

3721 MA Bilthoven
Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

KvK Utrecht 30276683

T 030 274 91 11
F 030 274 29 71
info@rivm.nl

Datum
4 juli 2018

Ons kenmerk
Bijlage bij brief
0112/2018/DMG/BL/RvL

Uw kenmerk

Behandeld door
Robin van Leerdam
Afdeling Duurzaamheid
Drinkwater en Bodem

T 030 274 32 69
robin.van.leerdam@rivm.nl

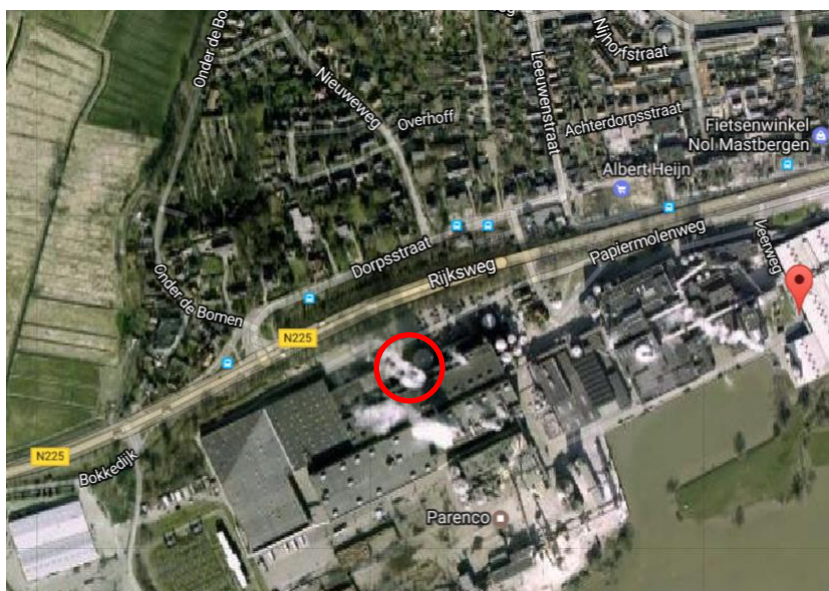
Kopie aan
Manon Vaal, GGD Gelderland-
midden (vraagstellende
partij)

memo

Verspreiding van chloorachtige lucht naar omgeving koeltoren

Situatieschets

Papierfabriek Parenco in Renkum gebruikt een legionellabestrijdingsmiddel in de koeltoren. Dat middel bevat chloor. Kort geleden heeft het bedrijf ontdekt (door een nieuw monitoringsysteem) dat er sprake is geweest van overdosering. Vanuit de omgeving wordt (al langere tijd) melding gemaakt van geurhinder, die geregeld als 'chloorachtig' wordt omschreven. De eerste bebouwing ligt op ongeveer 110 meter van de koeltoren (zie foto).



De koeltoren van Parenco (rood omcirkeld) en de bebouwing in de omgeving.

Vragen van GGD-Gelderland-midden

- Kan de te hoge dosering van chloor (zoals hieronder beschreven door het bedrijf) uit dit middel een chloorachtige lucht in het dorp veroorzaken?

- Welke concentraties van chloor kunnen zich tijdens zo'n situatie in de nabije leefomgeving voordoen en wat zijn hier de eventuele gezondheidsklachten van?

Datum
4 juli 2018

Ons kenmerk
Bijlage bij brief
0112/2018/DMG/BL/RvL

Informatie vanuit het bedrijf over gebruik van chloor

Er worden tabletten gebruikt van het product Spectrus OX1203. De werkzame stof hierin is broomchloor-5,5-dimethylhydantoïne (CAS-nummer 32718-18-6). Deze stof wordt in water omgezet in de actieve componenten hypobromiet en hypochloriet. Het product wordt vanuit de doseerinstallatie van GE ingezet als legionellabestrijdingsmiddel op de koeltoren. Met de dosering wordt een vrij chloorgehalte (in dit geval hypochloriet) van 0,35 ppm in de koeltoren aangehouden. Ter vergelijking: in zwembaden wordt een vrij chloorgehalte van 1-2 ppm aangehouden.

Vanaf midden april 2018 zijn er metingen beschikbaar in het Distributed Control System (DCS) systeem, zodat trends gemaakt kunnen worden. Daarvoor was er alleen lokale uitlezing. Over de periode midden april tot juni 2018 heeft Parengo pieken geregistreerd van 0,7-1,0 ppm vrij chloor. De ervaring is dat de koeltoren boven 0,5 ppm vrij chloor naar chloor begint te ruiken, dus tijdens deze korte periodes is het mogelijk dat men in de nabije omgeving de koeltoren geroken kan hebben.

Parameter	Waarde	Toelichting
Debiet koelwater	Recirculatieflow: 4,5 m ³ /min. Verversing systeem: 2,5 m ³ /min. (bronwater)	Open koelwatertoren systeem
Volume koelwatersysteem	40 m ³	
Verblijftijd koelwater in koelwatersysteem	Circa 16 minuten	
Dosering product	70 kg/week	Het koelwater dat in het circuit wordt rondgepompt wordt m.b.v. een brominator van chloor/broom voorzien waarbij een vrij chloor gehalte wordt nagestreefd van 0,2 ppm tot 0,4 ppm. Het water wordt altijd gedesinfecteerd onafhankelijk of de koeltoren belast wordt of niet. Het verbruik aan desinfectiemiddel

		ligt op ongeveer 70 kg/ week.
Samenstelling koelwater	Temperatuur koelwater (warm water zijdig) 38,6°C (maximaal) Gemiddelde pH 8,3. Geleidbaarheid 191 µS.	Gezien de hoge verversingsgraad en de geringe mate van verdamping is nauwelijks sprake van indikking, en zijn de geleiding en de pH vrijwel gelijk aan die van het toegevoerde bronwater.

Datum

4 juli 2018

Ons kenmerkBijlage bij brief
0112/2018/DMG/BL/RvL**Hoeveelheid geproduceerd en gedoseerd vrij chloor**

Er wordt circa 70 kg/week van het product Spectrus OX1203 gedoseerd. Er wordt uitgegaan van 96% werkzame stof (bron: Toelating Ctgb).

Molmassa actieve product broomchloor-5,5-dimethylhydantoïne: 241,5 g/mol

Molmassa waterstofhypochloriet (vrij chloor): 52,5 g/mol

Hiermee kan worden uitgerekend wat de dosering is van vrij chloor als ervan uit wordt gegaan dat de chloor in de werkzame stof volledig wordt omgezet in vrij chloor in de vorm van HOCl.

Dosering vrij chloor = 70 kg/week x 0,96 x (52,5/241,5) = circa 15 kg per week (= circa 0,014 kg/s).

Bij een continu bedrijf van de koeltoren met een verversingsdebiet van 2,5 m³/min komt dit neer op een concentratie van circa 0,6 ppm. Deze concentratie is iets hoger dan aangegeven door het bedrijf, maar de afwijking kan komen, doordat (bij het RIVM) geen details bekend zijn over o.a. uren van bedrijfsvoering en de effectiviteit van de omzetting van de werkzame stof naar vrij chloor. Wellicht is ook het percentage werkzame stof in het product Spectrus OX1203 lager dan 96%.

Stofgegevens waterstofhypochloriet (HOCl)

In verschillende databases zijn stofgegevens over hypochloriet (HOCl) gezocht (zie overzicht hieronder). De beschikbare data zijn beperkt.

Eigenschap	Waarde	Opmerking
Log K _{ow} (octanol-water)	-0.87	https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=HOCl#env-fate-transport
Molmassa (g/mol)	52,46	
Oplosbaarheid in water	“goed”	Wikipedia
Dimensieloze Henry-coëfficiënt, Cg/Cl (25°C)	0,04	Omgerekende gemiddelde waarde van data op https://webbook.nist.gov
Dimensieloze Henry-coëfficiënt, Cg/Cl (38,6°C)	0,09	
pKa	7,49	

Dampspanning in bij 20°C	0,020 bar 2000 Pa	NaOCl oplossing http://chemiekaarten.sdu.nl/chemie	Datum 14/11/2018 Online
geurgrens	onbekend		Ons kenmerk Bijlage bij brief 0112/2018/DMG/BL/R/L
CAS-nummer HOCl	7790-92-3		
CAS-nummer NaOCl	7681-52-9		

Waterstofhypochloriet is goed oplosbaar in water. De dimensieloze Henry-coëfficiënt is kleiner dan 1, wat aangeeft dat in een evenwichtssituatie tussen water en lucht de stof meer in de waterfase aanwezig is dan in de gasfase. Bij een temperatuurstijging zal HOCl meer geneigd zijn om naar de gasfase te gaan. Bij een open koeltoren is echter geen sprake van een evenwichtssituatie en zal het vrije chloor (zeer langzaam) uit de koeltoren verdampen.

HOCl kan aangemerkt worden als een vluchtige verbinding. Als definitie voor vluchtige stoffen wordt wel aangehouden dat dit stoffen zijn met een dampdruk groter dan 10 Pa bij 20°C of een dimensieloze Henrycoëfficiënt groter is dan 0,01. Dit is voor HOCl het geval.

Omdat HOCl een zwak zuur is, zal een deel aanwezig zijn in ion-vorm (OCl⁻). Dit ion is niet vluchtig. Bij een heersende zuurgraad (pH) van het koelwater (gemiddeld 8,3) zal circa 10% als vluchtig HOCl aanwezig zijn en 90% als niet-vluchtig OCl⁻.

Verdampingssnelheid van het vrije chloor uit de koeltoren

Om de gestelde vragen te kunnen beantwoorden, is het nodig om de verdampingssnelheid van het vrije chloor uit de koeltoren te weten. Dit is de massa vrij chloor die per eenheid van oppervlak per tijdseenheid uit het koelwater verdamt. Deze hangt onder andere af van de volgende factoren:

- de concentratie vrij chloor in het koelwater,
- de grootte van het verdampende oppervlak,
- de partiële gasdruk van het vrije chloor in de ruimte buiten het verdampende oppervlak,
- de temperatuur van het koelwater,
- de snelheid waarmee lucht/gas langs het verdampende oppervlak stroomt (hoe meer stroming, hoe meer verdamping).

Er zijn geen gegevens bekend over de verdampingssnelheid van het vrije chloor uit het koelsysteem. Om deze te bepalen zou een gedetailleerde arbeidsintensieve modelstudie en/of experimentele (laboratorium)studie nodig zijn. Een goede schatting hiervan geven, is nu niet mogelijk.

Verspreiding vrij chloor naar de omgeving

De ervaring van Parenco is dat de koeltoren boven 0,5 ppm vrij chloor naar chloor begint te ruiken. Omdat de emissiesnelheid/verdampingssnelheid onbekend is, is niet goed mogelijk om de verspreiding te bepalen naar de omgeving. Als de emissie wel bekend zou zijn, zou met een eenvoudig (pluim)model een schatting kunnen worden gemaakt van de concentraties vrij chloor in de lucht op bijvoorbeeld 100 of 200 meter afstand van de koeltoren.

Datum
4 juli 2018

Ons kenmerk
Bijlage bij brief
0112/2018/DMG/BL/RvL

Geurgrens HOCl

Over de geurgrens zijn geen gegevens beschikbaar. Hiervoor zijn verschillende databases en veiligheidsbladen geraadpleegd. Het is onbekend of bij geurwaarneming schadelijke effecten te verwachten zijn (bron: <http://chemiekaarten.sdu.nl/chkonline/>).

Gezondheidseffecten

Vrij chloor in de vorm van HOCl kan worden opgenomen in het lichaam door inademing van de damp en/of nevel. Gas of damp in hoge concentratie kunnen het ademhalingsstelsel irriteren en of schade aan de slijmvliezen in neus, keel, longen en bronchiën veroorzaken.

Op chemiekaarten.nl wordt gemeld dat een voor de gezondheid gevaarlijke concentratie in de lucht door verdamping van deze stof bij ca. 20°C vrij langzaam wordt bereikt (<http://chemiekaarten.sdu.nl/chkonline/>). Deze fact sheet heeft betrekking op een oplossing met hoge concentraties van 50 en 100 g/l vrij chloor in water. In de koeltoren zijn concentraties aanwezig van maximaal 1 ppm (= 1 mg/l). Dit is een factor 50.000-100.000 lager. Er kan daarom worden aangenomen dat deze concentratie niet zal leiden tot een voor de gezondheid gevaarlijke concentratie in de lucht door verdamping.

Univar (2016) rapporteren een Derived No Effect Level (DNEL) voor inhalatie voor zowel industrie als consument:

- Lange termijn : 1,55 mg/m³
- Korte termijn : 3,1 mg/m³

De concentratie zou dus op de lange termijn maximaal 1.55 mg/m³ mogen zijn om gezondheidseffecten door inademing te voorkomen.

Beantwoording vragen

Kan de te hoge dosering van chloor (zoals hieronder beschreven door het bedrijf) uit dit middel een chloorachtige lucht in het dorp veroorzaken?

Dit is mogelijk, maar kan hier niet met zekerheid worden vastgesteld. Het bedrijf geeft aan dat in de periode van midden april tot juni 2018 er pieken geregistreerd zijn van 0,7-1,0 ppm vrij chloor in het koelwater en dat boven 0,5 ppm er een chloorlucht kan worden waargenomen. Bij een windrichting in de richting van de bewoning op zeer korte afstand van de koeltoren is het mogelijk dat er in ieder geval in die periode een chloorlucht is geroken in het dorp.

Er zijn geen emissiegegevens beschikbaar van het vrije chloor van de koeltoren naar de lucht, zodat geen concentratie vrij chloor op bijvoorbeeld 100 of 200 meter van de koeltoren kan worden geschat met een verspreidingsmodel. Ook zijn er geen gegevens over de geurdrempel van het vrije chloor.

Welke concentraties van chloor kunnen zich tijdens zo'n situatie in de nabije leefomgeving voordoen en wat zijn hier de eventuele gezondheidsklachten van?

Omdat onbekend is wat de emissie van het vrije chloor uit de koeltoren naar de lucht is, is niet goed te bepalen wat de concentratie van het vrije chloor is in de lucht in het dorp op enkele honderden meters afstand van de koeltoren. Er is een Derived No Effect Level (DNEL) voor inhalatie voor op lange termijn van 1.55 mg/m³. Onder die concentratie zijn er geen gezondheidseffecten.

Omdat de concentratie van het vrije chloor in de koeltoren lager is dan die in zwembaden en omdat het vrije chloor daarna nog minimaal 110 meter door de lucht moet afleggen, wat de nodige verdunning met zich meebrengt, is het zeer onwaarschijnlijk dat het verdampte vrije chloor uit de koeltoren gezondheidseffecten veroorzaakt bij inwoners in het aangrenzende dorp.

Datum

4 juli 2018

Ons kenmerk

Bijlage bij brief
0112/2018/DMG/BL/RvL

Bronnen

- CTGB. Toelating SPECTRUS OX123. Startdatum 17-1-1990.
- <https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=HOCl#env-fate-transport>, geraadpleegd op 25 juni 2018
[geraadpleegd op 25 juni 2018](#)
- <http://chemiekaarten.sdu.nl/chkonline>, geraadpleegd op 25 juni 2018
- <https://webbook.nist.gov>, geraadpleegd op 25 juni 2018
- Univar (2016). Veiligheidsinformatieblad natriumhypochloriet, oplossing 5%- <20%. 14-4-2016 (herziening 03).