

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 609021 012

Concentraties van totaal en zeswaardig chroom, arseen en koper in de lucht bij houtverduurzamingsbedrijven in Nederland. Evaluatie van de risico's voor omwonenden

M.G. Mennen, T. Knol-de Vos, F. Fortezza, S. Piso,
W. Koot, R. Ritsema, P.J.C.M. Janssen, J.J.G. Kliest

september 1997

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne in het kader van het project nr. 609021: "Raamproject Algemene Ad-hoc Ondersteuning Inspectie".

National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), P.O. Box 1, 3720 BA Bilthoven,
The Netherlands, Telephone: +31 - 30 - 274 91 11, telefax: +31 - 30 - 274 29 71

VERZENDLIJST

- 1-5 Ir. P.J. Verkerk, Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne
6 Dr.Ir. B.C.J. Zoeteman, plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
7-26 Dr. J.H. Dewaide, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Noord-Brabant en Limburg
27 Ing. G.L.M. Majoor, Regionale Inspectie van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Noord-Brabant
28-29 Mr. J. Tesink, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Noord
30 Dr. W.F.J. Huurdeman, Regionale Inspectie van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Noord
31-32 Dr.Ir. J.F. van Kessel, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Overijssel en Gelderland
33-34 Ir. A.H. Bussemaker, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Noord-Holland en Flevoland en Utrecht
35-36 Ir. W. Klein, Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, ambtsgebied Zuid-Holland en Zeeland
37 Dr. C.J.M. van den Bogaard, ministerie van VROM/HIMH
38 Drs. E.C. Broekhuizen, ministerie van VROM/DGM/IBPC/P
39 Ir. W.G. Burger, ministerie van VROM/HIMH
40 Ir. C. Boon, Vereniging van Houtimpregneerinstallaties in Nederland
41 A. van Bergen, raadsfractie De Groenen, Nijmegen
42 G. Blankendaal, GZB NV
43 M. Muradin, NOVEM
44 J. Heumer, Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen
45 Ir. P. Hofschreuder, Landbouw Universiteit Wageningen
46 Dr. H.A.W. Jans, Bureau Medische Milieukunde Stadsgewest Breda
47 Dr.Ir. F.J. Jongeneelen, IndusTox Consult
48 Drs. P.R.M. Kerklaan, Ministerie van Sociale Zaken
49 Drs. M. Koene, Stichting Natuur&Milieu
50 Drs. Ing. J.J.M. Sikking, Nederlands Normalisatie Instituut
51 C. Tissen
52 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
53 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
54 Dr.Ir. G. de Mik
55 Dr. H.A. van 't Klooster
56 Ir. F. Langeweg
57 Ir. R. van de Berg
58 Ir. A.H.M. Bresser
59 Drs. L.H.M. Kohsiek
60 Dr. W.H. Könemann
61 Dr Ir. D. van Lith

62	Dr. J. Meulenbelt
63	Dr. A. Opperhuizen
64	Ir. H.J. van de Wiel
65	A.C.W. van de Beek
66	Dr.Ir. E. Lebret
67	Drs. H.J.Th. Bloemen
68	Ir. H.S.M.A. Diederer
69	Drs. H.C. Eerens
70	J. van Hellemond
71	Dr. A.v.d. Meulen
72	Dr.Ir. M.N. Pieters
73	Ing. E.M. van Putten
74	Dr. G.J.A. Speijers
75	Dr. M.P. van Veen
76-83	Auteurs
84	Drs. J.A.M. Lijdsman - Schijvenaars, Hoofd afd. Voorlichting & Public Relations
85	H. Kole, Bureau Rapportenregistratie
86	Bibliotheek LLO
87	Bibliotheek RIVM
88-107	Bureau Rapportenbeheer
108-160	Reserve exemplaren

VOORWOORD

Dit onderzoek en de rapportage ervan zijn tot stand gekomen onder begeleiding van een commissie bestaande uit de volgende leden:

Ir. C. Boon (Vereniging van Houtimpregneerinstellingen in Nederland)

Mevr. Drs. E.C. Broekhuizen (ministerie van VROM/DGM/IBPC/P)

Mevr. Ir. W.G. Burger (ministerie van VROM/HIMH)

Dr. W.F.J. Huurdeman (RIMH Noord)

Ir. J.J.G. Kliest (RIVM/IEM)

Mevr. Ing. T. Knol-de Vos (RIVM/IEM)

Ing. G.L.M. Majoor (RIMH Noord-Brabant)

Dr. M.G. Mennen (RIVM/IEM)

Dr. R. Ritsema (RIVM/LAC)

INHOUDSOPGAVE

Verzendlijst	2
Voorwoord	4
Samenvatting	6
Summary	8
1. Inleiding	10
2. Opdrachtverlening en doelstelling	12
3. Toxicologische effecten en grenswaarden	13
4. Beschrijving van toegepaste houtverduurzamingsprocessen	15
5. Gegevens uit eerder onderzoek naar luchtmissies	17
6. Meetstrategie	18
6.1. Keuze en beschrijving bedrijven	18
6.2. Meetlocaties	21
7. Uitvoering van de metingen	23
8. Resultaten	24
8.1. Metingen met de impinger/denuder systemen	24
8.2. Metingen met de medium volume samplers	25
8.3. Metingen met de high volume samplers	26
8.4. Metingen van deeltjesgrootteverdelingen	27
8.5. Nauwkeurigheid van de meetresultaten	29
9. Bespreking van de resultaten	31
9.1. Metingen van totaal en zeswaardig chroom	31
9.2. Metingen van arseen	33
9.3. Metingen van koper	34
9.4. Metingen van de deeltjesgrootteverdelingen	34
9.5. Vergelijking van de MVS en HVS metingen	35
9.6. Blootstelling voor omwonenden	35
9.7. Verspreiding en depositie	37
9.8. Blootstelling voor werknemers	40
9.9. Representativiteit	40
10. Conclusies	41
Dankwoord	43
Referenties	44
Bijlage A: Schematische weergave van het terrein van bedrijf A	47
Bijlage B: Schematische weergave van het terrein van bedrijf B	48
Bijlage C: Schematische weergave van het terrein van bedrijf C	49
Bijlage D: Overzicht van de gebruikte meetmethoden	50
Bijlage E: Overzicht van de meetperioden en gebruikte methoden	53
Bijlage F: Overzicht van de weersomstandigheden tijdens de metingen	54

SAMENVATTING

Dit rapport betreft een onderzoek naar de luchtemissies en -concentraties van koper, arseen en chroom, zowel totaal als specifiek zeswaardig chroom, bij drie van de ca. dertig houtverduurzamingsbedrijven in Nederland. Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht van de Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne. Houtverduurzaming vindt plaats door het hout volgens de vacuümdrukmethodode te impregneren met koper-chroom of koper-chroom-arseen zouten. Impregnering vindt plaats in zogenaamde autoclaven, waarna bij sommige bedrijven het hout in een fixeerinstallatie wordt nabehandeld met stoom om het impregneermiddel versneld te fixeren. Het hout wordt vervolgens enige tijd op het bedrijfsterrein opgeslagen. Tijdens het openen van de autoclaven en fixeerinstallaties en tijdens de opslag van het hout kunnen emissies van de genoemde metalen plaatsvinden, bijvoorbeeld via uit de installaties afkomstige aërosoldeeltjes of via opwaaiend houtstof. Met name arseen en zeswaardig chroom zijn toxische stoffen, die al bij lage concentraties tot gezondheidseffecten kunnen leiden.

In het onderzoek zijn metingen verricht van koper, arseen en totaal en zeswaardig chroom in aërosoldeeltjes in de lucht op enkele locaties bij drie geselecteerde houtverduurzamingsbedrijven en ook op enkele referentielocaties. Daarnaast zijn er concentraties en grootteverdelingen van de in de lucht aanwezige deeltjes bepaald. Het doel van dit onderzoek was om een zo breed mogelijk beeld te krijgen van de luchtemissies en -concentraties van koper, arseen en totaal en zeswaardig chroom bij deze bedrijven, en van de mogelijke gezondheidsrisico's voor omwonenden en de milieubelasting van bodem en oppervlaktewater in de omgeving van de bedrijven.

De concentraties totaal chroom, koper en arseen bij de autoclaven waren resp. minder dan 300 tot 7530 ng m⁻³, minder dan 230 tot 3200 ng m⁻³ en minder dan 220 tot 2360 ng m⁻³. Bij de fixeerinstallaties waren de concentraties een factor 2 tot 5 lager. Op één meting na waren de concentraties arseen en totaal chroom op de terreingrens kleiner dan resp. 220 en 800 ng m⁻³, terwijl de concentraties zeswaardig chroom en koper varieerden resp. van kleiner dan 5 tot 20 ng m⁻³ en van kleiner dan 120 tot 440 ng m⁻³. Bij één kortdurende (5 min monstername) meting op de terreingrens werden hogere concentraties gevonden, namelijk 1100 ng m⁻³ totaal chroom, 64 ng m⁻³ zeswaardig chroom en 2400 ng m⁻³ koper. Benedenwinds van de houtopslag lagen bij vrijwel alle metingen de concentraties van arseen en chroom (zowel totaal als zeswaardig chroom) beneden de detectielimiet. De concentraties koper varieerden van kleiner dan 30 tot 230 ng m⁻³. Bij twee opeenvolgende metingen vlakbij een partij vers behandeld, nog nadampend hout werden verhoogde concentraties gevonden, namelijk gemiddeld 21, 7, 108 en 83 ng m⁻³ voor resp. arseen, zeswaardig chroom, totaal chroom en koper. De concentraties van de componenten bij de houtopslag weken niet significant af van de waarden die gemeten zijn op de referentielocaties.

Het uit de autoclaven geëmitteerde chroom was grotendeels zeswaardig. Bij de fixeerinstallaties was ongeveer 10% van het geëmitteerde chroom zeswaardig. Het percentage zeswaardig chroom ten opzichte van totaal chroom bij de terreingrens als benedenwinds van de houtopslag was niet hoger dan 5%.

Uit de meetresultaten valt verder af te leiden, dat op alle bemonsterde locaties het koper, chroom en arseen zich vooral in of aan die deeltjes bevinden, die tot de inadembare fractie (de zgn. PM10 fractie) van het in de lucht aanwezige aërosol behoren. De deeltjesgrootteverdelingen benedenwinds van de houtopslag lagen steeds binnen het bereik van wat normaal in de buitenlucht wordt gevonden.

Op alle locaties was de variatie in de gemeten concentraties en de daaruit afgeleide emissies groot. Daardoor kunnen deze concentraties niet gemiddeld worden en moeten ze eerder worden gezien als een indicatie van de 'range' aan concentraties die op de locaties kunnen voorkomen. Er was geen eenduidig verband te leggen tussen de gemeten concentraties en bijvoorbeeld weersomstandigheden, procescondities, hoeveelheid impregneermiddel en houtsoort. Wel zou het feit dat bij één bedrijf de autoclaaf in een nagenoeg geheel overdekt gebouw staat opgesteld een belangrijke rol kunnen hebben gespeeld bij de daar gemeten concentraties.

Er is een beoordeling gemaakt van de inhalatoire blootstelling voor direct omwonenden van de houtverduurzamingsbedrijven door op basis van de meetresultaten daggemiddelde concentraties aan de rand van elk bedrijfsterrein te berekenen. Deze concentraties lagen gemiddeld beneden de adviesgrenswaarden en MTR's van de onderzochte componenten voor langjarige blootstelling. De geschatte orale (middels consumptie van bij de bedrijven geteelde gewassen) en dermale blootstelling zijn gering. Bij enkele metingen zijn op ongeveer 5 m van één van de autoclaven gedurende de (korte) openingstijd concentraties zeswaardig chroom en arseen gevonden, die tot ca. een factor 5 à 10 onder de MAC-waarden voor deze stoffen liggen. Vanuit arbeidshygiënisch oogpunt zou hier nader aandacht aan geschonken kunnen worden, te meer daar de MAC-waarde voor zeswaardig chroom mogelijk verlaagd zal worden.

Met behulp van een atmosferisch transportmodel zijn de concentraties berekend van koper, chroom (totaal) en arseen in de bodem en het oppervlaktewater (als gevolg van verspreiding en depositie) binnen een afstand van ca. 200 m van de terreingrenzen van de bedrijven. Deze concentraties liggen beneden de streef- en interventiewaarden voor bodem en de grenswaarden voor oppervlaktewater voor deze componenten. Ook zijn de concentraties kleiner dan de achtergrondconcentraties van koper, chroom en arseen in de bodem en het oppervlaktewater in Nederland.

Hoewel bij de selectie van de drie bemeten bedrijven getracht is om een zo breed mogelijk beeld te krijgen van de in Nederland gevestigde houtverduurzamingsbedrijven, kunnen de resultaten en conclusies van dit onderzoek niet zonder meer naar al deze bedrijven geëxtrapoleerd worden.

In aanvulling op dit onderzoek zullen nog enkele concentratiemetingen worden verricht bij de houtopslag van twee van de onderzochte houtverduurzamingsbedrijven tijdens een periode van warm, droog weer met hoge windsnelheden. Ook zullen dan enkele bodemmonsters in de directe omgeving van deze bedrijven worden genomen, welke zullen worden geanalyseerd op koper, chroom (totaal) en arseen. Hierover zal separaat worden gerapporteerd.

SUMMARY

This report describes a study of the emissions and concentrations of copper, arsenic, and hexavalent and total chromium in air near three of the approximately thirty wood preservation plants in the Netherlands. The investigation has been performed by order of the Regional Inspectorate of Public Health and Environment of Noord Brabant. Wood is preserved by impregnation with copper-chromium or copper-chromium-arsenic salts in autoclaves according to the vacuum pressure technique. At some of the plants, the impregnated wood is further treated with hot steam to attain a rapid fixation of the preserving compounds. After impregnation or fixation, the wood is stored for some time on the plant enclosure. When the autoclaves or fixation tanks are opened and in the period during which the impregnated wood is stored on the plant enclosure, copper, chromium and arsenic may be emitted into the atmosphere. Particularly arsenic and hexavalent chromium are toxic compounds which might lead to health effects even in low concentrations.

In this study, concentrations of copper, arsenic and both hexavalent and total chromium on aerosol particles in air have been measured at several locations at three selected wood preservation plants and at a few background locations. Concentrations and size distributions of these particles have been measured as well. The aim of these measurements was to obtain a broad picture of the emissions and immissions of these components in air at wood preservation plants, as well as to assess the possible human health risks and enhanced contamination of the soil and surface water in the surroundings of the plants.

The concentrations of total chromium, copper and arsenic near the autoclaves varied from less than 300 to 7500 ng m⁻³, less than 200 to 3200 ng m⁻³ and less than 200 to 2400 ng m⁻³, respectively. The concentrations near the fixation tanks were 2 to 5 times lower. Except for one measurement, the concentrations of arsenic and total chromium at the enclosure border were less than 220 and 800 ng m⁻³, respectively, while the concentrations of hexavalent chromium and copper varied from less than 5 to 20 ng m⁻³ and from less than 120 to 440 ng m⁻³, respectively. Higher concentrations were found during one short measurement (5 min sampling time) at the enclosure border, i.e. 1100 ng m⁻³ total chromium, 64 ng m⁻³ hexavalent chromium and 2400 ng m⁻³ copper. The concentrations of arsenic and both hexavalent and total chromium downwind of stacks of stored impregnated wood were nearly all below the detection limits, while the copper concentrations varied from less than 30 to 230 ng m⁻³. Higher levels were observed during two successive measurements near a stack of wood which had just been treated in a fixation tank, i.e. 21, 7, 108 and 83 ng m⁻³ for arsenic, hexavalent chromium, total chromium and copper, respectively. In general, the concentrations of these components near stacks of stored impregnated wood were not significantly different from the values measured at the background locations.

The chromium emitted from the autoclaves was mainly hexavalent, while at the fixation tanks approximately 10% of the chromium was hexavalent. The ratio of hexavalent to total chromium at the enclosure borders and near stacks of stored impregnated wood was less than 5%. The size distribution measurements showed that most of the emitted chromium, copper and arsenic is in the inhalable (< PM10) aerosol fraction. The size distribution measurements near the stacks of stored impregnated wood were within the range usually found in ambient air in the Netherlands.

The variation in concentrations and emissions of the components was large at all the measurement locations. Therefore, these concentrations cannot be averaged, but they give an indication of the range of values occurring at the locations. No relationship could be found between measured concentrations and, for instance, meteorological and process conditions, amounts of impregnation solution or type of wood. However, the high concentrations found at one of the three plants might partly be attributed to the fact that the autoclave of this plant is located in an almost completely roofed building.

In order to make an assessment of the health risks for people living in the surroundings of the plants, daily average concentrations of copper, arsenic and hexavalent and total chromium at the enclosure border were calculated based on the measured concentrations at the borders and the stacks of stored wood. These concentrations were below the advisory health values and maximum permissible risk levels of these compounds for inhalable exposure. The possible oral and dermal exposure were estimated to be negligible. Relatively high levels of hexavalent chromium and arsenic, up to a factor 5 to 10 below the MAC value, have been found during a few short measurements at about 5 m from one of the autoclaves. This might require more specific attention from the view of occupational health, particularly because the MAC value for hexavalent chromium will probably be lowered in the near future.

The concentrations of copper, arsenic and total chromium in the soil and surface water within approximately 200 m of the plants, resulting from transport and deposition the measured components, were calculated using an atmospheric transport model and the emissions of the components from the autoclaves, fixation tanks and stacks of impregnated wood. These calculated concentrations did not exceed the Dutch target and intervention values for soil and limit values for surface water. The concentrations were also lower than background levels for soil and surface waters in the Netherlands.

Despite the careful selection of the three studied plants, based on the goal to get representative results for several types of wood preserving plants, the results and conclusions of this study cannot a priori be extrapolated to all wood preserving plants in the Netherlands.

In addition to this study, a few measurements will be made of the air concentrations of copper, arsenic and total chromium near stacks of stored impregnated wood during a period of warm, dry weather with high wind speed. Further, a few samples will be drawn from the soil just outside the enclosure of two of the three plants. These samples will be analysed on copper, arsenic and total chromium. These measurements will be discussed in an additional report.

1. INLEIDING

Zachte houtsoorten kunnen onder vochtige omstandigheden gaan rotten onder invloed van houtaantastende schimmels. De levensduur van deze houtsoorten kan worden verlengd door verduurzaming, bijvoorbeeld door het hout te impregneren met voor de houtaantastende schimmels giftige stoffen. Hiervoor worden onder andere metaalzouten gebruikt, die met de zogenoemde vacuümdrukmethodede in het hout worden geperst. Deze metaalzouten bevatten chroom en koper en in sommige gevallen ook arseen. In Nederland zijn er ruim 30 bedrijven, waar op deze wijze hout met metaalzouten wordt geïmpregneerd. Bij de meeste van deze bedrijven vindt naast impregnering ook bewerking van en handel in het geïmpregneerde hout plaats. In 1994 werd in totaal ongeveer 250.000 m³ hout verduurzaamd met metaalzouten in vacuümdrukinstallaties (Hurdeman, 1995).

Bij de productie en het gebruik van geïmpregneerd hout kunnen op verschillende wijzen emissies van koper, chroom en arseen ontstaan naar het milieu. Directe emissies naar de bodem en het grond- en oppervlaktewater, welke bijvoorbeeld kunnen ontstaan bij de productie of tijdens de opslag van geïmpregneerd hout, worden beperkt door maatregelen die zijn opgenomen in een werkprogramma opgesteld door het ministerie van VROM met als doel een vermindering van de milieubelasting door houtverduurzamingsbedrijven (VROM, 1992). Op deze wijze worden de risico's ten aanzien van deze emissies beperkt (Hurdeman, 1995).

Emissies van koper, chroom en arseen naar de lucht kunnen optreden tijdens de productie en de opslag van het geïmpregneerde hout. Te denken valt aan verwaaien van geïmpregneerd houtstof of aan verspreiding van niet gefixeerde zoutkristallen of van vloeistofdeeltjes afkomstig van resten impregneermiddel of van de bij fixatie van het impregneermiddel gebruikt stoom. Arseen en zeswaardig chroom, de vorm waarin chroom voorkomt in de impregneermiddelen, zijn toxisch en zijn zwarte lijststoffen voor het Nederlandse milieubeleid, hoewel ze beide niet voorkomen op de EU lijst van prioritaire stoffen (Janus *et al.*, 1994). Zeswaardig chroom staat wel op de Nederlandse lijst van prioritaire stoffen (VROM/BKH, 1993). De aanwezigheid van deze stoffen in lucht zou kunnen leiden tot gezondheidseffecten bij werknemers en omwonenden van de bedrijven en, via verspreiding en depositie, tot verontreiniging van bodem en oppervlaktewater in de omgeving van de bedrijven. Over de grootte van deze emissies en de als gevolg daarvan optredende concentraties bij en in de directe omgeving van de houtverduurzamingsbedrijven is weinig bekend. Op grond van een beperkt aantal meetgegevens en verspreidingsberekeningen werd geconcludeerd dat er waarschijnlijk geen normoverschrijdende concentraties van deze componenten voorkomen in de omgeving van een houtverduurzamingsbedrijf (Kliest, 1993). Hierbij werd echter nadrukkelijk vermeld dat een definitieve uitspraak hierover niet mogelijk was op grond van het beperkte aantal beschikbare gegevens. Behalve blootstelling via de lucht als gevolg van emissies bij de productieprocessen is ook blootstelling denkbaar ten gevolge van de verspreiding van met impregneerzouten verontreinigd aërosol in de opslagfase. Hierover is nog niets bekend.

Het in dit rapport beschreven onderzoek is erop gericht meer inzicht te krijgen in de luchtemissies en immissies van koper, chroom (zowel drie- als zeswaardig chroom) en arseen bij houtverduurzamingsbedrijven, als gevolg van de productie en opslag van geïmpregneerd hout en in de daaraan verbonden risico's voor de omgeving. Daartoe zijn bij enkele bedrijven metingen van deze componenten verricht. Op grond van de resultaten van de metingen is een schatting gemaakt van de gezondheidsrisico's voor omwonenden en van de milieubelasting van bodem en oppervlaktewater in de omgeving van de bedrijven. De opzet en resultaten van dit onderzoek en de daaruit afgeleide conclusies worden in dit rapport beschreven.

Het rapport is als volgt opgebouwd. In hoofdstuk 2 worden de onderzoeksopdracht en de daarmee samenhangende doelstelling omschreven. In hoofdstuk 3 worden toxicologische effecten en relevante grenswaarden van koper, chroom en arseen gegeven. Hoofdstuk 4 bevat een beschrijving van de toegepaste houtverduurzamingsprocessen en hoofdstuk 5 een overzicht van gegevens uit eerdere onderzoeken naar luchtemissies en immissies van koper, chroom en arseen bij houtverduurzamingsbedrijven. De meetstrategie en de bedrijven en meetlocaties, waar de metingen zijn uitgevoerd, staan beschreven in hoofdstuk 6 en de uitvoering van de metingen in hoofdstuk 7. De resultaten worden weergegeven in hoofdstuk 8 en besproken in hoofdstuk 9. In dit hoofdstuk wordt ook een schatting gegeven van de gezondheidsrisico's voor omwonenden en de milieubelasting van bodem en oppervlaktewater in de omgeving van de bedrijven ten gevolge van verspreiding en depositie van het geëmitteerde koper, chroom en arseen. De conclusies staan in hoofdstuk 10.

2. OPDRACHTVERLENING EN DOELSTELLING

Omdat er weinig bekend is over de mogelijke gezondheidsrisico's voor omwonenden en de milieubelasting van bodem en oppervlaktewater als gevolg van emissies van koper, chroom en arseen bij houtverduurzamingsprocessen, is door de Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne opdracht verleend aan het RIVM om hiernaar onderzoek uit te voeren.

De doelstellingen van dit onderzoek zijn:

- het vaststellen van de luchtmissies van koper, chroom en arseen die kunnen optreden bij de impregnering en versnelde fixatie van hout en de opslag van geïmpregneerd hout op het bedrijfsterrein van de impregneerinstallatie.
- het vaststellen van de hierdoor mogelijk optredende immissies van deze stoffen naar de lucht in de leefomgeving.
- het vaststellen van de mogelijke gezondheidsrisico's voor omwonenden als gevolg van deze immissies.
- het met behulp van modellering vaststellen van de te verwachten jaarlijkse depositie van koper, chroom en arseen en van de gevolgen daarvan voor de kwaliteit van bodem en oppervlaktewater en de hiermee samenhangende directe en indirecte blootstelling.

Om de in deze doelstellingen geformuleerde vragen te kunnen beantwoorden is een meetcampagne uitgevoerd, waarbij bij drie geselecteerde houtverduurzamingsbedrijven op verschillende dagen metingen zijn verricht van de luchtconcentraties koper, arseen en chroom, zowel specifiek zeswaardig chroom als totaal chroom. Hierbij zijn monsters genomen nabij de autoclaven en de fixeerinstallaties, op de terreingrens van het bedrijf benedenwinds van de installaties, benedenwinds van partijen opgeslagen hout en op een referentiepunt bovenwinds van het bedrijf. De meetstrategie zal nader worden beschreven in hoofdstuk 6.

Uit de meetresultaten zijn de luchtmissies en -immissies van koper, chroom en arseen bij en in de omgeving van de geselecteerde houtverduurzamingsbedrijven bepaald. De hieruit verkregen gegevens zijn gebruikt om de gezondheidsrisico's voor omwonenden vast te stellen en om, met behulp van een atmosferisch transportmodel, de verspreiding en depositie van deze stoffen en de mogelijk verhoogde verontreiniging van de bodem en oppervlaktewater als gevolg daarvan te berekenen.

3. TOXICOLOGISCHE EFFECTEN EN GRENSWAARDEN

Om de gezondheidsrisico's voor omwonenden te kunnen schatten, zijn de humaan toxicologische eigenschappen en grenswaarden van koper, chroom en arseen van belang. Hiervoor is gebruik gemaakt van gegevens uit de basisdocumenten over deze stoffen (Slooff *et al.*, 1987; Slooff *et al.*, 1989; Slooff *et al.*, 1990).

Arseen heeft bij hoge doseringsniveaus een carcinogene werking. Zo is in arbeidstoxicologische studies gevonden dat arseenverbindingen bij inhalatie long- en huidtumoren veroorzaken. In orale epidemiologische studies bleek dat na orale opname huidtumoren ontstaan. De gegevens ten aanzien van het ontstaansmechanisme van de door arseen veroorzaakte tumoren wijzen erop dat de tumoren het resultaat zijn van een niet-genotoxische werking (geen directe interactie met DNA). Voor het afleiden van veilige waarden (grenswaarden) kan derhalve gebruik worden gemaakt van een drempelwaardebenadering¹. In de toxicologische beoordeling wordt geen onderscheid gemaakt tussen de verschillende speciatievormen van arseen. Voor de orale route is een TDI² vastgesteld van 2 µg kg⁻¹ lichaamsgewicht per dag (Slooff *et al.*, 1990). Voor de inhalatoire route is op basis van arbeidstoxicologische gegevens een LOEC³ vastgesteld van 50 µg m⁻³ (ofwel 50.000 ng m⁻³)⁴. Hieruit is een Maximum Toelaatbare Risico (MTR) concentratie afgeleid door de LOEC te delen door een factor 100. De zo verkregen MTR⁵ bedraagt 500 ng m⁻³ (Janus *et al.*, 1994).

Voor **chroom** geldt dat het zeswaardige ion toxischer is dan het driewaardige. Zeswaardig chroom wordt beschouwd als een genotoxisch carcinogeen. Er kan daarom geen drempelwaarde voor worden vastgesteld. Op grond van een kankerrisicoschatting voor levenslange inhalatoire expositie is voor zeswaardig chroom een Maximum Toelaatbaar Risico (MTR) concentratie van 2,5 ng m⁻³ afgeleid (Slooff *et al.*, 1989).

¹) Het in de Nederlandse benadering van de *regulatory toxicology* gemaakte onderscheid tussen genotoxisch werkende carcinogenen en niet-genotoxisch werkende carcinogenen leidt tot verschillende benaderingen in de afleiding van grenswaarden voor deze twee categorieën van stoffen. Voor genotoxisch werkende carcinogenen wordt aangenomen dat er geen veilig opnameniveau is. Voor deze stoffen worden kwantitatieve schattingen van kankerrisico's afgeleid. Voor stoffen waarvoor wordt geconcludeerd dat het werkingsmechanisme niet-genotoxisch is - in het Basisdocument Arseen van het RIVM wordt geconcludeerd dat de gegevens erop wijzen dat arseenverbindingen hiertoe behoren -, kan wel een veilige waarde worden afgeleid (drempelwaardebenadering mogelijk).

²) TDI staat voor *Tolerable Daily Intake*, dit is het geschatte expositieniveau in mg/kg lichaamsgewicht/dag dat bij continue blootstelling over het hele leven (dagelijks, 70 jaar lang) veilig wordt geacht voor de mens.

³) LOEC staat voor *Lowest Observed Effect Concentration*.

⁴) 1 µg m⁻³ is gelijk aan 1000 ng m⁻³; in dit rapport zullen concentraties in het algemeen worden uitgedrukt in ng m⁻³; in enkele gevallen, namelijk als de concentraties in ng m⁻³ zeer hoog zijn, zullen ze worden uitgedrukt in µg m⁻³.

⁵) In sommige publicaties wordt deze MTR waarde als TCL (= *Toelaatbare Concentratie in Lucht*) weergegeven.

Zeswaardig chroom is een allergene stof zowel bij inhalatie als bij dermaal contact. De inhalatoire NOAEL en LOAEL⁶ hiervoor bij gezonde werknemers (expositie 40 uur per week, gebaseerd op een één jaar durend onderzoek) zijn respectievelijk 1 en 2 $\mu\text{g m}^{-3}$ (ATSDR, 1993).

Driewaardig chroom wordt niet als carcinogeen beschouwd. Voor deze component is de TDI 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag (Vermeire *et al.*, 1991). Er zijn te weinig data om een inhalatoire grenswaarde voor driewaardig chroom direct uit inhalatoir onderzoek af te leiden. Daarom is een grenswaarde afgeleid door route-to-route omrekening (omrekenen van de orale grenswaarde naar het geschatte equivalente inhalatoire expositieniveau). Deze grenswaarde bedraagt 20 $\mu\text{g m}^{-3}$, welke als voorlopige waarde gebruikt kan worden (Slooff *et al.*, 1989). De betrouwbaarheid van het resultaat van een dergelijke omrekening is niet groot; het hanteren van de inhalatoire grenswaarde levert niet meer dan een indicatie op voor het al dan niet bestaan van een risico.

Koper is niet carcinogeen en kan daarom worden beoordeeld via een drempelwaardebenadering. De TDI bedraagt 140 $\mu\text{g kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag (Janus *et al.*, 1989). Voor de inhalatoire route is een voorlopige waarde van 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ te gebruiken bij een eerste screening (Calabrese en Kenyon, 1991). Deze waarde is gebaseerd op de TLV⁷ van 200 $\mu\text{g m}^{-3}$ in combinatie het gerapporteerde optreden van een effect bij 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ bij werknemers met kortdurende expositie aan koper als damp (effecten: misselijkheid en *metal fume fever*). De voorlopige grenswaarde van 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ is relatief slecht onderbouwd en dient daarom met de nodige voorzichtigheid gebruikt te worden: beoordeling van actuele exposities ermee geeft niet meer dan een indicatie over een mogelijk toxicologisch risico.

De in dit rapport gehanteerde toxicologische grenswaarden voor de risicoschatting zijn samengevat in tabel 4 in paragraaf 9.6, waar ze met uit de metingen afgeleide concentraties van koper, chroom en arseen worden vergeleken. Er zijn vrijwel geen gegevens die een nadere indicatie geven over een eventuele gecombineerde toxicologische werking van arseen, chroom en koper zoals aanwezig in CCA-zouten.

⁶) NOAEL en LOAEL staan voor *No Observed Adverse Effect Level* resp. *Lowest Observed Adverse Effect Level*; dit zijn uit dierproeven afgeleide concentraties waarbij geen resp. net wel toxicologische effecten worden waargenomen.

⁷) TLV staat voor *Threshold Limit Value*, ofwel de Amerikaanse MAC waarde (= *Maximaal Aanvaarde Concentratie*). Dit is een voor werknemersomgevingen vastgestelde toxicologische norm.

4. BESCHRIJVING VAN TOEGEPASTE HOUTVERDUURZAMINGSPROCESSEN

Houtverduurzaming met metaalzouten vindt in het algemeen plaats met de vacuümdrukmethod. Hierbij wordt hout in een autoclaaf gebracht, waar onder vacuüm lucht aan het hout onttrokken worden. Daarna wordt het impregneermiddel, een waterige oplossing die diverse metaalzouten bevat, gedurende enkele uren onder hoge druk in het hout geperst, waarna na enige tijd de overtollige hoeveelheid oplossing uit de installatie wordt afgevoerd. Vervolgens wordt de autoclaaf gedurende enige tijd onder vacuüm gebracht (zgn. slotvacuüm). Tenslotte wordt, meestal na een rustperiode van enkele minuten, de autoclaaf geopend en het hout eruit gehaald. Het dan nog vochtige hout blijft enige tijd liggen om uit te druipen. Na impregneren moet het verduurzamingsmiddel nog gefixeerd worden (fysisch-chemische hechting aan het hout). Dit kan op natuurlijke wijze, door het hout enkele weken te laten liggen, of versneld, door het hout na te behandelen met stoom of hete lucht in een zgn. fixeerinstallatie. Bij het grootste deel van het hout dat in Nederland wordt verduurzaamd, wordt deze versnelde fixatie toegepast. Na stoomfixatie dampst hout dat net uit de fixeerinstallatie komt nog enige tijd na, afhankelijkheid van onder meer de temperatuur van het hout en de buitenlucht en van de luchtvochtigheid. Na impregneren en/of fixeren wordt het hout meestal enige tijd opgeslagen op het bedrijfsterrein.

Als impregneerverbindingen worden veelal koper-, chroom- en arseenhoudende stoffen gebruikt zoals CuO , CrO_3 , As_2O_5 . Veertien bedrijven gebruiken CCA (koper-chroom-arsen) zouten die elk van deze drie metalen bevatten, en een groot deel van de andere bedrijven gebruikt arseenvrije CC (koper-chroom) zouten. Bij enkele bedrijven worden middelen gebruikt die geen chroom en arseen bevatten (Hurdeman, 1995).

Bij het impregneren treden chemische reacties op tussen de metalen en het hout. Tijdens de fixatie, zowel onversneld (door het hout enkele weken bij buitentemperatuur te laten liggen) als versneld (door nabehandeling met stoom of hete lucht), vinden verdere chemische reacties plaats zodat de metalen in het hout worden gefixeerd. Bij deze reacties wordt onder andere zeswaardig chroom omgezet in het veel minder toxische driewaardig chroom (Pizzi, 1981; Anderson, 1989). In diverse experimenten is vastgesteld dat bij ca. 20°C vrijwel volledige fixatie wordt bereikt na enkele dagen tot enkele weken, afhankelijk van de houtsoort (Forsyth en Morrell, 1990; Cooper *et al.*, 1997). Bij hogere temperatuur en relatieve vochtigheid wordt de fixatietijd aanzienlijk korter (Cooper and Ung, 1992). Alexander and Cooper (1993) vonden bij drie verschillende houtsoorten 99% fixatie na gemiddeld 25 uur bij 50°C en 50% r.h., 3,3 uur bij 70°C en 70% r.h. en 40 min bij 90°C en 90% r.h. Ook vindt tijdens fixatie met stoom en/of hete lucht een versnelde omzetting van zes- in driewaardig chroom plaats. Forsyth en Morrell (1990) vonden bijvoorbeeld vrijwel volledige reductie van zeswaardig chroom na 30 min tot 1 uur fixeren bij 70°C. Deze resultaten werden bevestigd door het werk van Kaldas en Cooper (1993). Dit zou betekenen dat eventueel geëmitteerd chroom uit de fixeerinstallatie voornamelijk driewaardig is.

Nygren en Nilsson (1993) vonden echter percentages zeswaardig chroom ten opzichte van totaal chroom van 12 tot 22% in commercieel verkrijgbaar verduurzaamd hout (in Denemarken), waarbij zij opmerkten dat dit vermoedelijk was veroorzaakt door onvolledige fixatie. Cruz *et al.* (1995) vonden daarentegen minder dan 2% zeswaardig chroom ten opzichte van totaal chroom in twee met CCA behandelde soorten hout. In een onderzoek naar de afbraak van met CCA-zouten verduurzaamd hout vonden Ilman *et al.* (1996) uitsluitend driewaardig chroom in het hout.

Bij bedrijven die volgens het KOMO certificaat werken worden hoge eisen gesteld aan de fixatiegraad van het impregneermiddel in het hout, voordat dit het houtverduurzamingsbedrijf mag verlaten. De KOMO keuringen worden verricht door het Stichting Keuringsbureau Hout.

5. GEGEVENS UIT EERDER ONDERZOEK NAAR LUCHTEMISSIES

Zoals al kort in de inleiding is weergegeven, is er weinig bekend over emissies van koper, chroom en arseen naar de lucht tijdens de productie en de opslag van met metaalzouten geïmpregneerd hout. Lewis (1992b) vond concentraties koper, chroom (totaal, d.w.z. er werden geen specifieke metingen gedaan van drie- en zeswaardig chroom) en arseen van resp. 9, 9 en 6 $\mu\text{g m}^{-3}$ bij monsternamen op 5 cm boven een partij geïmpregneerd hout dat net uit de fixeerinstallatie van een houtverduurzamingsbedrijf was gereden. Op 1 en 2 m afstand van dit hout waren de concentraties 0 tot 3 $\mu\text{g m}^{-3}$. Door Kliet (1993) is berekend dat er uitgaande van deze meetgegevens waarschijnlijk geen normoverschrijdende concentraties van deze componenten voorkwamen in de omgeving van een bedrijf. Hierbij werd echter nadrukkelijk vermeld dat een definitieve uitspraak hierover niet mogelijk was op grond van het beperkte aantal beschikbare gegevens. Bij metingen op diverse punten op het bedrijfsterrein op minimaal 30 m van de autoclaven, vond Lewis (1992c) concentraties van gemiddeld 25, 0,1 en 0,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ voor resp. koper, chroom (totaal) en arseen. Deze metingen werden overigens op een andere dag uitgevoerd dan die nabij het geïmpregneerde hout. Op basis van deze resultaten en het eerder genoemde werk van Alexander en Cooper (1993) concludeerde Lewis dat er bij houtverduurzamingsbedrijven die stoomfixatie toepassen nagenoeg geen zeswaardig chroom en arseen in lucht voorkomen. De hoge koperconcentraties waren volgens Lewis afkomstig van andere industriële bronnen in de omgeving.

In een onderzoek van de Eindhovense Bedrijfsgezondheidsdienst bij een ander bedrijf zijn concentraties chroom (totaal) en arseen bepaald naast de autoclaaf c.q. fixeerinstallatie en op ca. 7 m daarvandaan (Arends, 1994). Ook werden 20-min gemiddelde en 4-uurs gemiddelde persoonsgebonden monsters genomen bij twee werknemers van het bedrijf. De concentraties chroom (totaal) en arseen varieerden van 3 tot 16 resp. 2 tot 7 $\mu\text{g m}^{-3}$. Jensen en Olsen (1995) vonden arseenconcentraties van 1 en 17 $\mu\text{g m}^{-3}$ bij persoonsgebonden metingen bij twee werknemers een houtverduurzamingsbedrijf in Denemarken (monsternameduur niet gegeven). Jongeneelen (1994) concludeerde op grond van de onderzoeken van Arends (1994) en van Lewis (1992a; 1992b) dat de kans op overschrijding van de normen voor zeswaardig chroom en arseen op de werkplek aanwezig is, hoewel niet groot, en dat voor omwonenden van de bedrijven van tijd tot tijd overschrijding van de normen voor deze componenten in buitenlucht niet is uitgesloten. Ook wees Jongeneelen op de mogelijkheid van verontreiniging van bijvoorbeeld gekweekte groenten in de omgeving ten gevolge van de verspreiding van met impregneerzouten verontreinigd aërosol in de opslagfase. Een dergelijke verontreiniging is al eens gevonden in de omgeving van een houtverduurzamingsbedrijf in Denemarken (Larsen *et al.*, 1992). Tot op 1 km van het bedrijf vonden zij verhoogde concentraties chroom en arseen in de bodem en in de vegetatie ten opzicht van achtergrondwaarden. Bij dit bedrijf werd echter ook afval van geïmpregneerd hout (o.a. zaagsel) verbrand, hetgeen mogelijk hogere emissies van de CCA-zouten tot gevolg heeft dan uitsluitend de productie en de opslag van geïmpregneerd hout.

6. MEETSTRATEGIE

Zoals in hoofdstuk 2 is vermeld, zijn er bij drie van de ca. dertig houtverduurzamingsbedrijven op vier verschillende locaties metingen verricht van de concentraties koper, arseen en chroom (totaal en zeswaardig) in lucht. In paragraaf 6.1 wordt uiteengezet welke criteria zijn gebruikt om de drie bedrijven te selecteren en worden de geselecteerde bedrijven kort beschreven. De meetlocaties worden weergegeven in paragraaf 6.2. In hoofdstuk 7 staat beschreven hoe en met welke methoden de metingen zijn uitgevoerd.

6.1. Keuze en beschrijving bedrijven

De selectie van de drie bedrijven voor de uitvoering van het onderzoek was er op gericht om een zo breed mogelijk inzicht te verkrijgen in de invloed die verschillende verduurzamingsprocédé's hebben op de emissies en immissies. In Nederland impregneren ruim 30 bedrijven met metaalzouten volgens de vacuümdrukmethode. Ongeveer de helft van deze bedrijven werkt met verduurzamingsmiddelen op basis van CCA-zouten en bij een groot deel van de andere bedrijven worden CC-zouten gebruikt. Bij het merendeel van het verduurzaamde hout wordt versnelde fixatie toegepast. Als eerste selectie criterium is daarom vastgesteld dat van de drie te selecteren bedrijven er twee CCA-zouten gebruiken en één bedrijf gebruik maakt van CC-zouten, en dat twee bedrijven wel en één geen stoomfixatie toepassen. Om een dwarsdoorsnede van de bedrijfstak naar grootte wat betreft productieomvang te geven, werden een groot, een middelgroot en een klein bedrijf geselecteerd. Daarnaast werd het noodzakelijk gevonden dat de omgeving van de geselecteerde installatie bewoond is, dan wel een terreingesteldheid kent die vergelijkbaar is met een bewoonde omgeving. Tenslotte vormde de technische uitvoerbaarheid van de metingen bij de bedrijven een belangrijk selectie criterium.

Na het vaststellen van de criteria is door de opdrachtgever van het onderzoek een selectie gemaakt van een aantal houtverduurzamingsbedrijven dat aan deze criteria voldoet. Vervolgens is in samenwerking met de branche-organisatie VHN (Vereniging van Houtimpregneerinstallaties Nederland) aan een aantal van de geselecteerde bedrijven om medewerking aan dit onderzoek gevraagd. Deze medewerking werd in alle gevallen gegeven. Uiteindelijk zijn door de opdrachtgever in samenwerking met het RIVM drie bedrijven geselecteerd voor de uitvoering van het onderzoek.

De geselecteerde verduurzamingsbedrijven worden hieronder in het kort beschreven.

Bedrijf A

Bedrijf A gebruikt als houtverduurzamingsmiddel een CCA-zout (in een 3%-ige tot 3,5%-ige (m/m) oplossing) en past nabehandeling met stoomfixatie toe. Het bedrijf is gevestigd in een sterk verstedelijkt gebied op een industrieterrein aan het water. Houtimpregnering en versnelde fixatie vormen de enige activiteiten van dit bedrijf.

Bedrijf A beschikt over één combi-installatie, d.w.z. een autoclaaf die gebruikt wordt voor zowel de houtverduurzaming als voor de versnelde fixatie, en over één fixeerinstallatie die uitsluitend voor het versnelde fixatieproces wordt gebruikt. Beide installaties hebben een volume van ca. 65 m³. Er wordt gefixeerd met stoom. De combi-installatie staat geheel overdekt opgesteld in een ruimte die alleen aan de kant van de installatieopening open is. De fixeerinstallatie staat eveneens overdekt opgesteld, maar deze ruimte is aan twee zijden open: aan de voorzijde van de installatie en langs de zijkant van de installatie. Vlak langs de open zijkant van de loods staat over de gehele lengte van het terrein van bedrijf A een bakstenen muur van het aangrenzende bedrijf.

Tussen de fixeerinstallatie en de combi-installatie ligt een uitrijspoor. De werkplanning is gericht op een gelijktijdige beëindiging van zowel het impregneringsproces als het stoomfixatieproces. Wanneer beide processen zijn afgelopen, wordt de fixeerinstallatie geopend, het nadampende hout uitgereden en naar de opslagplaats aan de andere kant van het bedrijfsterrein verplaatst. Vervolgens wordt de combi-installatie geopend, waarin overdag uitsluitend impregnering plaatsvindt, en wordt het verduurzaamde hout uit de combi-installatie in de fixeerinstallatie gereden. In de combi-installatie wordt direct daarop een nieuwe partij onbehandeld hout geplaatst, waarna beide installaties worden afgesloten en zowel een nieuw impregneringsproces als een nieuw stoomfixatieproces worden gestart. De werkzaamheden worden zo uitgevoerd dat met het uithalen en inbrengen van het hout 10 tot 15 minuten gemoeid zijn, waarin beide installaties geopend zijn, en een emissie uit beide installaties te verwachten is. Per dag wordt gemiddeld 2 à 3 keer een partij hout behandeld. Voor de laatste behandeling van een dag wordt de combi-installatie ook als fixeerinstallatie gebruikt: het verduurzaamde hout blijft in de combi-installatie en wordt in dezelfde installatie gefixeerd. Het gefixeerde hout wordt de volgende ochtend uit de combi-installatie gehaald.

Het impregneerproces in de autoclaaf duurt 1 tot 3,5 uur, afhankelijk van onder andere de houtsoort. Bepalend voor de duur is de retentie (dat is de hoeveelheid in het hout opgenomen impregneermiddel) die aan het eind van het proces wordt bereikt. Deze moet minimaal 5 tot 6,5 kg impregneerzout per m³ hout bedragen. Na het impregneerproces wordt in de combi-installatie een rustperiode van ca. 15 min ingelast voordat de installatie wordt geopend. De periode tussen het aflaten van de druk na het impregneren en het slotvacuüm bedraagt ca. 10 minuten, gedurende welke de overtollige vloeistof wordt afgevoerd. Het volume geïmpregneerd hout bedraagt per keer 10 tot 20 m³. Het hout wordt voordat het de combi-installatie ingaat vrijgemaakt van zaagsel en opgelat.

De versnelde fixatie duurt in het algemeen 2 tot 4 uur waarbij de temperatuur in het hout 42°C tot 72°C bedraagt, afhankelijk van de houtsoort. De relatieve vochtigheid is 100% (verzadigde stoom) en de druk ongeveer 1,2 atm. Voor sommige houtsoorten duurt het fixatieproces langer (tot 8 uur), zodat te allen tijde een optimale fixatie wordt bereikt.

Bedrijf B

Bedrijf B gebruikt als houtverduurzamingsmiddel een CC-zout (in een 5%-ige (m/m) oplossing) en past nabehandeling met stoomfixatie toe. Het bedrijf ligt op een industrieterrein direct aan een kanaal, op een vrij uitgestrekt terrein. Houtimpregnering en versnelde fixatie van het verduurzaamde hout vormen de hoofdactiviteiten van deze vestiging. Dagelijks worden 6 tot 7 charges uitgevoerd.

Op het terrein zijn hiervoor twee installaties in gebruik: een autoclaaf, overdekt opgesteld in een loods, en een fixeerinstallatie, buiten opgesteld tegenover de autoclaaf. Het volume van de autoclaaf is 45 m³ en die van de fixeerinstallatie 65 m³. Tussen de autoclaaf en de fixeerinstallatie ligt een uitrijspoor van ca. 80 m lengte. Het verduurzamingsproces en het stoomfixatieproces zijn zo op elkaar afgestemd dat deze ongeveer gelijktijdig worden beëindigd. Onbehandeld hout staat al op een zijspoor klaar om de autoclaaf ingereeden te worden, terwijl het gefixeerde hout eveneens op een zijspoor kan worden gezet. Het verduurzaamde hout uit de autoclaaf kan via het spoor direct in de fixeerinstallatie worden overgebracht, en het onbehandelde hout vervolgens in de autoclaaf. De hele procedure van het in- en uithalen van het hout neemt ca. 5 tot 10 minuten in beslag, gedurende welke de installaties geopend zijn.

Het impregneerproces in de autoclaaf neemt meestal 2,5 tot 3 uur in beslag. Voor sommige houtsoorten wordt een langere periode voor het impregneerproces gehanteerd, opdat een voldoende hoge retentie wordt bereikt. Na het impregneerproces in de autoclaaf een rustperiode van ca. 5 min ingelast voordat de autoclaaf wordt geopend. De periode tussen het aflaten van de druk na het impregneren en het slotvacuüm bedraagt ca. 15 minuten, gedurende welke de overtollige vloeistof wordt afgevoerd. Het volume geïmpregneerd hout bedraagt per keer gemiddeld 14 m³. Het hout wordt voordat het de autoclaaf ingaat altijd vrijgemaakt van zaagsel en opgelat. De retentie bedraagt 6 tot 8 kg impregneerzout per m³ hout.

De versnelde fixatie duurt in het algemeen 2 tot 4 uur bij een temperatuur van 70°C tot 80°C, een relatieve vochtigheid van 100% (verzadigde stoom) en een druk van ongeveer 1,2 atm. Net als bij het impregneren wordt de fixatietijd echter aangepast aan de houtsoort, zodat te allen tijde een optimale fixatie wordt bereikt.

Bedrijf C

Bedrijf C gebruikt als houtverduurzamingsmiddel een CCA-zout (in een 3%-ige (m/m) oplossing) en past geen versnelde fixatie toe. Het bedrijf ligt op een klein industrieterrein langs een spoorlijn. In de directe omgeving van het bedrijf is een woonwijk. Het bedrijf verhandelt en bewerkt hout, en voert houtverduurzaming als nevenactiviteit uit en wel alleen op het moment dat een zodanige voorraad te verduurzamen hout is opgebouwd, dat de autoclaaf volledig kan worden gevuld. In de praktijk is dat gemiddeld eens per 2 à 3 dagen. 's Ochtends wordt de autoclaaf dan gevuld, zodat na de middag de verduurzaming kan worden beëindigd. Na het impregneerproces dat 2 tot 4 uur in beslag neemt wordt soms niet en soms wel een rustperiode ingelast voordat de autoclaaf wordt geopend, afhankelijk van de planning van andere activiteiten in het bedrijf. Ook is er geen rustperiode tussen het aflaten van de druk na het impregneren en het slotvacuüm. De overtollige vloeistof wordt in korte tijd afgepompt.

Na het openen van de autoclaaf wordt het hout uitgereden en blijft het op het uitrijspoor staan uitdruipen. De autoclaaf wordt niet meer gesloten. De autoclaaf en het uitrijspoor bevinden zich achterin een geheel overdekte loods, die aan één kant open is. In de opening staan vaak stapels hout opgesteld. De autoclaaf heeft een volume van ca. 20 m³. Het volume geïmpregneerd hout bedraagt per keer ongeveer 6 tot 6,5 m³. Het hout wordt voordat het de combi-installatie ingaat stofvrij gemaakt en meestal opgelat. De retentie bedraagt minimaal 5 tot 6,5 kg impregneerzout per m³ hout.

6.2. Meetlocaties

Per bedrijf hebben metingen plaatsgevonden op vier verschillende locaties, waarvan de keuze is gebaseerd op de onderzoeksvragen.

De eerste vraag is, welke emissies van koper, chroom (met name zeswaardig chroom) en arseen optreden in de fase direct na het openen van de autoclaaf of de fixeerinstallatie. Om een inschatting van actuele en potentiële risico's voor omwonenden te maken is het ook van belang te bepalen hoe hoog de concentraties van deze stoffen op en aan de rand van het bedrijfsterrein zijn. Om hier inzicht in te krijgen zijn de meetlocaties 1 en 2 gekozen.

Locatie 1: benedenwinds, in de directe nabijheid (ca. 5 m) van de installatie

Deze metingen werden verricht vanaf het openen van de installatie na beëindiging van het impregneer- of fixeerproces. Voor bedrijven die een versnelde fixatie toepassen is locatie 1 onderverdeeld in sublocatie 1a: benedenwinds van de autoclaaf, en sublocatie 1b: benedenwinds van de fixeerinstallatie.

Locatie 2: benedenwinds van de installatie, op de terreingrens van het bedrijf

Deze metingen werden verricht vanaf het openen van de installatie na beëindiging van het impregneer- of fixeerproces, tegelijk met de metingen op locatie 1.

Op grond van deze metingen kon inzicht worden verkregen in de concentraties koper, chroom (totaal en zeswaardig) en arseen nabij de bron en de veranderingen in deze concentraties als functie van de afstand tot de bron. Veranderingen kunnen worden verwacht als gevolg van verdunning en van reductie van zeswaardig naar driewaardig chroom bijvoorbeeld door reacties met reducerende gassen (Slooff *et al.*, 1989; Mennen *et al.*, 1997).

Ten tweede kan verwaaiing van aërosoldeeltjes (o.a. houtstof) van de opslag van geïmpregneerd hout een emissiebron vormen. Om de emissies ten gevolge van deze verwaaiing te kunnen vaststellen, is een meetlocatie 3 vastgesteld benedenwinds van de houtopslag van het bedrijf, waar metingen worden uitgevoerd op momenten waarop de installatie gesloten is.

Locatie 3: benedenwinds (op 5 tot 10 m) van de houtopslag van het bedrijf

Deze metingen werden uitgevoerd bij gesloten installatie. Op deze wijze was het mogelijk onderscheid te maken tussen verhoogde concentraties van de gemeten componenten als gevolg van emissies van de houtopslag (locatie 3) en als gevolg van emissies uit de installaties (locaties 1 en 2).

Tenslotte is een vierde meetpunt gekozen als referentielocatie, bovenwinds op een afstand van 500 m tot 2000 m van het verduurzamingsbedrijf. Op deze locatie is geen directe invloed te verwachten van de verduurzamingsinstallatie en de gemeten concentraties kunnen worden beschouwd als achtergrondwaarden.

Locatie 4: bovenwinds van het bedrijf

Ook deze metingen werden uitgevoerd bij gesloten installatie.

De metingen zijn op alle locaties uitgevoerd op ademhoogte (ca. 1,5 m).

In bijlagen A, B en C zijn plattegronden van de bedrijven A, B en C weergegeven. In deze figuren zijn de meetlocaties 1, 2 en 3 voor elke meetdag aangegeven. De meetlocatie 4 ligt steeds buiten het bedrijf en is niet in de bijlagen A, B en C opgenomen.

7. UITVOERING VAN DE METINGEN

Bij elk van de drie bedrijven zijn luchtmonsters genomen op de vier in paragraaf 6.2 genoemde locaties. Bij de bedrijven die stoomfixatie toepassen is zowel bij de autoclaaf (locatie 1a) als bij de fixeerinstallatie (locatie 1b) bemonsterd.

De bemonsteringen bij de autoclaven, de fixeerinstallaties en op de terreingrens benedenwinds van deze installaties (locaties 1a, 1b en 2) hebben plaatsgevonden in de periode dat de installatie(s) geopend was (waren). Deze periode was per bedrijf en per verduurzamingssessie verschillend, variërend van ca. 5 minuten tot een half uur. De bemonsteringen benedenwinds van de houtopslag en op de referentielocatie (locaties 3 en 4) hebben plaatsgevonden in een periode van ca. 2 uur, gedurende welke tijd de autoclaaf en de eventueel aanwezige fixeerinstallatie gesloten waren.

Elke bemonstering is uitgevoerd met 4 parallelle impinger/denuder systemen voor de bepaling van de concentraties van aan stof- en vloeibare deeltjes (aërosol) gebonden koper, arseen, chroom (zowel totaal chroom als zeswaardig chroom) in de lucht. Daarnaast is er bemonsterd met een Medium Volume Sampler (MVS) voor de bepaling van de concentraties van aan stof- en vloeibare deeltjes (aërosol) gebonden koper, arseen en totaal chroom. De impinger/denuder systemen zijn vooral gebruikt om specifiek zeswaardig chroom te meten; de nauwkeurigheid van de bepalingen van koper, totaal chroom en arseen met deze methode is betrekkelijk gering en daarom is ook de MVS ingezet voor deze bepalingen.

Bij de bemonsteringen benedenwinds van de houtopslag en op de referentielocatie is ook 'totaal aërosol' bemonsterd met High Volume Samplers (HVS). Dit aërosol is geanalyseerd op koper, chroom (totaal) en arseen. Het doel van deze metingen was om door vergelijking met de meetresultaten van de MVS-bemonsteringen te bepalen hoeveel koper, chroom en arseen in de grove dan wel in de fijne (inadembare) fractie van het aërosol voorkomt. De HVS verzamelt namelijk totaal aërosol, terwijl met de MVS en ook met de impinger/denuder systemen meer dan 90% van de inadembare (PM10) fractie van het aërosol wordt bemonsterd.

De meetmethoden en de bijbehorende absolute detectielimieten worden in het kort weergegeven in bijlage D. Een uitgebreide beschrijving is te vinden in Mennen *et al.* (1997).

Tijdens enkele monsternemingen op de locaties 1a (autoclaaf), 1b (fixeerinstallatie) en 3 (houtopslag) zijn metingen verricht van de concentraties en deeltjesgrootteverdelingen van het in de lucht aanwezige aërosol. Doel hiervan was inzicht te krijgen in de grootte van de aërosoldeeltjes die geëmitteerd worden uit de installaties of vanaf het opgeslagen hout.

Bijlage E geeft een overzicht van alle verrichte metingen (meetdagen, bemonsteringsperiodes, gebruikte meetmethoden per bemonstering). In bijlage F zijn de weersomstandigheden tijdens de meetdagen weergegeven.

8. RESULTATEN

8.1. Metingen met de impinger/denuder systemen

In de tabellen 1a en 1b zijn de resultaten weergegeven van de metingen met de impinger/denuder systemen.

Alleen de resultaten van de bepaling van zeswaardig en totaal chroom (aangeduid met resp. Cr(VI) en Cr totaal) zijn gegeven. De impinger/denuder systemen zijn namelijk vooral ontwikkeld voor de specifieke nauwkeurige bepaling van zeswaardig chroom en niet van totaal chroom, koper en arseen in lucht, waarvoor de detectielimieten met deze methode relatief hoog zijn (zie bijlage D). Niettemin zijn de bepalingen toch verricht ter aanvullende informatie. De gemeten koperconcentraties vertoonden grote verschillen in de duplo-bepalingen, tot zelfs een factor 8. De koperbepalingen met de impinger/denuder systemen werden onvoldoende betrouwbaar geacht en zijn niet in de tabellen 1a en 1b opgenomen.

De arseenconcentraties lagen vrijwel altijd onder de detectielimiet, die overigens relatief hoog was, namelijk variërend van 200 tot 5000 ng m⁻³, afhankelijk van de duur van de monsterneming. Deze waarden zijn daarom eveneens niet in de tabellen opgenomen.

Tabel 1a. Resultaten van de bepalingen van totaal en zeswaardig chroom met de impinger/denuder systemen op de locaties 1a, 1b en 2 bij drie houtverduurzamingsbedrijven

Bedrijf	Datum	autoclaaf (locatie 1a)		fixeerinstallatie (locatie 1b)		terreingrens (locatie 2)	
		Cr(VI) (ng m ⁻³)	Cr totaal (ng m ⁻³)	Cr(VI) (ng m ⁻³)	Cr totaal (ng m ⁻³)	Cr(VI) (ng m ⁻³)	Cr totaal (ng m ⁻³)
A	09/10/96	n.g.	n.g.	<6	<300	<6	<300
		n.g.	n.g.	15	<300	19	610
	05/11/96	720	1025	110	1300	<5	<300
		280	<600	120	1500	<5	<300
	03/12/96	18	<800	<15	<800	<15	<800
		<15	<800	<15	<800	<15	<800
B	23/09/96	n.g.	n.g.	<40	<1000	64	1100
		n.g.	n.g.	<40	<1000	n.g.	n.g.
	12/11/96	62	<1600	<25	<1600	<10	<600
		74	<1600	<25	<1600	<10	<600
	10/12/96	35	<1600	5900	10200	<6	<400
		73	<1600	160	<1600	<6	<400
C	30/09/96	4130	3960	n.v.t.	n.v.t.	<5	<100
		3300	7530	n.v.t.	n.v.t.	5	<100
	15/10/96	890	890	n.v.t.	n.v.t.	<5	<250
		940	1020	n.v.t.	n.v.t.	10	280
	22/10/96	190	<300	n.v.t.	n.v.t.	<5	250
		115	<300	n.v.t.	n.v.t.	6	280

n.g. = niet gemeten⁸

< = kleiner dan de aangegeven detectielimiet

⁸) De beide eerste meetsessies voor de bedrijven A en B zijn alleen gericht geweest op de fixeerinstallatie, de autoclaaf-metingen ontbreken. Een duplometing voor de terreingrensmeting op bedrijf B ontbreekt door een mankement in de bemonsteringsopstelling.

De in de tabellen gegeven detectielimieten voor totaal en zeswaardig chroom verschillen per meting door de verschillende monsternameduur: de metingen in de nabijheid van de impregneer- of fixeerinstallatie en die aan de terreingrens konden uitsluitend plaatsvinden in de relatief korte periode dat de installatie geopend was (variërend van 5 tot 30 minuten), en hebben daarom een hogere detectielimiet dan de langdurige (2 uur) metingen benedenwinds van de houtopslag en op de referentielocatie.

Tabel 1b. Resultaten van de bepalingen van totaal en zeswaardig chroom met de impinger/denuder systemen op de locaties 3 en 4 bij drie houtverduurzamingsbedrijven

Bedrijf	Datum	houtopslag (locatie 3)		referentielocatie (locatie 4)	
		Cr(VI) (ng m ⁻³)	Cr totaal (ng m ⁻³)	Cr(VI) (ng m ⁻³)	Cr totaal (ng m ⁻³)
A	09/10/96	<1,5	<75	<1,5	<75
		<1,5	<75	<1,5	<75
	05/12/96	6	130	<1,5	<100
		8	137	3	<100
	05/12/96	6	<100	<1,5	<100
		6	115	<1,5	111
B	23/09/96	1,6	<40	<1,5	43
		1,6	<40	<1,5	<40
	12/11/96	<1,5	<70	<1	<60
		<1,5	<70	n.g.	n.g.
	10/12/96	<1,5	<80	<1,5	<80
		<1,5	<80	8	99
C	15/10/96	<1,5	<80	<1,5	<80
		<1,5	120	<1,5	130
	22/10/96	<1,5	<80	<1,5	<80
		<1,5	<80	<1,5	<80
	14/11/96	<1,5	<90	<1,5	<90
		<1,5	<90	<1,5	<90

n.g. = niet gemeten (zie voetnoot bij tabel 1a)

< = kleiner dan de aangegeven detectielimiet

8.2. Metingen met de Medium Volume Samplers

In de tabellen 2a en 2b zijn de resultaten van de MVS-bepalingen op koper en arseen weergegeven. De (totaal) chroombepalingen op de filters zijn mislukt doordat de monsters tijdens de analyseprocedure zijn gecontamineerd met sporen chroom, vermoedelijk afkomstig van een bij de destructie van de filters gebruikt ontsluitingsvat.

Net als in de tabellen 1a en 1b verschillen de detectielimieten voor koper en arseen per meting door de verschillende monsternameduur.

Tabel 2a. Resultaten van de bepalingen van koper en arseen met de Medium Volume Samplers op de locaties 1a, 1b en 2 bij drie houtverduurzamingsbedrijven

Bedrijf	Datum	autoclaaf (locatie 1a)		fixeerinstallatie (locatie 1b)		terreingrens (locatie 2)	
		Cu (ng m ⁻³)	As (ng m ⁻³)	Cu (ng m ⁻³)	As (ng m ⁻³)	Cu (ng m ⁻³)	As (ng m ⁻³)
A	09/10/96	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
	05/11/96	<230	240	910	780	<175	<55
	03/12/96	720	240	<360	<110	<360	<110
B	23/09/96	n.g.	n.g.	1800	<220	2400	<220
	12/11/96	<700	<220	710	490	320	<70
	10/12/96	<700	<220	1690	<220	440	<55
C	30/09/96	3200	2360	n.v.t.	n.v.t.	200	<35
	15/10/96	990	1220	n.v.t.	n.v.t.	180	<35
	22/10/96	320	290	n.v.t.	n.v.t.	<120	41

n.g. = niet gemeten⁹

< = kleiner dan de aangegeven detectielimiet

Tabel 2b. Resultaten van de bepalingen van koper en arseen met de Medium Volume Samplers op de locaties 3 en 4 bij drie houtverduurzamingsbedrijven

Bedrijf	Datum	houtopslag (locatie 3)		referentie (locatie 4)	
		Cu (ng m ⁻³)	As (ng m ⁻³)	Cu (ng m ⁻³)	As (ng m ⁻³)
A	09/10/96	80	<10	40	<10
	05/12/96	55	28	<40	<10
	05/12/96	110	14	145	<10
B	23/09/96	<30	<10	66	11
	12/11/96	30	<10	165	10
	10/12/96	<35	<10	150	<10
C	15/10/96	96	<10	54	<10
	22/10/96	<35	11	<35	<10
	14/11/96	230	<10	120	<10

< = kleiner dan de aangegeven detectielimiet

8.3. Metingen met de High Volume Samplers

In tabel 3 zijn de resultaten van de analyses van de HVS-filters weergegeven.

⁹) De beide eerste meetessies voor de bedrijven A en B zijn alleen gericht geweest op de fixeerinstallatie, de autoclaaf-metingen ontbreken. Bij de metingen bij bedrijf A op 09/10/96 zijn de MVS bepalingen mislukt vanwege uitval van apparatuur.

Tabel 3. Resultaten van de bepalingen van koper, totaal chroom en arseen met de High Volume Samplers op de locaties 3 en 4 bij drie houtverduurzamingsbedrijven

Bedrijf	Datum	Houtopslag (locatie 3)			Referentielocatie (locatie 4)		
		Cr (ng m ⁻³)	Cu (ng m ⁻³)	As (ng m ⁻³)	Cr (ng m ⁻³)	Cu (ng m ⁻³)	As (ng m ⁻³)
A	09/10/96	<12	22	<3	<12	26	<3
	05/12/96	40	72	19	<12	56	7
	05/12/96	25	107	13	29	53	7
B	23/09/96	19	43	<3	n.g.	n.g.	n.g.
	12/11/96	<12	<12	<3	<12	25	<3
	10/12/96	175	119	5	29	25	6
C	15/10/96	<12	37	<3	<12	15	<3
	22/10/96	15	44	5	<12	23	<3
	14/11/96	<12	74	5	<12	33	<3

n.g. = niet gemeten (er was bij deze meting slechts één HVS beschikbaar)

< = kleiner dan de aangegeven detectielimiet

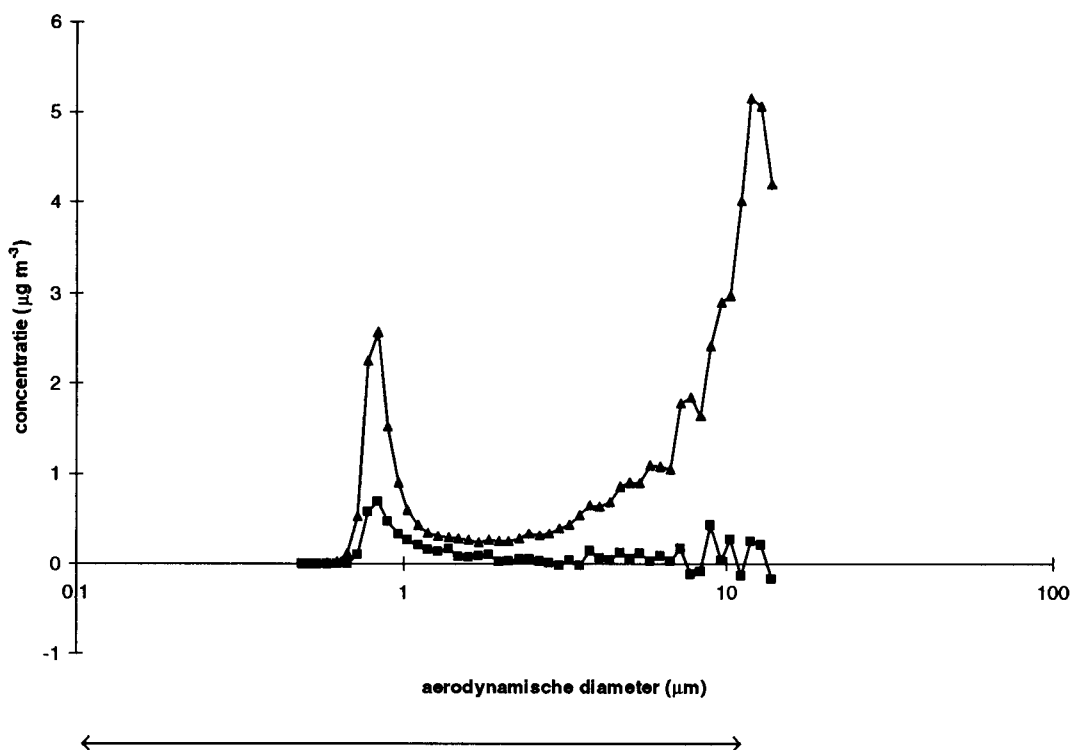
8.4. Metingen van deeltjesgrootteverdelingen

Metingen van de concentraties en grootteverdelingen van aërosol (d.w.z. stof- en vloeibare deeltjes) zijn op enkele dagen uitgevoerd bij de fixeerinstallaties, de autoclaven en benedenwinds van de houtopslag (zie bijlage E).

Autoclaven

Bij alle drie de bedrijven zijn metingen van de deeltjesgrootteverdelingen nabij de autoclaven uitgevoerd. Na het openen van een autoclaaf was steeds een toename te zien van de deeltjesconcentratie in de lucht. Figuur 1 geeft als voorbeeld de verdelingscurven gemeten bij bedrijf C op 14 november, direct na openen van de autoclaaf en ca. 30 tot 90 minuten later, toen andere bedrijfsactiviteiten (o.a. transport van hout) plaatsvonden in de omgeving van de geopende autoclaaf. Beide verdelingen zijn verschilcurven verkregen na aftrekken van de achtergrondcurve (d.w.z. de verdeling gemeten vóór het openen van de installatie) van de verdelingen gemeten na het openen van de installatie.

Opvallend is de relatief hoge concentratie deeltjes met afmetingen rond 0,8 µm. Deze piek was ook in de andere verdelingscurven bij de autoclaven zichtbaar. Omdat in de verdeling direct na het openen van de installatie uitsluitend de piek rond 0,8 µm optreedt, is het aannemelijk dat de van de autoclaaf afkomstige deeltjes een aerodynamische diameter van ca. 0,8 µm (variërend van 0,6 tot 1,2 µm) hebben. De verdeling die 30 tot 90 minuten na openen van de autoclaaf is gemeten laat naast deeltjes van deze omvang ook grotere deeltjes zien. Dit is vermoedelijk opwaaiend stof afkomstig van andere bedrijfsactiviteiten (bijvoorbeeld transport van het hout) in de omgeving van de geopende autoclaaf.



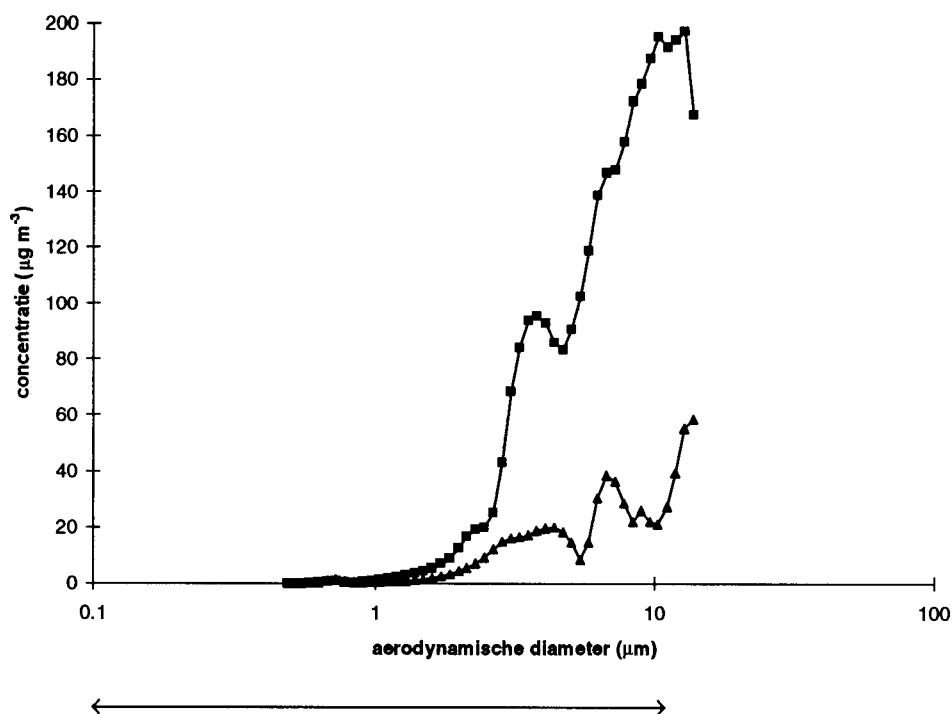
Figuur 1. Deeltjesgrootteverdeling (verschilcurve) gemeten met de APS op 14 november 1996 bij de autoclaaf van bedrijf C.

- gedurende 10 minuten direct na openen van de autoclaaf
 - ▲ gedurende 60 minuten vanaf ca. 30 minuten na openen van de autoclaaf, tijdens andere bedrijfsactiviteiten in de omgeving van de geopende autoclaaf
- ←→ geeft de inadembare fractie van het aërosol aan

Fixeerinstallaties

Figuur 2 geeft de verdelingen weer die zijn gemeten bij bedrijf A op 3 december 1996, gedurende een periode van ca. 20 minuten vanaf het moment waarop de fixeerinstallatie is geopend. Net als bij Figuur 1 zijn dit verschilcurven, verkregen na aftrek van de verdeling voor openen van de autoclaaf. Uit Figuur 2 blijkt dat de meeste deeltjes uit de fixeerinstallatie een aerodynamische diameter groter dan 1 µm hebben en dat de grootste massaconcentratie vooral ligt rond de 10 µm of groter. Het bereik van de APS loopt tot 15 µm. Aangezien er tijdens de monsternamen wolken stoom, dat gebruikt wordt in het fixatieproces, uit de installatie dreven, bestaan deze deeltjes waarschijnlijk voornamelijk uit water. Uit het verschil tussen beide verdelingen is af te leiden dat de concentratie en dus de emissie van deeltjes, ongeacht hun grootte, snel afneemt in de tijd na openen van de installatie. Het zij opgemerkt dat met de impinger/denuder systemen en de MVS ook de inadembare fractie van het stoom bemonsterd wordt.

De overige metingen bij de fixeerinstallaties bij de bedrijven A en B, die beide een versnelde fixatie toepassen, gaven vergelijkbare resultaten.



Figuur 2. Deeltjesgrootteverdeling (verschilcurve) gemeten met de APS op 3 december 1996 bij de fixeerinstallatie van bedrijf A.

- gedurende 10 minuten direct na openen van de installatie
- ▲ van 10 tot 20 minuten na openen van de installatie
- ←→ geeft de inadembare fractie van het aërosol aan

Houtopslag

De deeltjesverdelingen benedenwinds van de houtopslag lagen steeds binnen het bereik van wat normaal in de buitenlucht wordt gemeten. De bijdrage van de emissies van de houtopslag is niet afzonderlijk uit deze metingen vast te stellen. Het is wel duidelijk dat deze bijdrage gering is. De meest ongunstige situatie met betrekking tot de verspreiding van houtstof is een periode van warm, droog weer met hoge windsnelheden. Zo'n situatie heeft zich tijdens dit onderzoek niet voorgedaan. Daarom zullen nog aanvullende metingen worden verricht bij de houtopslag van twee van de onderzochte houtverduurzamingsbedrijven tijdens warm, droog weer met hoge windsnelheden. Hierover zal separaat worden gerapporteerd.

8.5. Nauwkeurigheid van de meetresultaten

De nauwkeurigheden in de gemeten concentraties worden bepaald door nauwkeurigheden in de volumina van de luchtmonsters, de monsterbewerking en analysefouten. Voor de bepaling van zeswaardig chroom kunnen ook nog fouten worden geïntroduceerd door omzettingsreacties tijdens en na de monsternamen. Om hier zicht op te krijgen, is gelijktijdig bemonsterd met vier impinger/denuder systemen, namelijk twee met uitsluitend de bufferoplossing

(duplobepaling), en twee met een bekende hoeveelheid driewaardig dan wel zeswaardig chroom toegevoegd aan de bufferoplossing. De recovery van zeswaardig chroom (dat is de hoeveelheid gevonden na bemonstering ten opzichte van de toegevoegde hoeveelheid, na correctie voor de in de oplossingen zonder toevoeging bepaalde concentraties) bedroeg gemiddeld $102 \pm 5\%$. De omzetting van toegevoegd Cr(III) was gemiddeld 1 tot 2%.

De totale nauwkeurigheid in de bepaling van zeswaardig chroom werd bepaald op 20% voor concentraties van 3 maal de detectielimiet en hoger. Op een enkele meting na, komen de duplowaarden in de tabellen 1a en 1b binnen deze onzekerheidsmarge overeen. Een uitgebreidere evaluatie van de methode om zeswaardig chroom te bepalen wordt gegeven in Mennen *et al.* (1997).

De nauwkeurigheid in de bepalingen van totaal chroom, koper en arseen met de MVS, en in de bepalingen van totaal chroom en arseen met de impinger/denuder systemen bedraagt 10% voor concentraties van 3 maal de detectielimiet en hoger. De impinger/denuder methode kent echter veel hogere detectielimieten voor deze bepalingen, zoals al is uitgelegd in paragraaf 8.1. Voor arseen geldt dat, omdat veel meetwaarden beneden de detectielimieten liggen, geen statistische vergelijking is te maken tussen de resultaten van deze twee methoden. Hier wordt in paragraaf 9.2 nog op teruggekomen. De totaal chroom bepalingen met de MVS methode zijn mislukt, zodat ook voor deze component geen vergelijking mogelijk is.

De nauwkeurigheid in de bepalingen van totaal chroom, koper en arseen met de HVS werden bepaald op 25% voor concentraties van 3 maal de detectielimiet en hoger. Deze hoge onzekerheid is met name een gevolg van de mogelijke inhomogeniteiten op het beladen filter, waarvan slechts een klein deel is gebruikt voor analyse (Mennen *et al.*, 1997). Omdat vrijwel alle meetwaarden voor totaal chroom gemeten met de impinger/denuder systemen beneden of net boven de detectielimieten liggen, is geen relevante statistische vergelijking te maken tussen deze waarden en die van de HVS metingen. Ook de meeste arseenconcentraties gemeten met de HVS en MVS liggen beneden de detectielimiet; de waarden boven de detectielimiet komen binnen de nauwkeurigheidsmarges overeen. De koperconcentraties gemeten met de MVS zijn gemiddeld genomen hoger dan de met de HVS gemeten waarden (gepaarde t-toets, 5% significantieniveau). Dit verschil zal in de paragrafen 9.3 en 9.5 verder worden besproken.

9. BESPREKING VAN DE RESULTATEN

9.1. Metingen van totaal en zeswaardig chroom

De resultaten in tabel 1a laten zien, dat in de directe nabijheid van zowel fixeerinstallaties als autoclaven bij het openen van de installaties zeswaardig chroom is gemeten in concentraties boven de detectielimiet. De concentraties bij de autoclaven lijken over het algemeen hoger te zijn dan bij de fixeerinstallaties. Op een enkele meting na komen de resultaten van de duplobepalingen onderling steeds binnen de nauwkeurigheidsmarges overeen. Bij de fixeerinstallatie van bedrijf B op 10/12/96 werd bij één van de twee bepalingen een zeer hoge waarde voor zeswaardig en ook voor totaal chroom werd gevonden. Omdat de andere bepaling veel lagere waarden geeft en ook de koperconcentratie gemeten met de MVS (zie tabel 2a) een ordegrrootte lager is dan de waarde voor totaal chroom, zijn deze uitzonderlijk hoge waarden vermoedelijk veroorzaakt door een artefact tijdens de bewerking van de monsters.

De bij de autoclaven gemeten concentraties zeswaardig en totaal chroom verschillen sterk per bedrijf en ook per meting bij ieder bedrijf. Deze verschillen kunnen een gevolg zijn van verschillen in de weersomstandigheden (windsnelheid, mate van turbulentie, temperatuur, vochtigheid) en in de procescondities (hoeveelheid impregneervloeistof, druk, temperatuur, duur van het impregneer- dan wel fixeerproces, lengte van de rustperiode voor openen van de autoclaaf). Ook verschillen tussen de geïmpregneerde partijen hout (houtsoort, volume, vorm, vochtgehalte) en de gebouwen waarin de autoclaven zijn opgesteld (geheel of gedeeltelijk overdekt) kunnen bijdragen tot de variatie in gevonden concentraties. Op grond van de meetresultaten is geen eenduidig verband te leggen tussen de concentraties en één of meer van deze variabelen. Het feit dat bij bedrijf C de autoclaaf in een nagenoeg geheel overdekt gebouw staat opgesteld, terwijl bij bedrijf A de autoclaaf zich in een half open loods bevindt, zou wel eens een belangrijke rol kunnen spelen. Bij bedrijf A zal namelijk door luchtbewegingen een grotere verdunning van de emissie plaatsvinden. Bij bedrijf C wordt niet altijd een rustperiode ingelast voor het openen van de autoclaaf (zie paragraaf 6.1). Ook dit kan hebben bijgedragen tot verschillen in gemeten concentraties.

De bij de fixeerinstallaties gemeten chroomconcentraties verschillen per bedrijf en per meting bij ieder bedrijf, al is de variatie minder groot dan bij de autoclaven. Verschillen in weersomstandigheden, procescondities e.d. kunnen hierbij eveneens een rol gespeeld hebben, maar net als bij de autoclaven geldt ook hier dat er geen eenduidig verband is te leggen tussen de concentraties en één of meer van deze variabelen.

Door de grote variatie in concentraties bij beide typen installaties en doordat vele resultaten beneden de detectielimiet liggen, kunnen de gemeten waarden niet gemiddeld worden. Ze moeten eerder worden gezien als een indicatie van de 'range' aan concentraties die bij de installaties kunnen voorkomen.

Bij de terreingrens van elk bedrijf benedenwinds van de geopende fixeerinstallatie of autoclaaf zijn op één uitzondering na concentraties variërend van minder dan 5 tot 20 ng m⁻³ zeswaardig chroom gevonden (zie tabel 1a). De concentraties totaal chroom liggen meestal beneden de detectielimiet en zijn op één uitzondering na lager dan 1000 ng m⁻³. De uitzondering betreft de meting bij bedrijf B op 23/09/96, waar de concentraties zeswaardig en totaal chroom resp. 64 en 1100 ng m⁻³ bedroegen. De koperconcentratie bij deze meting, bepaald met de MVS (zie tabel 2a), is vergelijkbaar hoog. Aangezien de concentraties koper en chroom zelfs hoger zijn dan bij de fixeerinstallatie, is het onwaarschijnlijk dat ze geheel afkomstig zijn van de emissies uit de installatie. Mogelijk is de verhoging veroorzaakt door een meetfout of door lokale emissies van opgeslagen hout; deze meting werd namelijk verricht op ongeveer dezelfde plaats als het bemonsteringspunt voor de houtopslag, maar op een ander tijdstip (zie bijlage B). Omdat de duplobepaling is mislukt, kan hier geen uitsluitel over worden gegeven.

De concentraties zeswaardig en totaal chroom gemeten met de impinger/denuder systemen benedenwinds van de houtopslag en op de referentielocaties (zie tabel 1b) zijn meestal lager dan de detectielimiet van respectievelijk 1,5 en ca. 100 ng m⁻³. Ook de concentraties totaal chroom gemeten met de High Volume Samplers op deze locaties zijn over het algemeen lager dan 100 ng m⁻³ en in de helft van de gevallen zelfs lager dan de detectielimiet van 12 ng m⁻³ (zie tabel 3). Alleen bij bedrijf A op 5/12/96 zijn met de impinger/denuder systemen iets hogere concentraties gemeten, namelijk gemiddeld 7 ng m⁻³ zeswaardig en 108 ng m⁻³ totaal chroom. Deze metingen zijn uitgevoerd op enkele meters afstand benedenwinds van een partij vers behandeld, nog nadampend hout. De tegelijkertijd uitgevoerde HVS metingen gaven concentraties in dezelfde 'range' te zien, op grond waarvan geconcludeerd kan worden dat het bemonsterde chroom in ieder geval in de inadembare fractie van het aërosol voorkomt. De vergelijking van de resultaten verkregen met de MVS en HVS worden nader besproken in paragraaf 9.5. De concentraties totaal chroom bij de houtopslag en op de referentielocaties zijn hoger dan de 2 tot 5 ng m⁻³ gevonden op achtergrondlocaties in Nederland (Thijsse en Huygen, 1985; Slooff *et al.*, 1989). Er is weinig bekend over concentraties chroom in stedelijk-industriële omgevingen in Nederland, maar in vergelijkbare gebieden in België zijn waarden van 20 tot 140 ng m⁻³ gevonden (IHE, 1986), vergelijkbaar met de niveaus bij de houtopslag en op de referentielocaties in dit onderzoek.

Evenals bij de installaties is er geen eenduidig verband te leggen tussen de concentraties bij de terreingrens en de houtopslag enerzijds en de weersomstandigheden of één van andere bovengenoemde variabelen anderzijds. Ook hiervoor geldt dat de gemeten waarden moeten worden gezien als een indicatie van de 'range' aan concentraties die bij de installaties kunnen voorkomen. Opvallend is dat de windsnelheden tijdens de metingen naar Nederlandse begrippen veelal laag waren. Omdat bij lage windsnelheid de verspreiding minder goed is, zou dit betekenen dat de bij de terreingrens gemeten concentraties relatief hoog zijn ten opzichte van de gemiddelde situatie in Nederland. Aan de andere kant zijn de concentraties bij de houtopslag dan aan de lage kant, omdat stof bij lage windsnelheid niet snel verwaait.

Uit de meetresultaten in de tabellen 1a en 1b kan berekend worden hoeveel procent van het chroom zeswaardig is. In de directe nabijheid van de autoclaaf is het chroom vrijwel volledig zeswaardig. Dit is verklaarbaar omdat het chroom in die vorm voorkomt in de impregneermiddelen en er tijdens het impregneren nog vrijwel geen fixatie en dus ook geen omzetting naar driewaardig chroom optreedt. Nabij de fixeerinstallaties is de verhouding zeswaardig ten opzicht van totaal chroom in de orde van 10%, waarschijnlijk als gevolg van omzettingsreacties in het hout tijdens het fixatieproces zoals ook in enkele in hoofdstuk 4 genoemde onderzoeken is gerapporteerd. Op de terreingrens is het percentage zeswaardig chroom nog kleiner, namelijk ca. 5%. Dit is waarschijnlijk het gevolg van (verdere) omzetting van zeswaardig naar driewaardig chroom door reacties met reducerende gassen in de lucht tijdens het transport van de installaties naar de terreingrens. Het zij opgemerkt dat deze percentages indicatieve schattingen zijn, omdat een aanzienlijk deel van de meetresultaten beneden de detectielimiet ligt.

9.2. Metingen van arseen

Zowel bij de autoclaven als bij de fixeerinstallaties zijn met de Medium Volume Samplers bij de bedrijven A en C concentraties arseen gevonden, die variëren van 100 tot 2360 ng m⁻³ (zie tabel 2a). Net als voor chroom verschillen de bij de installaties gemeten concentraties sterk per bedrijf en per meting. Bij bedrijf B, dat geen arseenhoudend impregneerzout gebruikt, is toch één maal een concentratie boven de detectielimiet, nl. 490 ng m⁻³, gevonden. Dit zou afkomstig kunnen zijn van een andere bron, maar het kan ook door een artefact zijn veroorzaakt. De concentratie komt overeen met twee maal de detectielimiet, die vanwege de korte monsternemingsduur bij deze meting relatief hoog is. De absolute hoeveelheid As op het filter bedroeg 20 ng t.o.v. een detectielimiet van 10 ng.

De arseenconcentraties op de terreingrens liggen bij alle metingen beneden of net boven de detectielimiet van 35 tot 220 ng m⁻³, afhankelijk van de monsternameduur. Ook de concentraties benedenwinds van de houtopslag en op de referentielocaties, zowel gemeten met de MVS als met de HVS (tabellen 2b en 3) liggen steeds bij of onder de 10 ng m⁻³, behalve bij bedrijf A op 5/12/96 waar concentraties van gemiddeld 21 ng m⁻³ zijn gevonden op enkele meters afstand benedenwinds van een partij pas behandeld, nog nadampend hout. Bij deze partij zijn ook de eerder vermelde verhoogde concentraties chroom gevonden. De overeenkomst tussen de resultaten van de MVS en HVS metingen geven aan dat het bemonsterde arseen zich in de inadembare fractie van het aërosol bevindt. De arseenconcentraties bij de houtopslag en op de referentielocaties zijn van dezelfde orde grootte als die gevonden zijn in stedelijk-industriële omgevingen in Nederland (Thijssen en Huygen, 1985; Slooff *et al.*, 1990; RIVM, 1996).

De resultaten van de impinger/denuder systemen, die vrijwel alle beneden de relatief hoge detectielimiet (welke varieerde van 200 tot 5000 ng m⁻³) lagen, waren niet met die van de MVS en HVS in tegenspraak.

In twee gevallen, bij de autoclaaf van bedrijf C op 30/9/96 en 15/10/96, werden met de impinger/denuder systemen arseenconcentraties boven de detectielimiet gevonden. Deze kwamen goed overeen met de resultaten van de MVS metingen.

Voor wat betreft de variatie in meetresultaten op de locaties en de eventuele relaties met procescondities en weersomstandigheden gelden dezelfde opmerkingen als bij de bespreking van de chroom metingen in paragraaf 9.1.

9.3. Metingen van koper

Zoals al is vermeld in paragraaf 8.1 worden de koperbepalingen met de impinger/denuder systemen onvoldoende betrouwbaar geacht. Deze zijn dan ook buiten beschouwing gelaten. Tabel 2a laat zien dat bij de autoclaven en fixeerinstallaties met de MVS koperconcentraties zijn gevonden, die variëren van 200 tot 3200 ng m⁻³. Deze waarden liggen in dezelfde ordegrrootte als die van totaal chroom en, wat betreft de bedrijven A en C, ook van arseen. Ook verschillen de bij de installaties gemeten koperconcentraties per bedrijf en per meting. De koperconcentraties bij de terreingrens zijn over het algemeen grofweg een factor 10 lager, behalve bij de meting bij bedrijf B op 23/09/96. Deze meting is al bediscussieerd in paragraaf 9.1.

De koperconcentraties bij de houtopslag en op de referentielocaties variëren van <30 tot 230 ng m⁻³. Deze waarden zijn vergelijkbaar met eerder gerapporteerde concentraties van 10 tot 25 ng m⁻³ voor achtergrondgebieden in Nederland en van 25 tot 200 ng m⁻³ voor industriële gebieden (DCMR, 1982, 1983; Thijsse en Huygen, 1985; Slooff *et al.*, 1987). Opvallend is dat met de MVS gemiddeld genomen een significant hogere concentratie koper is aangetoond dan met de HVS, terwijl met de HVS een grotere fractie van de aërosoldeeltjes wordt aangezogen dan met MVS. Hieruit kan in ieder geval afgeleid worden dat het bemonsterde koper zich in de inadembare fractie van het aërosol bevindt, net als bij chroom en arseen. In paragraaf 9.5 wordt hier nader op ingegaan. Voor de risicoschatting in paragraaf 9.6 zijn de met de MVS gemeten waarden genomen ('worst case' benadering).

Voor wat betreft de variatie in meetresultaten op de locaties en de eventuele relaties met procescondities en weersomstandigheden gelden dezelfde opmerkingen als bij de bespreking van de chroom metingen in paragraaf 9.1.

9.4. Metingen van de deeltjesgrootteverdelingen

Uit de deeltjesgrootteverdelingsmetingen verricht aan de autoclaaf blijkt dat het grootste deel van de geëmitteerde deeltjes een aerodynamische diameter bezit die kleiner is dan 2 µm. Ook chroomhoudende deeltjes uit de meeste andere bronnen behoren tot de fijne fractie (Nriagu en Nieboer, 1988). Milford en Davidson (1985) analyseerden metingen van deeltjesgrootteverdelingen van onder andere chroom in buitenlucht op diverse locaties en vonden dat de chroomhoudende deeltjes zich vooral in de fijne, inadembare fractie bevonden. De toegepaste meetmethoden (impinger/denuder en MVS) hebben een goede bemonsterings-efficiency voor deze fractie.

De deeltjes die gevonden zijn bij de fixeerinstallaties zijn waarschijnlijk afkomstig van het bij het fixatieproces gebruikte stoom, en bestaan voornamelijk uit water. Deze stoomdeeltjes zouden kleine hoeveelheden opgelost koper, chroom en arseen kunnen bevatten, hoewel het ook mogelijk is dat de metalen in vaste deeltjes voorkomen, of beide. Zowel de vaste als de stoomdeeltjes die tot de inadembare fractie behoren (deeltjes tot ca. 10 μm ; zie Figuur 2) en dus ook het daarin voorkomende koper, chroom en arseen worden bemonsterd met de impinger/denuder systemen en de MVS.

De verdelingen benedenwinds van de houtopslag lagen steeds binnen het bereik van wat normaal in de buitenlucht wordt gemeten. Uit de resultaten kan alleen geconcludeerd worden dat van de houtopslag in ieder geval geen sterk verhoogde aërosolconcentraties, d.w.z. groter dan het 95 percentiel van uurgemiddelde aërosolconcentraties in buitenlucht in Nederland (RIVM, 1996) afkomstig zijn. Mogelijk hangt dit samen met de relatief lage windsnelheden tijdens de metingen (zie bijlage F). De in paragraaf 8.4 genoemde aanvullende metingen bij droog weer met hoge windsnelheden kunnen hier meer duidelijkheid over verschaffen.

9.5. Vergelijking van de MVS en HVS metingen

Vergelijking van de metingen met de MVS, waarmee min of meer inadembaar aërosol wordt bemonsterd, en de HVS, waarmee ook grover aërosol wordt bemonsterd, laat zien dat de metalen zich waarschijnlijk vooral in de fijne, inadembare aërosolfractie bevinden aangezien de met de HVS gevonden concentraties niet hoger zijn dan die gemeten met de MVS (en ook met de impinger/denuder systemen). Voor wat betreft koper zijn met de MVS gemiddeld genomen zelfs hogere concentraties gemeten, hetgeen mogelijk verklaard kan worden door inhomogeniteiten op de HVS filters waarvan slechts een klein deel is gebruikt voor analyse. Het is aan te bevelen in het vervolg een groter deel van elk HVS filter te analyseren bijvoorbeeld door meerdere stukken van een filter uit te ponsen en elk van deze stukken te analyseren, opdat de grote onzekerheidsmarges worden verkleind.

9.6. Blootstelling voor omwonenden

Om de gezondheidsrisico's voor omwonenden te beoordelen is een berekening gemaakt van de daggemiddelde concentraties metalen op de terreingrens van elk bedrijf. Hiervoor is gebruik gemaakt van de meetresultaten op de terreingrens (bij geopende installatie) en bij de houtopslag (bij gesloten installatie). Deze locaties lagen meestal op dezelfde plaats aan de rand van het bedrijfsterrein. De totale tijd gedurende welke de installatie per dag geopend is, is berekend door de tijd gedurende welke een installatie geopend is na beëindiging van een proces, te vermenigvuldigen met het aantal maal dat de installaties per dag geopend zijn (zie voor dit aantal de beschrijving van de bedrijven in paragraaf 6.1).

Bij de berekeningen zijn concentraties onder de detectielimiet meegenomen door deze met $0,5^{10}$ te vermenigvuldigen.

Als voorbeeld van een berekening wordt de meting van 15/10/96 bij bedrijf C genomen. De gemiddelde concentraties zeswaardig chroom, totaal chroom, koper en arseen op de terreingrens waren resp. 6, 203, 180 en 18 ng m^{-3} en bij de houtopslag resp. 0,8, 80, 96 en 5 ng m^{-3} (zie tabellen 1 en 2; de waarden onder de detectielimiet zijn met 0,5 vermenigvuldigd). De autoclaaf was alleen open gedurende de 30 minuten dat er gemeten is bij de autoclaaf en op de terreingrens. De daggemiddelde concentraties zijn berekend als de som van de waarden bij de terreingrens, vermenigvuldigd met 30/1440 (de fractie van de dag gedurende welke de installatie open was), en de waarden bij de houtopslag, vermenigvuldigd met 1410/1440 (de fractie van de dag gedurende welke de installatie gesloten was). Dit gaf als resultaat 0,9, 83, 98 en 5 ng m^{-3} voor resp. zeswaardig chroom, totaal chroom, koper en arseen. Op dezelfde wijze zijn daggemiddelde concentraties aan de rand van het bedrijfsterrein berekend voor de andere meetdagen bij dit bedrijf en bij de andere bedrijven. De aldus berekende daggemiddelde concentraties op de terreingrens zijn gemiddeld per bedrijf. Tabel 4 geeft een overzicht van deze gemiddelde waarden, van de gemiddelde concentraties op de referentielocaties en van de grenswaarden dan wel de Maximum Toelaatbare Risicoconcentraties (MTR's).

Uit tabel 4 blijkt dat de berekende daggemiddelde concentraties voor arseen, koper en driewaardig chroom (berekend als het verschil tussen totaal en zeswaardig chroom) op de terreingrens ver onder de grenswaarden en MTR's liggen. De grenswaarden voor koper en driewaardig chroom zijn weliswaar slechts indicatief, maar de daggemiddelde concentraties van deze componenten liggen meer dan een factor 100 onder deze grenswaarden.

Tabel 4. Berekende daggemiddelde concentraties van zeswaardig chroom, driewaardig chroom, koper en arseen op de terreingrens van de drie houtverduurzamingsbedrijven en op de referentielocaties

	grenswaarde c.q. MTR (ng m^{-3})	daggem. conc. bij bedrijf A (ng m^{-3})	daggem. conc. bij bedrijf B (ng m^{-3})	daggem. conc. bij bedrijf C (ng m^{-3})	gem. conc. op referentielocaties (ng m^{-3})
zeswaardig chroom	2,5	1,9	1,3	0,8	1,2
driewaardig chroom ¹⁾	20.000	81	43	57	57
koper	20.000	84	43	115	77
arsen	500	21	6	7	6

¹⁾ Berekend als het verschil van de concentraties zeswaardig chroom en de concentraties totaal chroom.

¹⁰⁾ Deze factor is gebaseerd op een onderzoek van Cuijpers *et al.* (1997), waarin concentraties onder de detectielimiet moesten worden meegewogen. Om dit te toetsen werden voor alle metingen met concentraties onder de detectielimiet waarden gegenereerd door middel van random trekkingen uit verschillende verdelingen (normaal, lognormaal en uniform). De resultaten van statistische analyses met deze gegenereerde waarden verschilden niet van de resultaten verkregen door voor deze waarden 0,5 maal de detectielimiet te nemen, op grond waarvan werd geconcludeerd dat dit een adequate benadering is. Deze benadering is daarom hier ook toegepast.

Ook voor zeswaardig chroom liggen de berekende daggemiddelde concentraties op de terreingrens meestal onder de MTR. De enige uitzondering hierop vormt de waarde bij bedrijf A op 5/12/96. Omdat de metingen bij de houtopslag zijn uitgevoerd bij een partij pas gefixeerd nog nadampend hout (zie tabel 1b) ligt de hierop gebaseerde daggemiddelde concentratie van $2,8 \text{ ng m}^{-3}$ iets boven de MTR van $2,5 \text{ ng m}^{-3}$. Deze overschrijding is gelet op de meetonauwkeurigheden echter niet significant. Bovendien is de gemiddelde waarde van alle meetdagen bij bedrijf A (zie tabel 4), welke representatiever is voor het langjarig gemiddelde, lager dan de MTR.

Tenslotte moet worden opgemerkt dat de daggemiddelde concentraties in tabel 4 een overschatting geven van de jaargemiddelde blootstellingsconcentraties voor omwonenden. Ten eerste zullen de blootstellingsconcentraties vanwege verdunning als gevolg van verspreiding lager zijn dan die op de terreingrens. Ten tweede zullen over een jaar genomen door de variatie in windrichting de werkelijke concentraties op een vast punt aan de rand van het terrein lager zijn dan de berekende concentraties; de laatste zijn namelijk afgeleid uit metingen op de terreingrens *benedenwinds* van de geopende installaties c.q. de houtopslag.

Op grond van hiervan kan geconcludeerd worden dat in de omgeving van de onderzochte bedrijven de grenswaarden en MTR's niet overschreden zullen worden. Omdat voor drie van de vier componenten in tabel 4 de berekende concentraties een factor 25 of meer beneden de grenswaarden of MTR's liggen, is het onwaarschijnlijk dat er effecten optreden door een eventuele gecombineerde toxicologische werking twee of meer van deze componenten.

Uit tabel 4 blijkt ook dat voor alle onderzochte componenten de berekende daggemiddelde concentraties op de terreingrens amper hoger zijn dan de gemeten concentraties op de referentielocaties. Naast inhalatoire blootstelling zouden ook gezondheidseffecten kunnen optreden via orale of dermale blootstelling. Dit zal in de volgende paragraaf (over verspreiding en depositie) aan de orde komen.

9.7. Verspreiding en depositie

De geëmitteerde stoffen zouden ook via verspreiding door de lucht en aansluitende depositie de bodem, het oppervlaktewater en eventueel geteelde gewassen in de omgeving van de bedrijven kunnen contamineren. Met behulp van het atmosferisch transportmodel OPS (Jaarsveld, 1989) zijn berekeningen gemaakt van de hoeveelheden koper, chroom en arseen die als gevolg van emissie en daaropvolgende verspreiding en depositie in de omgeving (tot een afstand van ca. 200 m van de terreingrens) van de bedrijven kunnen voorkomen. Bij de berekeningen zijn zowel emissies uit de autoclaven en fixeerinstallaties als die afkomstig van het opgeslagen hout meegenomen. Deze emissies zijn met behulp van het korte termijn model SDI (DGA, 1987) berekend uit de gemeten concentraties bij de installaties resp. de houtopslag. Deze berekeningen zijn gedaan met meetresultaten die boven de detectielimiet lagen en moeten dus als 'worst case' schattingen worden beschouwd. Er wordt in het SDI model alleen rekening gehouden met verdunning, niet met depositie. De depositiesnelheid van deeltjes tot $10 \mu\text{m}$ is echter zo laag dat binnen de tijd dat deze deeltjes van de installatie c.q. de houtopslag naar het meetpunt worden getransporteerd (een afstand van ca. 5 m) de depositie

van deze deeltjes verwaarloosbaar is.

Tijdens enkele oriënterende metingen, die met name werden verricht om de impinger/denuder methode te testen, zijn concentraties zeswaardig en totaal chroom gemeten op ca. 0,5 m van de autoclaaf van bedrijf C (koper en arseen werden hierbij niet bepaald). Hier werden concentraties van resp. $15,6 \pm 2,1$ en $16,4 \pm 2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ gevonden. Deze waarden zijn ook gebruikt om met het eerder genoemde model de emissies uit de installatie te berekenen. De resultaten hiervan kwamen ongeveer overeen met die van de met het SDI model verrichte emissieschattingen op basis van de metingen op 15/10/96.

Vervolgens zijn uit de geschatte emissies per proces jaargemiddelde emissies berekend door rekening te houden met de tijdsduur van elk van de emissies (bijvoorbeeld autoclaaf gedurende 3 keer per dag en 5 dagen per week gedurende 10 minuten open). Het gebruikte transportmodel OPS werkt namelijk met jaargemiddelde meteorologische gegevens en emissies, en berekent op grond daarvan de concentratie en depositie van de betreffende componenten in de omgeving van de emissiebron. Omdat het model ook rekening houdt met depositie van deeltjes, zijn bij de berekeningen per type emissie (autoclaaf, fixeerinstallatie of houtopslag) deeltjesgrootteverdelingen ingevoerd die gebaseerd zijn op de meetresultaten uit paragraaf 8.4.

Uit de berekeningen blijkt dat binnen een afstand van ca. 200 m van de terreingrenzen van de bedrijven de jaargemiddelde depositieflux van elk van de componenten koper, chroom en arseen *ten hoogste* $1 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ bedraagt (daarbuiten is de flux minder dan $0,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$). Als ervan wordt uitgegaan dat de bodem gedurende 20 jaar achtereen continu belast wordt met deze flux en de metalen alleen in de bovenste 2 cm van de bodem worden opgenomen, wordt de concentratie¹¹ van de in de bodem opgenomen koper, chroom en arseen *ten hoogste* $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ bodem (voor elk van deze componenten); hierbij is een bodemdichtheid van 1300 kg m^{-3} genomen. Voor chroom en arseen ligt deze concentratie beneden de streef- en interventiewaarden, de MTR en de achtergrondwaarden in de bodem in Nederland. Deze waarden zijn resp. 100, 380, 100 en 10-120 mg kg^{-1} voor chroom en 29, 55, 7,1 en 2-100 mg kg^{-1} voor arseen (Janus *et al.*, 1994; Slooff *et al.*, 1989; Slooff *et al.*, 1990). Voor koper ligt de berekende concentratie ook beneden de streef-, de interventie- en de achtergrondwaarden (resp. 36, 190 en 5-50 mg kg^{-1}), maar ze is hoger dan de indicatieve MTR van $0,55 \text{ mg kg}^{-1}$, afgeleid op basis van indirecte effecten (Janus *et al.*, 1994; Slooff *et al.*, 1987). Deze indicatieve MTR ligt echter ver beneden de achtergrondwaarden. Er is geen specifieke berekening voor zeswaardig chroom gemaakt, omdat uit de metingen is gebleken dat dit al snel na de emissie voor het grootste deel in driewaardig chroom is omgezet. Bovendien wordt zeswaardig chroom in de bodem grotendeels direct gereduceerd tot driewaardig chroom, behalve in zuurstofrijke bodems in afwezigheid van organisch materiaal en waar sterke oxyderende stoffen aanwezig zijn (Slooff *et al.*, 1989).

¹¹) Hier wordt eigenlijk de concentratietoename als gevolg van verspreiding en depositie bedoeld. Daarbij moeten eigenlijk nog achtergrondconcentraties worden opgeteld, maar die zijn sterk afhankelijk van de locaties en aanwezigheid van eventuele andere bronnen in de omgeving. De achtergrondconcentraties van de componenten zullen verderop in dit rapport worden gegeven.

De resultaten van deze modelberekeningen zijn in tegenspraak met de in hoofdstuk 5 besproken bevindingen van Larsen *et al.* (1992), die verhoogde concentraties chroom en arseen in de bodem en in de vegetatie in de omgeving van een houtverduurzamingsbedrijf in Denemarken vonden. Bij dit bedrijf werd echter ook afval van geïmpregneerd hout (o.a. zaagsel) verbrand. De verbrandingsgassen werden via een 40 m hoge schoorsteen in de atmosfeer geëmitteerd. Bij dit proces wordt naar verwachting veel meer koper, chroom en arseen geëmitteerd dan uit de installaties van de in dit rapport onderzochte houtverduurzamingsbedrijven, hoewel de verbrandingsgassen voor het verlaten van de schoorsteen gefiltreerd werden. De situatie in het onderzoek in Denemarken is in ieder geval niet vergelijkbaar met die bij de Nederlandse bedrijven, waar alleen emissies vanuit de installaties en in mindere mate vanuit het opgeslagen hout plaatsvinden. Ter verificatie van de uitkomsten van de modelberekeningen zullen enkele bodemonsters genomen worden in de directe omgeving van twee van de onderzochte houtverduurzamingsbedrijven. Deze monsters zullen worden geanalyseerd op koper, chroom (totaal) en arseen. Hierover zal separaat worden gerapporteerd.

Op grond van de eerder genoemde jaargemiddelde depositieflux is ook berekend hoe groot de concentraties koper, chroom en arseen in eventueel aanwezig oppervlaktewater binnen een afstand van ca. 200 m van de terreingrenzen van de bedrijven worden. Hierbij is rekening gehouden met een (gemiddeld genomen) wekelijkse verversing van het water (geen ophopingseffect). Voor elk van de componenten bedraagt de concentratie dan *ten hoogste* $0,1 \mu\text{g } \ell^{-1}$, hetgeen beneden de grenswaarden (Janus *et al.*, 1994) en achtergrondwaarden voor koper, chroom en arseen in oppervlaktewater ligt. De grenswaarden voor koper, chroom en arseen zijn resp. 3, 20 en $10 \mu\text{g } \ell^{-1}$. Voor chroom is een MTR van $35 \mu\text{g } \ell^{-1}$ afgeleid; voor koper en arseen zijn geen MTR's gegeven. De achtergrondconcentraties van koper, chroom en arseen in oppervlaktewater in Nederland variëren van resp. 1 tot 20, 2 tot 10, en 1,5 tot $7 \mu\text{g } \ell^{-1}$ (Slooff *et al.*, 1987; 1989; 1990).

Gezondheidseffecten zouden ook veroorzaakt kunnen worden door orale blootstelling, namelijk door consumptie van in de omgeving van de bedrijven geteelde gewassen. Hoewel dit in de omgeving van de bij dit onderzoek betrokken bedrijven niet gebeurt, kan dat wel het geval zijn voor andere houtverduurzamingsbedrijven. Daarom is hier toch een schatting van gemaakt. Daarbij zijn we uitgegaan van een bed sla met een groeiperiode van 3 maanden en een gemiddelde bodembedekkingsgraad van 50% gedurende de groei. Uitgaande van een plantafstand van ca. 25 cm, staan er 16 kroppen sla op 1 m^2 . Indien een volwassene van 70 kg dagelijks 1 krop sla afkomstig van zo'n bed nuttigt, krijgt deze persoon op basis van de bovengenoemde maximale depositie van $1 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ maximaal $7,8 \mu\text{g}$ ofwel $0,1 \mu\text{g}$ per kg lichaamsgewicht per dag van elk van de drie componenten koper, chroom en arseen naar binnen. Deze waarden liggen duidelijk beneden de in hoofdstuk 3 vermelde TDI waarden.

Tenslotte zouden gezondheidseffecten veroorzaakt kunnen worden door dermale blootstelling. Op basis van de berekende maximale depositieflux is geschat dat deze blootstelling voor de omwonenden voor elk van de onderzochte componenten verwaarloosbaar klein is.

9.8. Blootstelling voor werknemers

Hoewel een risicobeoordeling voor werknemers geen deel uitmaakt van dit onderzoek, geven de meetresultaten aanleiding hier enkele opmerkingen over te maken, met name omdat er nog niet eerder metingen van specifiek zeswaardig chroom zijn verricht in arbeidshygiënisch onderzoek bij houtverduurzamingsbedrijven.

Bij enkele metingen in de directe nabijheid van zowel de autoclaven als de fixeerinstallaties zijn enkele malen concentraties zeswaardig chroom en arseen gevonden, die tot een factor 5 à 10 onder de MAC-waarden voor deze componenten liggen ($25 \mu\text{g m}^{-3}$ voor beide stoffen; daarbij moet worden opgemerkt dat door de werkgroep van deskundigen voor blootstellingsnormen is voorgesteld de MAC waarde voor zeswaardig chroom te verlagen; Wibowo, 1995). De concentraties zeswaardig chroom liggen deels boven de NOAEL en LOAEL ($1 \mu\text{g m}^{-3}$ resp. $2 \mu\text{g m}^{-3}$; zie hoofdstuk 3) voor het optreden van inhalatoire sensibilisatie. Tijdens de eerder genoemde testmetingen van de impinger/denuder systemen bij bedrijf C is ongeveer $15 \mu\text{g m}^{-3}$ zeswaardig chroom gevonden op ca. 0,5 m van de autoclaaf (Mennen *et al.*, 1997). Hierbij moet worden opgemerkt, dat werknemers zich niet continu dicht bij de autoclaaf bevinden.

De meetresultaten van dit onderzoek geven aan dat, mede gelet op de eerder door Arends (1994) gerapporteerde waarden (zie hoofdstuk 5), hier vanuit arbeidshygiënisch oogpunt nadere aandacht aan geschonken zou kunnen worden.

9.9. Representativiteit

In dit onderzoek zijn metingen en risicoschattingen verricht bij drie van de ca. 30 houtverduurzamingsbedrijven in Nederland. Ook de in de vorige paragraaf gepresenteerde verspreidings- en depositieberekeningen hebben betrekking op deze drie bedrijven. Hoewel bij de selectie van de drie bedrijven getracht is om een zo breed mogelijk beeld te krijgen van de emissies en immissies van koper, chroom en arseen bij de in Nederland gevestigde houtverduurzamingsbedrijven, kunnen de resultaten en conclusies van dit onderzoek niet a priori naar al deze bedrijven geëxtrapoleerd worden. Dat wil zeggen: er zouden bedrijven kunnen zijn waar de situatie minder gunstig of gunstiger is dan die bij de drie in dit onderzoek betrokken bedrijven.

De representativiteit van de metingen per bedrijf kan worden afgeleid uit de resultaten van de op de verschillende dagen verrichte metingen. Gebleken is dat de concentraties van de componenten bij één bedrijf nogal kunnen verschillen, als gevolg van verschillen in weersomstandigheden, procescondities, houtsoort, -volume en -vorm, enz. Hierdoor kunnen deze waarden niet gemiddeld worden en moeten de gemeten concentraties eerder worden gezien als een indicatie van de 'range' aan concentraties die bij de installaties en op de terreingrens kunnen voorkomen.

10. CONCLUSIES

Meetresultaten

- In dit onderzoek zijn in de directe nabijheid van de autoclaven van de drie onderzochte houtverduurzamingsbedrijven concentraties totaal chroom, koper en arseen gevonden van resp. minder dan 300 tot 7530 ng m⁻³, minder dan 230 tot 3200 ng m⁻³ en minder dan 220 tot 2360 ng m⁻³. Bij de fixeerinstallaties waren de concentraties een factor 2 tot 5 lager.
- Op de terreingrens lagen bij het merendeel van de metingen de concentraties van arseen en chroom (zowel totaal als zeswaardig chroom) beneden de detectielimiet. De concentraties arseen en totaal chroom waren meestal kleiner dan resp. 220 en 800 ng m⁻³. De concentraties zeswaardig chroom en koper varieerden resp. van kleiner dan 5 tot 20 ng m⁻³ en van kleiner dan 120 tot 440 ng m⁻³. Bij één kortdurende (5 min monsternam) meting werden hogere concentraties gevonden, namelijk 1100 ng m⁻³ totaal chroom, 64 ng m⁻³ zeswaardig chroom en 2400 ng m⁻³ koper gevonden.
- Benedenwinds van de houtopslag lagen bij vrijwel alle metingen de concentraties van arseen en chroom (zowel totaal als zeswaardig chroom) beneden de detectielimiet. De concentraties koper varieerden van kleiner dan 30 tot 230 ng m⁻³. Bij twee opeenvolgende metingen vlakbij een partij vers behandeld, nog nadampend hout werden verhoogde concentraties gevonden, namelijk gemiddeld 21, 7, 108 en 83 ng m⁻³ voor resp. arseen, zeswaardig chroom, totaal chroom en koper. De concentraties van de componenten bij de houtopslag weken niet significant af van de waarden die gemeten zijn op de referentielocaties.
- Het uit de autoclaven geëmitteerde chroom was grotendeels zeswaardig. Bij de fixeerinstallaties was ongeveer 10% van het geëmitteerde chroom zeswaardig. Het percentage zeswaardig chroom ten opzichte van totaal chroom bij de terreingrens als benedenwinds van de houtopslag was niet hoger dan 5%.
- Op alle locaties was de variatie in de gemeten concentraties en emissies groot. Daardoor kunnen deze concentraties niet gemiddeld worden en moeten ze eerder worden gezien als een indicatie van de 'range' aan concentraties die op de locaties kunnen voorkomen. Er was geen eenduidig verband te leggen tussen de gemeten concentraties en bijvoorbeeld weersomstandigheden, procescondities, hoeveelheid impregneermiddel en houtsoort. Wel zou het feit dat bij één bedrijf de autoclaaf in een nagenoeg geheel overdekt gebouw staat opgesteld een belangrijke rol kunnen hebben gespeeld bij de daar gemeten concentraties.
- Uit de metingen van de deeltjesgrootteverdelingen bij de autoclaven en fixeerinstallaties kan worden afgeleid dat het geëmitteerde koper, chroom en arseen zich vooral in of aan deeltjes bevinden, die tot de inadembare fractie van het aerosol behoren.
- De deeltjesgrootteverdelingen benedenwinds van de houtopslag lagen steeds binnen het bereik van wat normaal in de buitenlucht wordt gevonden. Het zij wel opgemerkt dat de meest ongunstige situatie met betrekking tot de verspreiding van houtstof, namelijk een periode van warm, droog weer met hoge windsnelheden, zich tijdens dit onderzoek niet heeft voorgedaan. Daarom zullen aanvullende metingen worden verricht bij de houtopslag van twee van de onderzochte houtverduurzamingsbedrijven tijdens zulke perioden. Hierover zal separaat worden gerapporteerd.

Blootstelling voor omwonenden

- Op grond van de meetresultaten is een beoordeling gemaakt van de inhalatoire blootstelling voor direct omwonenden van de houtverduurzamingsbedrijven door daggemiddelde concentraties aan de rand van elk bedrijfsterrein te berekenen. Deze concentraties lagen gemiddeld beneden de adviesgrenswaarden en MTR's van de onderzochte componenten voor langjarige blootstelling (voor de meest toxische componenten zeswaardig chroom en arseen zijn deze resp. 2,5 en 500 ng m⁻³).
- De geschatte orale blootstelling, welke mogelijk een gevolg is van consumptie van eventueel in de omgeving van houtverduurzamingsbedrijven geteelde gewassen, ligt voor elke component beneden de TDI waarde. Dermale blootstelling voor omwonenden wordt verwaarloosbaar klein geacht.

Verspreiding en depositie

- Met behulp van een atmosferisch transportmodel zijn de concentraties berekend van koper, chroom (totaal) en arseen in de bodem en het oppervlaktewater (als gevolg van verspreiding en depositie) binnen een afstand van ca. 200 m van de terreingrenzen van de bedrijven. Deze concentraties liggen beneden de streef- en interventiewaarden voor bodem en de grenswaarden voor oppervlaktewater voor deze componenten. Ook liggen de concentraties beneden de achtergrondconcentraties van koper, chroom en arseen in de bodem en het oppervlaktewater in Nederland. Ter verificatie van de uitkomsten van de modelberekeningen zullen enkele bodemmonsters worden genomen in de omgeving van twee van de onderzochte houtverduurzamingsbedrijven; deze monsters zullen worden geanalyseerd op koper, chroom (totaal) en arseen. Hierover zal separaat worden gerapporteerd.

Overige conclusies

- In dit onderzoek zijn voor het eerst in Nederland specifiek zeswaardig chroom concentraties in buitenlucht gemeten. Uit het onderzoek blijkt dat de hiervoor ontwikkelde impinger/denuder meetmethode goed blijkt te voldoen. De totale onzekerheid in de bepaling van zeswaardig chroom werd bepaald op 20% voor concentraties van 3 maal de detectielimiet en hoger.
- Bij één bedrijf zijn nabij de autoclaaf concentraties zeswaardig chroom en arseen gevonden, die tot een factor 5 à 10 onder de MAC-waarden van 25 µg m⁻³ liggen. De MAC-waarde voor zeswaardig chroom zal bovendien mogelijk worden verlaagd. Hoewel toetsing aan MAC-waarden niet mogelijk is, aangezien hiervoor de persoonlijke blootstelling van belang is welke zal verschillen van de concentratie bepaald op een stationair meetpunt, geven de meetresultaten aan dat hier vanuit arbeidshygiënisch oogpunt nadere aandacht aan geschonken zou kunnen worden.
- Hoewel bij de selectie van de drie bij dit onderzoek betrokken bedrijven getracht is om een zo breed mogelijk beeld te krijgen van de emissies, immissies, risico's, verspreiding en depositie van koper, chroom en arseen bij de in Nederland gevestigde houtverduurzamingsbedrijven, kunnen de resultaten en conclusies van dit onderzoek niet a priori naar al deze bedrijven geëxtrapoleerd worden. Er kunnen dus bedrijven zijn waar de situatie minder gunstig of gunstiger is dan die bij de drie in dit onderzoek betrokken bedrijven.

Dankwoord

De bij dit onderzoek betrokken bedrijven worden vriendelijk bedankt voor hun medewerking aan dit onderzoek.

Verder worden Dr. Ir. Frans Jongeneelen (IndusTox Consult), dhr. Marc Koene (Stichting Natuur & Milieu), dhr. Carl Tissen (Carl Tissen Import Export BV) en drs. H.A.W. Jans (Bureau Medische Milieukunde Stadsgewest Breda) vriendelijk bedankt voor hun suggesties en aanbevelingen op eerdere conceptversies van dit rapport.

Mevr. ing. E.M. van Putten en J. van Hellemond (beiden van RIVM/LLO) worden bedankt voor hun assistentie bij de metingen en het leveren van meteorologische gegevens.

REFERENTIES

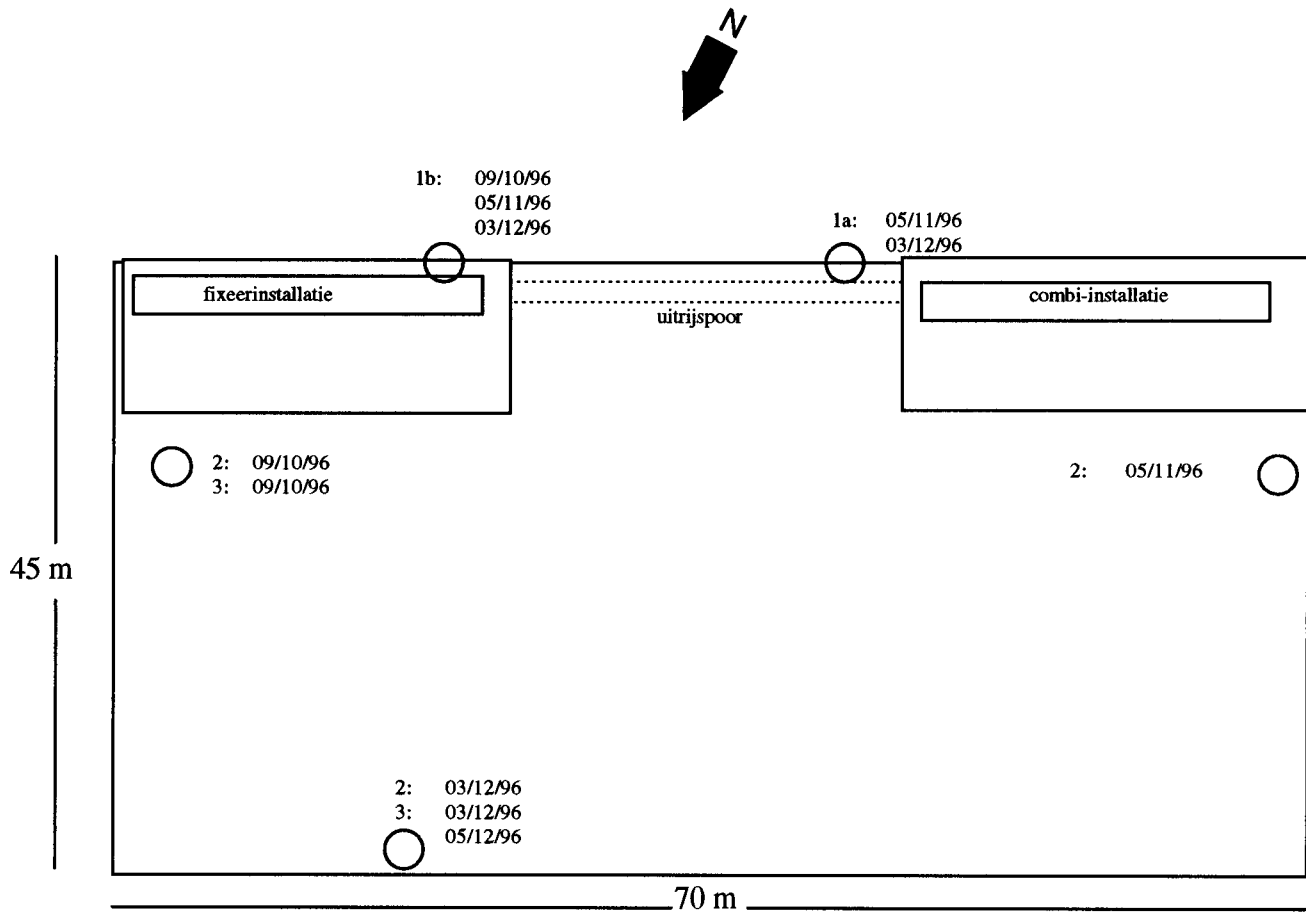
- Alexander D.L. en Cooper P.A. (1993) Effects of temperature and humidity on CCA-C fixation in pine sapwood. *Wood Protection* **2**, 39-45.
- Anderson D.G. (1989) The accelerated fixation of chromated copper preservative treated wood. *Proc. Canad. Wood Preserv. Assoc.* **10**, 75-110.
- Arends A.M.M. (1994) Carl Tissen Import Export BV, Blootstelling aan arseen en chroom na stoom-fixatie. Rapport nr. E/94908, Eindhovense Arbo- en Bedrijfsgezondheids dienst, Eindhoven.
- ATSDR (1993) Toxicological profile for chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - U.S. Public Health Service, Report no. TP-92/08.
- Calabrese E.J. en Kenyon E.M. (1991) Air toxics and risk assessment. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, USA.
- Cooper P.A. en Ung Y.T. (1992) Accelerated fixation of CCA-treated poles. *Forest Products Journal* **42**, 27-32.
- Cooper P.A., Ung Y.T. en Pascal Kamden D. (1997) Fixation and leaching of red maple (*Acer rubrum* L.) treated with CCA-C. *Forest Products Journal* **47**, 70-74.
- Cruz F.G., Katz S.A. en Milacic R. (1995) Determination of hexavalent chromium in CCA-treated building timbers. *J. Environ. Sci. Health* **A30**, 299-306.
- Cuijpers C.E.J., Liem A.K.D., Albers J.C.M, Kreis I.A. en Lebret E. (1997) Verontreiniging van moedermelk met gechloreerde koolwaterstoffen in Nederland, 1993. Rapport nr. 529102004, RIVM, Bilthoven.
- DCMR (1982) Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond, Kwartaalverslagen 1982, DCMR, Schiedam.
- DCMR (1983) Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond, Kwartaalverslagen 1983, DCMR, Schiedam.
- DGA (1987) Directoraat-Generaal Arbeid, Methoden voor de berekening van immissies op korte afstand van de bron, publicatie S37. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Den Haag.
- Forsyth P.G. en Morrell J.J. (1990) Hexavalent chromium reduction in CCA-treated sawdust. *Forest Products Journal* **40**, 48-50.
- Huurdeman W.F.J. (1995) Landelijk handavingsonderzoek houtimpregneerbedrijven, Handhaving Milieuwetten 1995-103, Inspectie Milieuhygiene, VROM, Den Haag.
- IHE (1986) Evaluatie van de gehalten aan zware metalen in de omgevingslucht in België. Instituut voor Hygiëne en Epidemiologie, 6e jaarrapport, Brussel.
- Illman B.L., Bajt S. and Highley T.L. (1996) Fungal degradation of wood treated with metal-based preservatives. 2. Redox states of chromium. Proc. 26th Annual Meeting of the International Research Group on Wood Preservation, 19-24 May 1996, Guadeloupe, French West Indies.
- Jaarsveld J.A. van (1989) Een Operationeel atmosferisch transportmodel voor Prioritaire Stoffen; specificatie en aanwijzingen voor gebruik. Rapport nr. 228603008, RIVM, Bilthoven.
- Janus J.A., Canton J.H., Gestel C.A.M. van en Heijna-Merkus E.H. (1989) Integrated criteria document copper: Effects. Appendix bij rapport nr. 758474009, RIVM, Bilthoven.

- Janus J.A., Hesse J.M., en Rikken M.G.J. (1994) Aandachtstoffen in het Nederlandse milieubeleid—Overzicht 1994. Rapport nr. 601014006, RIVM, Bilthoven.
- Jensen G.E. en Olsen I.L.B. (1995) Occupational exposure to inorganic arsenic in wood workers and taxidermists — Air sampling and biological monitoring. *J. Environ. Sci. Health A30*, 921-938.
- Jongeneelen F.J. (1994) De gezondheidsrisico's van werknemers en omwonenden van houtimpregneerinstallaties die werken met CCA-zouten, Rapportnr. IT-9462, Industox Consult, Nijmegen.
- Kaldas M. and Cooper P.A. (1993) Oxidation of wood components during CCA-C fixation. Proc. 24th Annual Meeting of the International Research Group on Wood Preservation, 16-20 May 1993, Orlando, Florida, USA.
- Kliest J.J.G. (1993) Evaluatie van mogelijke emissies van de HIFIX installatie te St. Oedenrode, RIVM, Bilthoven.
- Larsen E. H., Moseholm L. and Nielsen M.M. (1992) Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. II: Uptake of arsenic and chromium by vegetables grown near a wood preservation factory. *Sci. Total Environ.* **126**, 263-275.
- Lewis D.A. (1992a) Een milieuperspectief van CCA type C behandeld hout, Hickson Garant, Nijmegen.
- Lewis D.A. (1992b) Monitoring of water vapour mist emissions from Hifix treated timber. Report no. 92/Hifix 2, Hickson Garant, Nijmegen, The Netherlands.
- Lewis D.A. (1992c) Monitoring of water vapour mist emissions from Hifix treated timber pt II: Background level studies. Report no. 92/Hifix 3, Hickson Garant, Nijmegen, The Netherlands.
- Mennen M.G., Koot W., Putten E.M. van, Ritsema R., Piso S., Knol T., Fortezza F. and Kliest J.J.G. (1997) Hexavalent chromium in ambient air in the Netherlands. Results of measurements near wood preservation plants and at a regional site. Rapport nr. 723101031, RIVM, Bilthoven. *In publicatie*.
- Milford J.B. en Davidson C.I. (1985) The sizes of particulate trace elements in the atmosphere — A review. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **35**, 1249-1260.
- Nriagu J.O. en Nieboer E. (1988) Chromium in the natural and human environment. John Wiley & Sons, New York.
- Nygren O. en Nilsson C.A. (1993) Determination and speciation of chromium, copper and arsenic in wood and dust from CCA-impregnated timber. *Analisis* **21**, 83-89.
- Pizzi A. (1981) The chemistry and kinetic behaviour of Cu-Cr-As/B wood preservatives. I. Fixation of chromium on wood. *J. Polymer Sci., Chemistry Ed.* **19**, 3093-3121.
- RIVM (1996) Luchtkwaliteit, jaaroverzicht 1994. Rapport nr. 722101022, RIVM, Bilthoven.
- Sheehan P., Ricks R., Ripple S. en Paustenbach D.J. (1992) Field evaluation of a sampling and analytical method for environmental levels of airborne hexavalent chromium. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **53**, 57-68.
- Slooff W., Cleven R.F.M.J., Janus J.A. en Poel P. van der (1989) Basisdocument chroom. Rapport nr. 758701001, RIVM, Bilthoven.
- Slooff W., Cleven R.F.M.J., Janus J.A. en Ros J.P.M. (1987) Ontwerp basisdocument koper. Rapport nr. 758474003, RIVM, Bilthoven.

- Slooff W., Haring B.J.A., Hesse J.M., Janus J.A. en Thomas R. (1990) Basisdocument arseen. Rapport nr. 758701002, RIVM, Bilthoven.
- Thijsse Th.R. en Huygen C. (1985) Grootschalige achtergrondconcentraties van spoorelementen en -verbindingen in de Nederlandse buitenlucht. PEO rapport 20.70-012.50, TNO rapport R85/272, TNO, Delft.
- Vermeire T.G., Apeldoorn M.E. van, Fouw J.C. de en Janssen P.J.C.M. (1991) Voorstel voor de humaantoxicologische onderbouwing van C-(toetsings)waarden. Rapport nr. 725201005, RIVM, Bilthoven.
- VROM (1992) Circulaire werkprogramma milieumaatregelen bij houtimpregneerbedrijven. Ministerie VROM/DGM/IBPC, Den Haag.
- VROM/BKH (1993) Herziening van de lijst met prioritaire stoffen. Ministerie VROM, Den Haag.
- Wibowo A.A.E. (1995) Health-based recommended occupational exposure limit for chromium and its inorganic compounds. An update of the document published in 1985. Dutch Expert Committee on Occupational Standards, Directorate-General of Labour, Report no. 93-11. *Conceptrapport*.

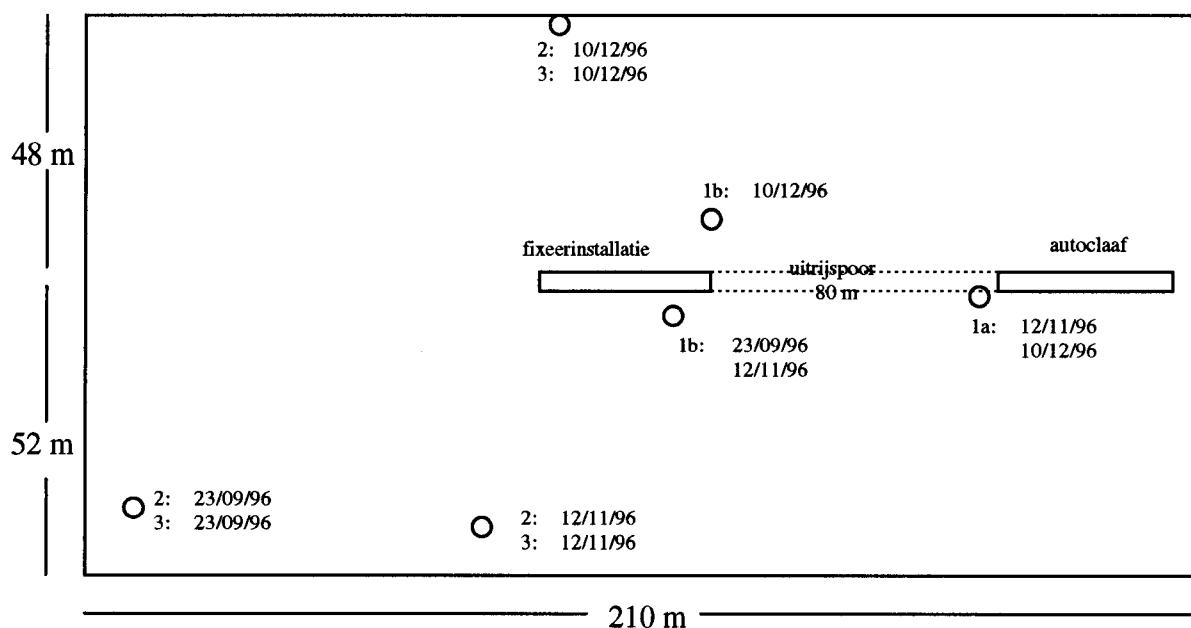
BIJLAGE A: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN HET TERREIN VAN BEDRIJF A

Bedrijf A



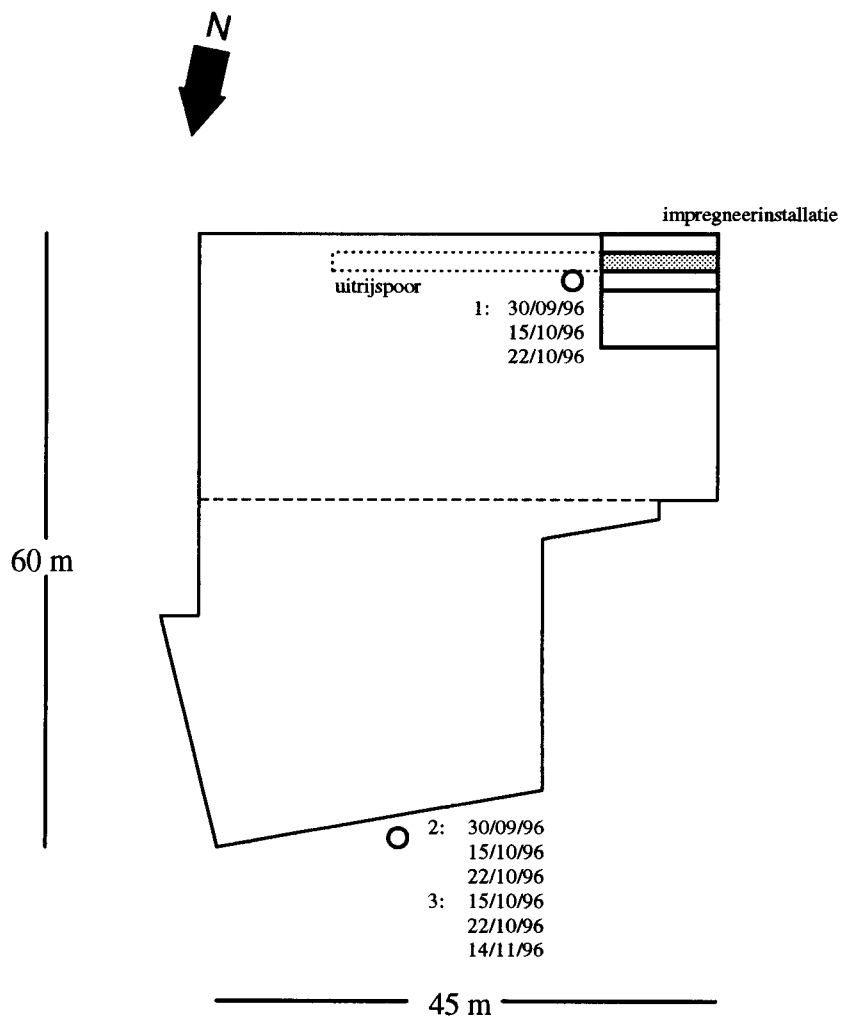
BIJLAGE B: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN HET TERREIN VAN BEDRIJF B

Bedrijf B



BIJLAGE C: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN HET TERREIN VAN BEDRIJF C

Bedrijf C

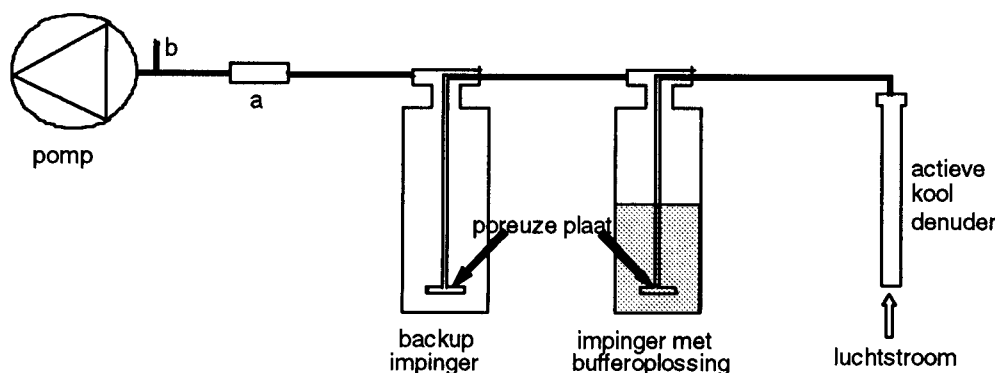


BIJLAGE D: OVERZICHT VAN DE GEBRUIKTE MEETMETHODEN*De impinger/denuder systemen*

Sheehan *et al.* (1992) gebruikten impingers met een bufferoplossing voor de specifieke bepaling van zeswaardig chroom in buitenlucht. Ten behoeve van dit onderzoek is deze methode door het Laboratorium voor Anorganische Chemie (LAC) en het Laboratorium voor Luchtonderzoek (LLO) van het RIVM verder ontwikkeld.

Figuur 3 geeft een schematische weergave van een impinger/denuder systeem. Lucht wordt met een bekende flow van ca. 8 l min^{-1} via een met actieve kool gecoate denuder door een impinger met 150 ml bufferoplossing ($0,5 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 / 0,1 \text{ mM NaHCO}_3$) geleid. De backup impinger dient als opvangvat voor eventueel met de luchtstroom meegevoerde vloeistof, ter bescherming van de pomp. In de impinger wordt koper-, arseen- en chroomhoudende aërosol (d.w.z. zowel stof- als vloeibare deeltjes) afgevangen, waarbij dankzij de bufferende werking van de oplossing eventuele omzetting van drie- in zeswaardig chroom of vice versa zoveel mogelijk wordt beperkt (Sheehan *et al.*, 1992). Om dit te controleren zijn steeds vier impinger/denuder systemen tegelijk gebruikt, namelijk twee met uitsluitend de bufferoplossing (duplobepaling), en twee met een bekende hoeveelheid driewaardig dan wel zeswaardig chroom toegevoegd aan de oplossing.

Binnen één dag na bemonstering zijn de monsters geanalyseerd op zeswaardig chroom, chroom totaal, koper en arseen. Aan 75 ml van de bemonsterde impingervloeistof werden 1 ml 1 N HNO_3 , 4 ml methyl-iso-butylketon (MIBK) en 2 ml complexvormer (pyrrolidine-1-dithiocarboxylzuur ammoniumzout ofwel ADPC) toegevoegd. Het zeswaardig chroom wordt hierdoor gecomplexeerd in het MIBK. De MIBK fase werd vervolgens gescheiden en de concentratie zeswaardig chroom in deze fase werd gemeten met grafietoven AAS.



Figuur 3. Schematische weergave van een impinger/denuder systeem; a: kritisch capillair, b: flow splitter (N.B. één pomp is verbonden met twee impinger/denuder systemen)

Het totaal chroom gehalte werd bepaald door de resterende impingervloeistof aan te zuren met perchloorzuur en de aangezuurde oplossing te analyseren met behulp van grafietoven AAS. Ook is de wand van de impinger met een verdund zuur afgespoeld om eventueel aan de wand geadsorbeerd driewaardig chroom op te lossen. Deze oplossing is eveneens geanalyseerd op chroom met behulp van grafietoven AAS. Arseen en koper werden op analoge wijze als totaal chroom bepaald.

De absolute detectielimieten van deze methoden zijn 1,5 ng voor zeswaardig chroom, 80 ng voor totaal chroom, 100 ng voor koper en 200 ng voor arseen. De detectielimieten voor de metingen in lucht kunnen hieruit worden berekend door de absolute detectielimieten te delen door het bemonsterde volume lucht. Aangezien dit volume per meting verschilde, is hiervan geen apart overzicht gegeven. In de tabellen 1 t/m 3 worden waarden onder de detectielimiet met < aangegeven.

Op basis van de afmetingen van de inlaat van het systeem en de gebruikte flow is door Mennen *et al.* (1997) berekend dat voor windsnelheden van 1 tot 3 m s⁻¹ meer dan 90% van de inadembare (PM10) fractie van het aërosol in de aangezogen lucht bemonsterd wordt.

De Medium Volume Samplers

Voor de bepaling van de concentraties koper, chroom (totaal) en arseen in de lucht is gebruik gemaakt van een Medium Volume Sampler (MVS), bestaande uit een messing filterhouder met een 55-mm 2.5 µm Whatman 42 filter. Lucht wordt met een bekende flow van ca. 8 l min⁻¹ aangezogen over het filter, waarop het aangezogen aërosol wordt afgevangen. Volgens Mennen *et al.* (1997) wordt voor windsnelheden van 1 tot 3 m s⁻¹ meer dan 90% van de inadembare (PM10) fractie van het aërosol bemonsterd. De filters zijn na bemonstering opgeslagen in een klimaatkamer bij 20°C en 40% relatieve vochtigheid. De filters zijn na ontsluiting via Berghof drukvaten geanalyseerd op totaal chroom, koper en arseen met behulp van grafietoven AAS. Tevens zijn blanco filters geanalyseerd op deze componenten.

De absolute detectielimieten van deze methode zijn 35 ng voor chroom, 30 ng voor koper en 13 ng voor arseen. De detectielimieten voor de metingen in lucht kunnen hieruit worden berekend door de absolute detectielimieten te delen door het bemonsterde volume lucht. In de tabellen 1 t/m 3 worden waarden onder de detectielimiet met < aangegeven.

De High Volume Samplers

Voor de bemonstering van grof aërosol in de lucht is gebruik gemaakt van een Andersen Hi-Vol High Volume Sampler (HVS). Dit instrument is normaliter voorzien van een zogenaamde PM10-inlaat om alleen de inadembare (PM10) fractie van het aërosol te bemonsteren. Voor dit onderzoek is deze PM10-inlaat echter verwijderd, om ook aërosoldeeltjes groter dan 10 µm (grove fractie) te verzamelen. Aërosoldeeltjes zijn verzameld op een vantevoren gewogen 8" x 10" Whatman QM-A glass microfibre filter door lucht over dit filter aan te zuigen met een flow van 1,1 m³ min⁻¹ gedurende een periode van ca. 2 uur.

Na de bemonstering is het filter ten minste één dag in de klimaatkamer opgeslagen voordat het filter opnieuw gewogen is. Na het wegen is een oppervlak van $7,54 \text{ mm}^2$ van het filter uitgeponst voor analyse van het aërosol op koper, totaal chroom en arseen. De analyses gebeurden op dezelfde wijze als voor de MVS filters. Tevens zijn blanco filters geanalyseerd op koper, totaal chroom en arseen.

De detectielimieten van deze methode (waarvoor het bemonsterde volume lucht steeds ca. 100 m^3 bedroeg) zijn 12 ng m^{-3} voor chroom en koper en 3 ng m^{-3} voor arseen.

De Aerodynamic Particle Sizer

Deeltjesgroottemetingen zijn uitgevoerd met een TSI model 3310 Aerodynamic Particle Sizer (APS). De APS zuigt lucht aan met een flow van 5 l min^{-1} , waarin door middel van lichtverstrooiing de (aerodynamische) diameter, in een gebied van $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ tot $15 \text{ }\mu\text{m}$, van de aërosoldeeltjes en de concentratie ervan in de lucht worden bepaald.

BIJLAGE E: OVERZICHT VAN DE MEETPERIODEN EN GEBRUIKTE METHODEN

Datum	Bedrijf	Locaties				
		1a	1b	2	3	4
23 September	B	-	13:27-13:31 I, M ¹⁾	13:27-13:31 I, M	14:05-16:05 I, M, H	15:10-17:00 I, M
30 September	C	14:52-15:22 I, M	-	14:37-15:25 I, M	-	-
9 October	A	-	08:06-08:32 I, M	08:05-08:32 I, M	10:19-12:19 I, M, H	10:19-12:19 I, M, H
15 October	C	13:09-13:42 I, M, A	-	13:07-13:40 I, M	14:47-16:40 I, M, H	14:50-16:40 I, M, H
22 October	C	13:04-13:34 I, M, A	-	13:04-13:34 I, M	14:15-16:14 I, M, H, A	14:21-16:14 I, M, H
5 November	A	13:25-13:40 I, M	09:00-09:28 I, M	09:00-09:28 I, M	-	-
12 November	B	11:58-12:04 I, M	15:06-15:11 I, M	11:58-12:13 I, M	12:40-14:40 I, M, H	13:35-15:40 I, M, H
14 November	C	12:03-13:50 A	-	-	14:28-16:20 I, M, H, A	14:00-15:50 I, M, H
3 December	A	10:30-10:40 I, M, A	09:50-10:00 I, M, A	09:50-10:00 I, M	-	-
5 December	A	-	-	-	11:31-12:58 I, M, H, A 13:02-14:28 I, M, H, A	11:29-12:58 I, M, H 13:05-14:28 I, M, H
10 December	B	13:35-13:40 I, M	12:55-13:00 I, M, A	13:33-13:48 I, M	13:55-15:52 I, M, H	13:45-15:30 I, M, H

¹⁾ Betekenis symbolen meetmethoden:

I een set van vier impinger/denuder systemen

M Medium Volume Sampler

H High Volume Sampler

A Aerodynamic Particle Sizer (N.B. De metingen met de APS duurden meestal langer dan de aangegeven perioden om ook concentraties en verdelingen vóór openen van een installatie te bepalen)

BIJLAGE F: OVERZICHT VAN DE WEERSOMSTANDIGHEDEN TIJDENS DE METINGEN

Datum	Bedrijf	Weertype	Windsnelheid (m s ⁻¹) ¹⁾	Windrichting	Temperatuur (°C)	relatieve vochtigh. (%)
23 September	B	Droog, bewolkt	2,5	noordoost	13	85
30 September	C	Nevelig	1,5	zuid	15	99
9 October	A	Droog, bewolkt	windstil	variabel	14	95
15 October	C	Droog, bewolkt	2	zuidwest	16	80
22 October	C	Nevelig, later zonnig	windstil	variabel	12	90
5 November	A	Onstuimig, buien	5	west	11	80
12 November	B	Droog, bewolkt	2,5	noordwest	8	85
14 November	C	Droog, zonnig	1	variabel	5	75
3 December	A	Buien	3,5	zuidwest	5	95
5 December	A	Droog, zonnig	1,5	zuid	7	90
10 December	B	Droog, bewolkt	2	oost	0	90

¹⁾ Gemiddelde over meetperiodes, gemeten op ca. 2 m hoogte.