	Mol gewicht	Smeltpunt °C	Oplosbaarheid (mg/l)	LogKow Syracuse	Dampspanning Pa	Henry coëfficiënt Pa.m ³ /mol
Arseen							
arseenpentoxide	1303-28-2			alc/wat=65,8/ 100 bij 20 °C ^a			
Boor							
boorzuur	10043-35-3	61,84 ^d	171 ^d	47,2 g/l (20 °C) ^d	-0,76 (25 °C) exp. ^d		
borax	1303-96-4						
natriumoctaboraaf	?12007-46-4?						
Chroom							
ammoniumbichromaat	7789-09-5	252,06 ^d	>180 ^d	360 g/l (20 °C) ^d			
kaliumbichromaat	7778-50-9		390 ^d	49 g/l (0 °C) ^d 115-130 g/l (20 °C) ^d 1020 g/l (100 °C) ^d			
natriumbichromaat	10588-01-9	264,1 ^d	-48-80/356 ^d	very sol in water ^r 2355 g/l (20 °C) ^d 75-100 vol% (20 °C) ^d			
chromtrioxide	1333-82-0		196 ^d	61,7g/100cc (0 °C) ^a 67,45 g/100cc (100 °C) ^a 62,5% w/w (20 °C) ^d			
Fluoride							
kopersilicofluoride							
kaliumbifluoride	7789-29-9						
zinksilicofluoride	16871-71-9						
ammoniumbifluoride	1341-49-7	57,04 ^d	126 ^d	630 g/l (20 °C) ^d		100 (20 °C) ^d	
Koper							
kopernaftenaaf	1338-02-9						
koper (I) oxide	1317-39-1	80 ^d	1235 °C ^d	<0,007 (25 °C) ^d			
koper (II) carbonaathydroxide	12069-69-1						
koper (II) oxide	1317-38-0	143,1 ^d	1226-1326 °C ^d	not soluble ^d			
kopersulfaat	7758-98-7	249 ^d	200 ^d	200 g/l (20 °C) ^d			

Stofnaam	CAS nr	Mol gewicht	Smeltpunt °C	Oplosbaarheid (mg/l)	LogKow Syracuse	Dampspanning Pa	Henry coëfficiënt Pa.m ³ /mol
Organische stoffen							
propiconazool	60207-90-1	342,2°	173 ^b	110°	3,5 exp ^b 3,65°	'1,3 e-4°	'1,66 e-7°
tebuconazool	107534-96-3	307,8°	105°	32°	3,7°	'9,6 e-7°	'3,8 e-9°
azaconazool	60207-31-0	300,1°	100°	300°	2,32 ^b exp 2,36°	'5,3 e-7°	'2,18 e-10°
Quats							
didecyldimethylammoniumchloride	7173-51-5				4,66 ^b		

- a Sax, 1989
- b Boethling et al., 1993
- c Tas et al., 1996
- d Hedsets van diverse stoffen

Tabel 5.2 Fysisch/chemische gegevens van koelwaterbiociden

Stofnaam	CAS nr	Mol gewicht	Smeltpunt °C	Oplosbaarheid (mg/l)	LogKow Syracuse	Dampspanning Pa	Henry coëfficiënt Pa.m ³ /mol
Niet-oxidatief							
<i>Isothiazolines</i>							
5-chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on	26172-55-4	149,6	54-55		-0,34 ^b		
<i>Quats</i>							
didecyldimethylammoniumchloride	7173-51-5				4,66 ^b		
alkyldimethylbenzylammoniumchloride	8001-54-5				5,4 ^b		
alkyldimethylethylbenzylammoniumchloride	?				6,43 ^b		
poly[oxyethyleen(dimethylimino) ethyleen-(dimethylimino-) ethyleen dichloride]	31075-24-8	123,5 ^c	-15 ^c	1.000 ^c		
<i>Broomverbindingen</i>							
β broom-β nitrostyreen zie broomnitrostyreen	7166-19-0				2,34 ^b		
2-broom-2-nitropropan-1,3-diol (bronopol)/ 2-broom-2-nitro-1,3-propaandiol	52-51-7	200 ^c	130 ^c	1.000 ^c	-0,64 ^b	
2,2-dibroom-3-nitrilo propionamide	10222-01-2	241,8 ^c	123 ^c	1.500 ^c	1,0 ^b	'1,3 e+3 ^c	'8,62 e-2 ^c
Oxidatief							
<i>Broomverbindingen</i>							
natriumbromide	7647-15-6	102,9 ^b	755 ^d	1116 mg/l 50 °C ^d	0,36 ^b	'0,0000010 25 °C ^d	
<i>Chloorverbindingen</i>							
natriumhypochloriet	7681-52-9	74,4 ^d	-20/-30 ^d	volledig mengbaar ^d	-3,42 ^b	17400-2000 (20 °C) ^d 2,9 e-6 mm Hg ^b	
natriumchloriet	7758-19-2		>170 ^d	500-800 g/l ^d			
chloordioxide	10049-04-4	67,5 ^b	-145 ^b	1000 g/l (25 °C) ^b	-3,22 ^b	1110 mm Hg ^b	2,45 e-2 atm.m ³ /mol ^b
Organische stoffen							
1-broom-3-chloor-5,5-dimethyl-dantoine	32718-18-6						
5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol							
dazomet	533-74-4	162,28 ^d	102-105 ^d	3,6 g/l (20 °C) ^d	1,4 exp ^b	'4.e-4 (20 °C) ^d	

- a Sax, 1989
 b Boethling et al., 1993
 c Tas et al., 1996
 d Hedsets van diverse stoffen

Tabel 5.3 Fysisch/chemische gegevens van antifoulingmiddelen

Stofnaam	CAS nr	Mol gewicht	Smeltpunt °C	Oplosbaarheid (mg/l)	LogKow Syracuse	Dampspanning Pa	Henry coëfficiënt Pa.m ³ /mol
koper							
koper(I)oxide	1317-39-1	80 ^d	1235 °C ^d	<0,007 (25 °C) ^d			
koperthiocyanaat							
zink							
zinkboraat							
zinkoxalaat							
zinkoxide	1314-13-2	81,37 ^d	1000-1970 ^d	bijna onoplosbaar ^{a,d} 4-6 ppm Zn (25 °C) ^d 10-300 mg Zn van 100g ZnO/l lost op ^d			
bariummetaboraat							
bitumen	8052-42-4		30-130 ^d	verwaarloosbaar oplosbaar ^d	>5 calc. ^d	verwaarloosbaar vluchtig ^d	
organisch							
2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropyl-amino-s-triazine	?	253,3 ^c	130 ^c	7 ^c	-0,18 calc. ^b	8,8 e-5 ^c	1,31 e-6 ^c

a Sax, 1989

b Boethling et al., 1993

c Tas et al., 1996

d Hedsets van diverse stoffen

Bijlage 6

Doseringen

Tabel 6.1 Doseringsgegevens van houtverduurzamingsmiddelen

Stofnaam	Dosering curatief ^a g/m ²	Dosering drenken ^a kg/m ³	Dosering impregneren ^a kg/m ³
Arseen arseenpentoxide			
Boor boorzuur borax natriumoctaboraat			
Chroom ammoniumbichromaat kaliumbichromaat natriumbichromaat chromtrioxide			
Fluoride kopersilicofluoride kaliumbifluoride zinksilicofluoride ammoniumbifluoride			
Koper kopernaftenaat koper(I)oxide koper(II)carbonaathydroxide koper(II)oxide kopersulfaat			
Organische stoffen azaconazool propiconazool tebuconazool	12 2,88 -	0,1 0,36 -	0,45 0,36 0,04
Quats didecyldimethylammoniumchloride			

a Tas et al., 1996

Tabel 6.2 Doseringsgegevens van koelwaterbiociden

Stof	Dosering in actieve stof ^b mg/l	Dosering ^a mg/l
Niet-oxidatief		
<i>isothiazolines</i>	1-5	
<i>quats</i>	3-50	
poly(oxyethyleen-dimethylimino..)		10
<i>Broomverbindingen</i>		
β -broom- β -nitrostyreen	1-5	
2,2-dibroom-3-nitropropionamide	4-10	2,4
2-broom-2-nitropropan1,3-diol	1-25	100
Oxidatief		
<i>Broomverbindingen</i>		
natriumbromide	afh. chloordosering (1:1)	
<i>Chloorverbindingen</i>		
natriumhypochloriet (chloorbleekloog)	0,1-0,2	
chloordioxide		
natriumchloriet		
<i>Organische Stoffen</i>		
1-broom-3-chloor-5,5-dimethylhydantoine	2-7	
5-oxo-3,4-dichloor-1,2-dithiol		
dazomet		

a Tas et al., 1996

b Baltus & Berbee, 1996

Bijlage 7

Classificatie toxiciteit

CLASSIFICATIE TOXICITEIT

Aquatische toxiciteit (indeling volgens RIZA)

	Acuut	Chronisch
zeer toxisch	< 1 mg/l	< 0,01 mg/l
matig toxisch	1-10 mg/l	0,01-0,1 mg/l
weinig toxisch	10-100 mg/l	0,1-1 mg/l
zeer weinig toxisch	> 100 mg/l	> 1 mg/l

Toxiciteit (expert judgement)

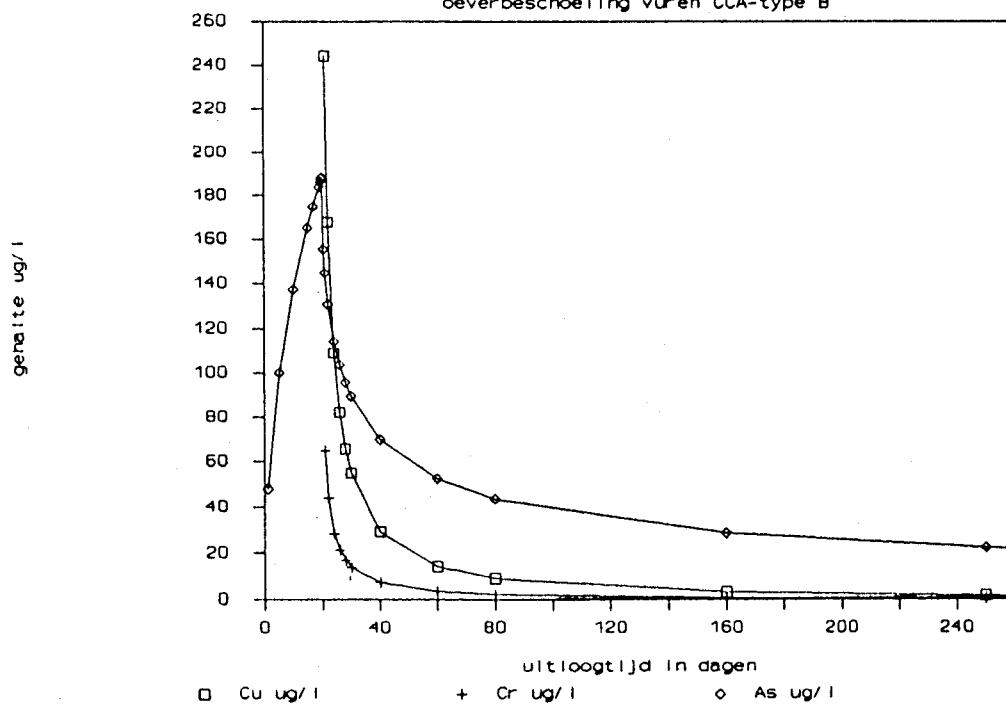
zeer toxisch	< 200 mg/kg
matig toxisch	200-2.000 mg/kg
weinig toxisch	> 2.000 mg/kg

Bijlage 8

Uitloging uit verduurzaamd hout

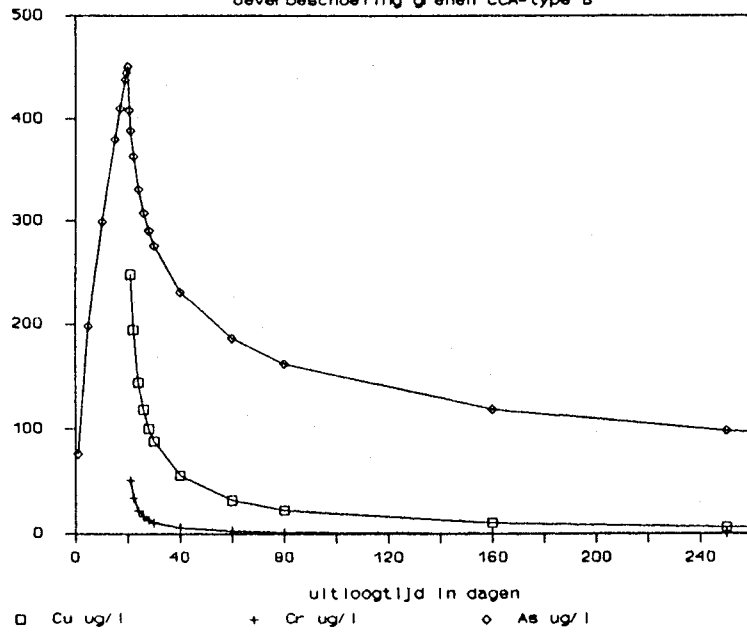
Gemiddeld Cu, Cr, As-gehalte in sloot

oeverbeschoeiing vuren CCA-type B



Gemiddeld Cu, Cr, As-gehalte in sloot

oeverbeschouling grenen CCA-type B



Colofon

Opdrachtgever	Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven RIWA
Omslag	Jan Ketting, Amsterdam
Druk	B.V. Drukkerij De Eendracht, Schiedam

RIWA	Postbus 57212
	1040 BC Amsterdam
	Telefoon (020) 5840 666
	Fax (020) 688 16 41

