

Pentaklorfenol - Produktkontrollnämnden; Återkallelse av registrering av klorfenolhaltiga bekämpningsmedel.

Pentaklorfenol och andra klorfenolhaltiga träskyddsmedel samt bekämpningsmedel mot skadeinsekter var frekvent använda i konstruktionsmaterial till hus under perioden innan återkallelse och förbud 1978-1979.

Klorfenoler kan vid ökad fuktpåverkan och mikrobiologisk inverkan metyleras till kloranisoler vilka ger tydlig avvikande lukt samt luktsmitta till andra material än de som ursprungligen behandlades.

Som saneringsföretag möter vi ofta problematiken som rör hus uppförda under tidsperiod då pentaklorfenol etc. ofta användes. Vi har uppmärksammat att det vid vistelse i hus med kloranisollukt ofta även berättas om vissa hälsosymtom, vilka kan sägas vara typiska för något man kallar sjuka hus eller OBO - Ospecifik Byggnadsrelaterad Ohälsa. Vissa hälsorisker finns klarlagda gällande exponering av klorfenoler samt de andra högtoxiska föreningar som ofta fanns i träskyddsmedlen. Fullständig utredning om hälsofaran att vistas i hus med pentaklorfenol etc. är ännu inte gjord. Därför anser vi Försiktighetsprincipen vara lämplig att luta sig emot gällande offentliga lokaler som t.ex. skolor. Barn har troligen sämre förmåga att metabolisera och göra sig av med pentaklorfenol från kroppen. Därför är det extra viktigt att värna om dem.

I det praktiska arbetet är det viktigt för oss att veta vad vi har med att göra. Det är lika viktigt att kunna informera rätt genom hemsidan. Målet är att få fram så mycket information det går. Det visade sig svårt då Kemikalieinspektionen inte kunde få fram Produktkontrollnämndens underlag inför beslutet om förbud av pentaklorfenol. Det visade sig finnas hos Riksarkivet och presenteras här nedan.

Se också våra andra sidor som behandlar pentaklorfenol både ur medicinsk frågeställning, lukt, avfuktning och sanering.

- 1) <http://www.lfs-web.se/pentaklorfenol.htm>
- 2) <http://www.lfs-web.se/pentakloranisol.htm>
- 3) <http://www.lfs-web.se/mcs-tilt.htm>
- 4) <http://www.lfs-web.se/mogel-bakterier-pentaklorfenol-cancer.htm>
- 5) <http://www.lfs-web.se/kloranisoler.htm>
- 6) <http://www.lfs-web.se/kloranisoler-mogel.htm>
- 7) <http://www.lfs-web.se/lukt-i-hus.htm>
- 8) <http://www.lfs-web.se/pentaklorfenol-1978.htm> (Artikel om nedanstående)

Ljungby Fuktkontroll & Sanering AB www.lfs-web.se
Skinnarevägen 1, 341 42 Ljungby
0705-307262 - 0706-320092
kontoret@ljungbyfuktkontroll.se

Sammanträdesprotokoll 1977-05-27

Plats: Statens naturvårdsverks sessionssal

Tid: 09.00 - 11.30

Närvarande:

Ledamöter:

ordföranden Paulsson
vice ordföranden Lönngren
Bolinder
Brandt
Danielson
Engström
I-B Lindgren
M Nordberg

Från statens naturvårdsverk

juridiska byrån

rådman E Pontén

produktkontrollbyrån

jur kand C Bouvin
insp L Danielson (under 3 §)
1:e bs I Jedvall (under 6 §)
docent S Larsson
fil lic A Laveskog (under 5 §)
bch L Ovegård
insp L Schalin
bd M Stacknerud (under 4 §)
avd dir B Thente

1 § Ordföranden förklarade sammanträdet öppnat.

2 § Ärende: Anmälningar och meddelanden
Föredragande: L Ovegård
Utsänd handling: Sammanställning i ämnet.

Ordföranden anmälde professor B Källéns skrivelse till socialstyrelsen angående undersökningar beträffande födseln av två barn i Ljusdalstrakten med ryggmärksbräck.

Beslut: Anmälningarna och meddelandena lades till handlingarna.

- 3 § Ärende: Tillämpningen av Toxic Substances Control Act (TSCA)
Föredragande: L Danielson
Utsänd handling: PM i ämnet
Beslut: Efter diskussion lades ärendet till handlingarna.

- 4 § Ärende: Återkallelse av registrering av klorfenolhaltiga bekämpningsmedel
Föredragande: B Thente och M Stacknerud
Utsända handlingar: PM med tillhörande bilagor i ämnet.
Beslut: Det har numera visats att höga halter föroreningar av hög toxicitet bildas vid förbränning av bekämpningsmedel som innehåller klorfenoler. På grund härav och med hänsyn till att medlen även eljest innehåller höga halter av dylika föroreningar anser nämnden att medel av denna typ medför sådan olägenhet från hälso- och miljöskyddssynpunkt att de ej lämpligen bör användas i bekämpningssyfte. Nämnden beslutar därför med stöd av 30 § kungörelsen (1973:334) om hälso- och miljöfarliga varor att med giltighet fr o m tidpunkt som anges nedan, återkalla registreringen för nedan nämnda bekämpningsmedel, nämligen

fr o m 1978-01-01

Temonyl	reg nr	2187
Triconol ljusbrun	" "	2334
Triconol mörkbrun	" "	2335
Treepinol Kopparolja grön N	" "	2337
Triconol Kopparolja grön	" "	2338
Inox Antimögel	" "	2340
✓Zink Cuprinol färglös II	" "	2394
✓Koppar Cuprinol grön 10	" "	2395
Xylophene NA	" "	2429
✓Santobrite	" "	2430
✓Husbocks cuprinol	" "	2431
Penta-Fiberol 1142-F Färglös	" "	2573
✓Gullviks Husbocks-Cupral	" "	2576
Penta-Cuprileum	" "	2577
Anti-Pa IV Husbock	" "	2585
Super Secu	" "	2587
Secu mellanbrun Nr 2	" "	2588
Penta-Solignum	" "	2703
Kreosot-Solignum	" "	2705
Penta-Copperol brun	" "	2729
Färmi-Penta	" "	2735
Intertoxol T	" "	2737
Intertox T	" "	2738
Pinotex	" "	2814
BT Blåskydd	" "	2844
Gori 66	" "	2948
Master Patent	" "	2969

✓ Gullviks Blåskydd	reg nr	3024
Bocan C Extra	" "	3047
✓ KP-Cuprinol	" "	3053
Gantix HB ljus	" "	3065
Anthyllit M	" "	3091
✓ Servarex Teknisk	" "	3093
✓ Servarex Granulat	" "	3094
Dowicide G	" "	3097
Witophen N	" "	3100
Pulco Fenolat	" "	3104
Plantex Tri-K	" "	3112
BP Hylosan Kulör	" "	3197
BP Hylosan WR	" "	3198
BP Hylosan BF 55	" "	3199
Sadolin Sadovac	" "	3238
Grundtex	" "	3265
✓ Mystox LPL 100 %	" "	3291
✓ Mystox LSL	" "	3296
Toptex	" "	3301
✓ Mystox LSE	" "	3304
Mystox LE 50	" "	3311

och fr o m 1979-01-01

BP Hylosan reg nr 3056

Beträffande BP Hylosan skall under den återstående tid registreringen är i kraft gälla, att resultat av analyser beträffande innehållet av föroreningar för varje tillverkningsats skall sändas in till statens naturvårdsverks produktkontrollbyrå.

(exp nr 506-507)

Ledamoten Brandt var av skiljaktig mening och avgav yttrande som framgår av bilaga A.

5 § Ärende: Viss medelsanvisning från anslaget till Undersökningar av hälso- och miljöfarliga varor m m

Föredragande: A Laveskog

Utsänd handling: PM i ämnet

Beslut: Såsom ersättning till Svenska träskyddsinstitutet för en utredning rörande användning av träskyddsmedel anvisades ett belopp av 17 874 kronor från anslaget till Undersökningar av hälso- och miljöfarliga varor (exp nr 561).

6 § Ärende: Redogörelse från freonmöte i Washington D C 26-28 april 1977 samt frågan om eventuella åtgärder i Sverige

Föredragande: R Lönngren och I Jedvall

Utsänd handling: PM i ämnet

Vid sammanträdet utdelad handling: PM angående de amerikanska myndigheterna EPAs, FDAs och CPSCs förslag till förbud i ämnet.

Beslut: Skrivelse med förslag till tillägg till kungörelsen (1973:334) om hälso- och miljöfarliga varor skall avges till regeringen. Skrivelsen skall före expediering tillställas ledamöterna för granskning. (exp nr 563).

7 § Ärende: Program för nämndens resa 18-19 augusti 1977

Föredragande: L Ovegård

Utsänd handling: PM i ämnet

Beslut: Produktkontrollbyrån skall enligt de riktlinjer som redovisats i den utsända handlingen planera resan.

8 § Det antecknades att sammanträden med produktkontrollnämnden under andra halvåret 1977 skall hållas

fredagen den 16 september

tisdagen den 8 november

onsdagen den 14 december, samtliga dagar kl 09.00

9 § Ordföranden förklarade sammanträdet avslutat.

Vid protokollet



Christina Bouvin

Justeras



Sammanträde: 1977-05-27

Punkt 3: Återkallelse av registrering av klorfenolhaltiga bekämpningsmedel

Föredragande: B Thente och M Stackrud

1 Inledning

Klorfenolhaltiga bekämpningsmedel har i Sverige använts sedan 1950-talet. Av olika anledningar har dessa medels användning ifrågasatts under senare tid. 1970 inbjöd dåvarande giftnämnden till en konferens, där en av preparat-typerna, pentaklorfenol, behandlades. Vid denna tidpunkt fanns enligt vad som kom fram inga direkta skäl till ändring av då gällande användningsvillkor. Konferensen fick dock en indirekt effekt genom att pentaklorfenol i åtskilliga produkter efter hand ersattes med andra fungicida ämnen. Ett sammandrag av föredragen vid konferensen finns här bifogat (bilaga 1).

,/.

Preparatens användning har senare på nytt aktualiserats i olika sammanhang. I produktkontrollnämnden har bl a påpekats de anomalier som förekommer genom att klorfenoler och preparat med analog användning (t ex bifluorid) är placerade i olika faroklasser. Andra faktorer som diskuterats är preparatens innehåll av högtoxiska föreningar, bl a klorerade dibenzodioxiner. Dessa föreningar har också kunnat påvisas vid förbränning av produkter, behandlade med klorfenolhaltiga preparat. De arbetsmedicinska problem som kommer upp bl a av denna anledning har bedömts så allvarliga att skäl och underlag nu föreligger för en förnyad prövning av användning av klorfenolhaltiga bekämpningsmedel.

2 Egenskaper

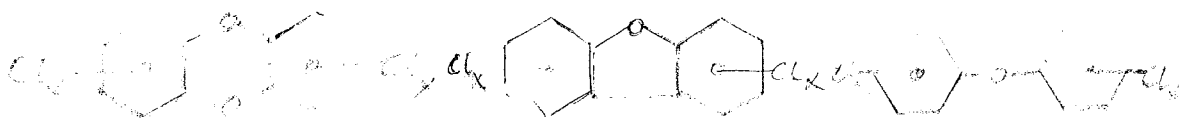
Klorfenolerna används i huvudsak som fungicider, även om en viss insekticid effekt dessutom erhålls. Substanserna förekommer dels som koncentrerade preparat för industriellt bruk och dels som lågkoncentrerade preparat (3-5 %) som tillsatsmedel i färger för hemmabruk.

I de klorfenoler som används varierar kloreringsgraden från 3-5 kloratomer. Preparaten innehåller ofta blandningar av dessa.

Många preparat innehåller stora mängder (1-5 %) dimerer, s k predioxiner.



De flesta preparaten innehåller dessutom varierande mängder klorerade dibenzodioxiner, dibenzofuraner och difenyletrar:

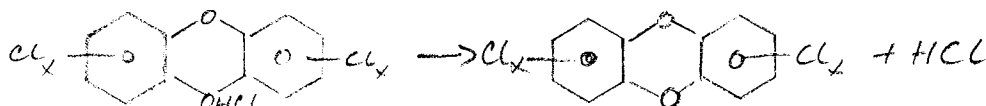


dibenzodioxin

dibenzofuran

difenyleter

Den toxikologiska situationen är komplicerad. Mycket ren pentaklorfenol ger enligt litteraturen inga hudirritationer vid djurförsök. Effekterna vid långtidsexposition är helt okända. Även predioxinernas toxikologiska effekter är dåligt kända. Dessa kan dock under vissa betingelser (ljus, värme, pyrolys) omvandlas till klorerade dibenzodioxiner:



Klorerade dibenzodioxiner hör till de mest toxiska föreningar som är kända. LD₅₀ för 2,3,7,8-tetraklordioxin (TCDD) är av storleksordningen 0,0000001 % av kroppsvikten på försöksdjur. Dibenzofuranernas toxicitet anses vara någon tiopotens lägre.

De symtom som kommer upp vid klorfenolexposition brukar kallas klorakne vars främsta kännetecken är hudirritation. Ett antal svåra fall av klorakne har kommit upp vid flera olyckshändelser, nu senast i samband med Seveso-olyckan. De problem av kloraknekaraktär som är vanligt förekommande vid sågverk som använder klorfenolpreparat anses numera troligen bero på de små mängder dibenzodioxiner och dibenzofuraner som finns i dessa preparat.

3 Användningsområden

De preparat av klorfenoltyp som finns registrerade vid produktkontrollnämnden fördelar sig på följande användningsområden.

- 1 För tryckimpregnering av virke
- 2 Som blånadsskydd för nysågat virke
- 3 Som träskyddsmedel i form av bestrykningsfärger m m
- 4 För impregnering av textila material (dock ej för tyg till kläder), läder etc.

Av dessa utgör 1 och 2 de utan jämförelse största användningsområdena, tillsammans ca 90 % av den totala förbrukningen i landet av ca 150 ton. I en av Träforskningsinstitutet utförd utredning har kommit fram att vid 10-15 % av landets 3 500 sågverk utförs blånadsskyddsbehandling. Tryckimpregnering med tetraklorfenolpreparat utförs årligen av ca 56 000 m³ virke vid ett 70-tal anläggningar och med pentaklorfenolpreparat av ca 10 000 m³ vid 13 anläggningar och med pentaklorfenolpreparat av ca 10 000 m³ vid 13 anläggningar. De svenska sågverken sysselsätter totalt ca 26 000 personer inom LO-sektorn.

4 Antal registrerade medel, faroklass

Vid produktkontrollnämnden finns sammanlagt 56 preparat registrerade av klorfenoltyp. Fördelningen av dessa på olika kloreringsgrader är följande, nämligen

pentaklorfenol och föreningar därav 49 st preparat (bilaga 2)

tetraklorfenol (salt) 2 st preparat (bilaga 3)

triklorfenol (salt) 5 st preparat (bilaga 4)

Samtliga preparat är placerade i faroklass 2.

5 Utförda undersökningar

Med anledning av de rapporter som kommit in beträffande klorfenolhaltiga preparats innehåll av föroreningar, dess yrkesmedicinska konsekvenser m m initierade produktkontrollbyrån två undersökningar för att få en aktuell lägesrapport.

Åt Svenska Träforskningsinstitutet uppdrogs att belysa följande allmänna frågor beträffande klorfenolanvändning inom sågverksindustrin:

- 1 Var används dessa medel och i vilken ungefärlig omfattning
- 2 Appliceringsförhållandena och den sammanhängande problematiken
- 3 Konsekvenserna av en omklassificering
- 4 Ersättningspreparat för de olika användningsområdena
- 5 För- och nackdelar med olika blånadsskydd.

Resultaten från denna kartläggning har utnyttjats i olika sammanhang i föreliggande promemoria. Den fullständiga undersökningen finns bifogad (bilaga 5).

Institutet för vatten- och luftvårdsforskning (IVL) tillsammans med naturvårdsverkets specialanalytiska laboratorium

(NSL) fick i uppdrag att studera preparatens föroreningsgrad. Härvid skulle undersökningar göras av några i marknaden förekommande preparats innehåll av klorerade dioxiner, dess motsvarande predioxiner, benzofuraner m m. Vidare skulle studeras i vilken mån dylika substanser kunde bildas vid förbränning av ifrågavarande preparat.

Resultaten från denna undersökning föreligger i en preliminär rapport (bilaga 6).

Beträffande preparatanalyserna kan konstateras att i triklorfenolpreparaten återfinns varken klorerade dioxiner eller furaner. Tetraklorfenolpreparaten innehöll däremot 0,1 till 3 mg dioxiner av olika kloreringsgrad samt mellan 1 och 16 mg furan per kg preparat. I pentaklorfenolpreparaten påvisades oktaklordioxin (och/eller furan).

Förbränningsanalyserna, utförda vid varierande temperatur och syrgastillförsel visade även dessa att skillnader föreligger mellan olika preparat. I rökgaserna vid öppen förbränning från triklorfenolbehandlat sågspån har således konstaterats halter av ca 100 respektive 80 mg per kg inmatat preparat av 4-klordibenzodioxin - respektive 5-klordibenzodioxin. Halterna i det inmatade preparatet är dock ej ännu kända, men tidigare analyser har visat att triklorfenolerna är tämligen rena i detta avseende. Även pentaklorfenol-behandlat material ger upphov till emission av höga halter klorerade dioxiner.

Beträffande tetraklorfenolpreparaten föreligger de säkraste uppgifterna. Från ett av dessa preparat konstaterades betydande utsläpp vid öppen förbränning, ca 50 mg, 160 mg resp 270 mg av 4-,5- respektive 6-klordibenzodioxin per kg inmatat material. I ett annat tetraklorfenolpreparat kunde inte med säkerhet konstateras bildning av klorerade dioxiner, möjligen med undantag för oktaklordioxin. Förklaringen till detta kan eventuellt vara att detta preparat även innehåller koppar.

De resultat som kommit fram ger således belägg för att de preparat som förekommer på marknaden i dag dels innehåller i vissa fall betydande halter av ytterst högtoxiska föreningar, dels ger upphov till bildning och emittering av dessa vid förbränning. Det föreligger således betydande risker för den personal på framför allt sågverken som kommer i kontakt med preparaten men också för andra personer, bl a i samband med förbränningsdestruktionen av behandlade trävaror. De yrkesmedicinska problemen i detta hänseende skulle teoretiskt kunna lösas med ytterst rigorösa föreskrifter. Adekvat information om riskerna till allmänheten förefaller dock ogörlig.

Åtskilliga undersökningar av klorfenoler och dess föreningar har utförts tidigare. NSL publicerade redan 1972 en rapport beträffande pentaklorfenolers innehåll av klorerade dioxiner och predioxiner. [Jensen och Renberg, Ambio 1:2 (1972)]. I en intern rapport från NSL [Jensen och Renberg (1971)] redogörs bl a för försök, där pentaklorfenol vid förbränning ger upphov till klorerade dioxiner.

En uppmärksammas undersökning av klorfenoler med inriktning på de yrkesmedicinska problemen i sågverken offentliggjordes 1976. Undersökningen utfördes av Avdelningen för organisk kemi, Umeå universitet, i samarbete med Svenska Träforskningsinstitutet och understödd av Arbetarskyddsfonden. Av rapporten framgår att avsevärda yrkesmedicinska problem konstaterats i samband med användandet av klorfenolhaltiga blånadsskyddsmedel inom den svenska sågverksindustrin. De enkäter som skickats ut gav till resultat att framför allt arbetare i justerverk, där exposition sker av klorfenolhaltigt damm, är den kategori som har de svåraste besvären. Dessa utgörs huvudsakligen av hudirritation, andningsbesvär, huvudvärk och magbesvär. Vidare sägs det att de blånadsskyddsmedel som använts i de flesta fall är av låg kemisk renhet och innehåller synnerligen toxiska föreningar. De analyser som utförts visar oroande höga halter av dessa toxiska föreningar i damm och spån från vissa arbetsplatser inom sågverksindustrin.

6 Tekniskt sammanträde

Med anledning av det underlag som förelåg om klorfenolhaltiga bekämpningsmedel kallades till tekniskt sammanträde 1977-04-27. Vid sammanträdet deltog företrädare för SNV, ASS, IVL och NSL. Representanter för Svenska Träforskningsinstitutet och Svenska Träskyddsinsitutet hade bjudits in men hade ej möjlighet att komma. Följande frågor utgjorde utgångspunkt för diskussionen:

- 1) Skall fastställda användningsområden inskränkas?
- 2) Skall samtliga typer av klorfenoler accepteras?
- 3) Finns underlag för omklassificering?
- 4) Hur skall avfallsproblematiken lösas?
- 5) Vilka krav på renhetsgrad bör ställas på substansen med avseende på bl a dioxininnehåll?
- 6) Bör varningsföreskrifter med avseende på hälsorisken utredas?

Överläggningarna gav vid handen att med anledning av befintlig dokumentation i första hand borde övervägas ett totalförbud av samtliga registrerade klorfenolhaltiga preparat. Om en fortsatt användning skulle bli aktuell måste följande beaktas:

- Underlag för särbehandling av någon av klorfenolerna föreligger ej.
- Alla industriellt använda medel skall omklassificeras till klass 1.
- Avfalls- och destruktionsfrågan skall regleras genom särskilda villkor.
- Krav på renhet av substanserna måste ställas, även om högtoxiska föreningar senare bildas vid eventuell förbränning av behandlat material.
- Varningstexten måste skärpas och speciella villkor utfärdas för hanteringen.

Om ett förbud införs, måste dessförinnan undersökas möjligheterna till åtgärder beträffande redan behandlade produkter och överblivet preparat.

7 Remissbehandling

7.1 Allmänt

För att få ytterligare synpunkter på ett nytt ställningstagande till den framtida användningen av klorfenolpreparat utgick 1977-05-02 från produktkontrollbyrån en skrivelse till samtliga registreringshavare av dylika preparat, branschorgan och berörda statliga myndigheter. Av skrivelsen framgick att mot bakgrund av befintlig dokumentation finns skäl att överväga förbud mot fortsatt användning av dessa preparat. Som motivering anfördes följande:

- 1 Inom vissa användningsområden, framför allt medel som används för blånadsskydd, är det stora svårigheter att upprätthålla en yrkeshygieniskt tillfredsställande standard
- 2 Resultat från analyser av berörda medel med olika klorfenoler som verksamt beståndsdel har visat att medlen innehåller i vissa fall mycket höga halter av bl a predioxiner, klorerade dioxiner samt bensfuraner.
- 3 Resultat från förbränningsanalyser av medlen under olika betingelser har visat bildande av anmärkningsvärt höga halter av framför allt klorerade dioxiner.

De synpunkter som remissorgan anförts kan sammanfattas enligt följande.

Berörda registreringshavare anför allmänt att remisstiden varit för kort. Det har dock klart framgått att flertalet varit införstådda med att förbud eller restriktioner i användningen av klorfenolpreparat förr eller senare måste

bli aktuella. Många har därför vidtagit åtgärder för att ersätta klorfenoler med andra fungicider.

En viktig punkt som förts fram från flera håll är att om registreringarna återkallas tidpunkten härför måste anpassas efter det aktuella läget. Bland annat anförs att sågverksindustrin nu befinner sig i en försågnings- och behandlingssäsong och har avsevärda lager av bl a blånadsskyddsmedel.

Möjligheterna att destruera större mängder preparat är f n begränsade. Behovet av skyddspreparat är mycket stort och ersättare för klorfenolerna kan ej omedelbart föras ut på marknaden.

Även Kemikontoret anför i sitt svar att remisstiden varit för kort med hänsyn till den betydelse dessa produkter tillmås. Kemikontoret anför vidare att de undersökningar som utförts av IVL/NSL bör kompletteras på några punkter. Den rapport som föreligger kritiserar vad avser redovisning av försöksbetingelser m m.

Arbetskyddsstyrelsen anser att mot bakgrund av undersökningsresultaten det är angeläget att eliminera de yrkeshygieniska riskerna. Resultaten betraktas som oroande från arbetarskyddssynpunkt, i synnerhet som svårigheterna att genom tekniska åtgärder minska expositionsriskerna vid vissa arbetsmoment bedöms som stora. Styrelsen tillstyrker därför från de synpunkter den har att beakta ett beslut om återkallande av registreringar för de aktuella preparaten.

Svenska Träforskningsinstitutet ställer sig bakom förslaget att genomföra ett förbud för användning av klorerade fenoler för tryckimpregnering, blånadsskyddsbehandling och i bestrykningsfärger. Institutet reserverar sig dock på vissa punkter. Bland annat anförs att inget fullgott ersättningsmedel finns på marknaden vad gäller blånadsskydd. Vidare förutses en ökad användning av de otillräckligt undersökta bifluoriderna, vilket institutet menar är en mindre lycklig utveckling.

7.2 Kommentar till remissyttrandena

Det är helt klart att, med hänsyn till den betydelse frågan har, remisstiden har varit kort. Dokumentationsunderlaget är dock beträffande klorfenolerna och speciellt dess föreningar, både de som ingår i medlen och de som under olika förhållanden kan bildas, så övertygande att allt talar för en förnyad prövning av preparaten. Den rapport som tagits fram av IVL/NSL bekräftar tidigare resultat, även om dessa än så länge är preliminära. Flertalet företag och branchorganisationer har följt den utveckling som skett och är införstådda med problematiken. Mot denna bakgrund torde inte några större praktiska problem behöva komma upp vid ett eventuellt återtagande av berörda registreringar, under förutsättning att en lämplig övergångstid fastställs.

Ärendets brådskande karaktär får också ses mot den bakgrunden att de framlagda resultaten kan ge anledning till en oundviklig och osaklig diskussion i massmedia. En sådan utveckling torde i hög grad försvåra produktkontrollnämndens fortsatta handläggning av ärendet.

8 Ersättningsmedel

Vid eventuellt förbud av klorfenolhaltiga preparat uppstår ett vacuum som med anledning av den ekonomiskt mycket stora betydelsen av svampskyddande träbehandling måste fyllas upp.

Inom den kvantitativt största gruppen av behandlingsobjekt, blånadsskyddsbehandlingen, finns för närvarande inget fullgott ersättningsmedel. Bifluoridhaltiga preparat torde dock i de flesta fall kunna användas med god effekt. De bifluoridhaltiga medlen är placerade i faroklass 1 och särskild behörighet krävs således för hantering av dessa. Bifluoriderna är för övrigt tämligen dåligt undersökta och kan dessutom få en större spridning än klorfenolerna genom att medlen tränger in i virket och inte hyvlas bort vid vidare

bearbetning av virket. Andra alternativ är de i jordbruket allmänt förekommande fungicida preparaten benomyl och quazatin (klass 3-preparat) som i de försök som gjorts visat tillfredsställande resultat. Enligt vissa bedömare kan dessa substanser komma att erbjuda en med klorfenolerna likvärdig skyddseffekt i lämpliga formuleringar. Försök görs även med ett antal andra föreningar bl a borhaltiga sådana som ännu ej är färdigutvecklade.

För tryckimpregnering torde vid ett förbud ske en mer eller mindre fullständig övergång till preparat, bestående av oorganiska metallföreningar eller metallorganiska föreningar. I det första fallet är det i första hand s.k. CCA-preparat, innehållande koppar, krom och arsenik och i det andra fallet huvudsakligen organiska tennföreningar. Det bör emellertid framhållas att en utveckling mot en dominerande användning av CCA-preparat har pågått under lång tid, beroende på dessa preparats helt överlägsna effekt jämfört med klorfenolpreparatens.

Beträffande bestrykningsfärger o dyl har successivt skett en övergång från klorfenoler till de talrika alternativ som finns. I de produkter av denna typ som fortfarande innehåller klorfenoler torde en övergång inte innebära några problem.

I de produkter som används för behandling av textilier torde en ersättning av klorfenol med en annan fungicid allmänt sett inte heller behöva innebära några svårigheter.

Förslag till beslut

Då bekämpningsmedel som innehåller klorfenoler med hänsyn till höga halter klorerade dioxiner i medlen samt till bildandet av dylika föreningar vid bl a förbränning medför sådan olägenhet från hälso- och miljöskyddssynpunkt att de ej lämpligen bör användas i bekämpningssyfte, bör produktkontrollnämnden besluta att återkalla registreringen för dessa bekämpningsmedel. Beslutat bör gälla fr o m 1978-01-01. Detta innebär att medlen ej får saluhållas, överlåtas eller användas fr o m denna tidpunkt.

Registreringar som berörs är
för pentaklorfenol och föreningar därav enligt bilaga 2
för tetraklorfenol (salt) enligt bilaga 3
för triklorfenol (salt) enligt bilaga 4

Vidare bör beslutas att inneliggande och kommande registreringsansökningar av preparat innehållande klorfenol skall avslås.

Vid bifall till vad här föreslagits kommer naturvårdsverket (tekniska avdelningen och produktkontrollbyrån) att utforma anvisningar hur befintliga medel och behandlat virke skall tas om hand.

PM

Pentaklorfenol

Sammandrag av föredrag vid Giftnämndens konferens 22.5.1970

TOXICITETToxikologiska egenskaper hos pentaklorfenol (PCP)

Den industriella användningen av PCP har medfört ett flertal allvarliga förgiftningsfall, ibland med dödlig utgång. I USA förekom våren 1967 en rad spädbarnsförgiftningar förorsakade av PCP ingående i tvättmedel, som använts vid tvätt av linne och blöjor.

Kliniskt kännetecknas förgiftningen av initiala magsmärter, illamående, svettningar och kräkningar. Temperatur och puls stiger. Döden föregås av uttalad muskelatoni. Terapin är symptomatisk och inriktas på nedkylning och uppehållande av adekvat syretillförsel.

LD₅₀ varierar starkt med lösningsmedlet inom området 27 - 211 mg/kg oralt till råttor. 3,9 mg/råtta och dag under 28 veckor gav ej toxiska symptom. Ämnet resorberas väl dermalt och kan vid hudapplikation ge toxiska dermatiter även vid 1 - 3 % lösningar.

PCP:s verkningsmekanism har visats vara, att substansen verkar urkopplande på organismens oxidativa fosforylering och detta stämmer väl med symptombilden. Urkopplingen beror sannolikt på att PCP bindes till proteinstrukturer i mitochondrierna.

PCP upptages alltså väl oralt, dermalt och även via andningsvägarna. Ämnet är utpräglat lipoidlösligt men dess eventuella fettupplagring motverkas sannolikt av dess bindning till proteiner. Vid tillförsel av C₁₄ märkt PCP fås de högsta halterna i lever och njure, medan övriga organ visar låga men relativt jämnt fördelade halter.

PCP utsöndras huvudsakligen via urinen och utsöndringen är relativt snabb, halveringstiden i råttor uppskattas till ca 10 timmar och för homo gäller liknande värden. Enligt Yllner metaboliseras PCP och 50 % utsöndras hos möss i urinen som

tetraklorhydrokinon (TCH). Hos råttor utgöres ca 30 % av urinutsöndringen av TCH.

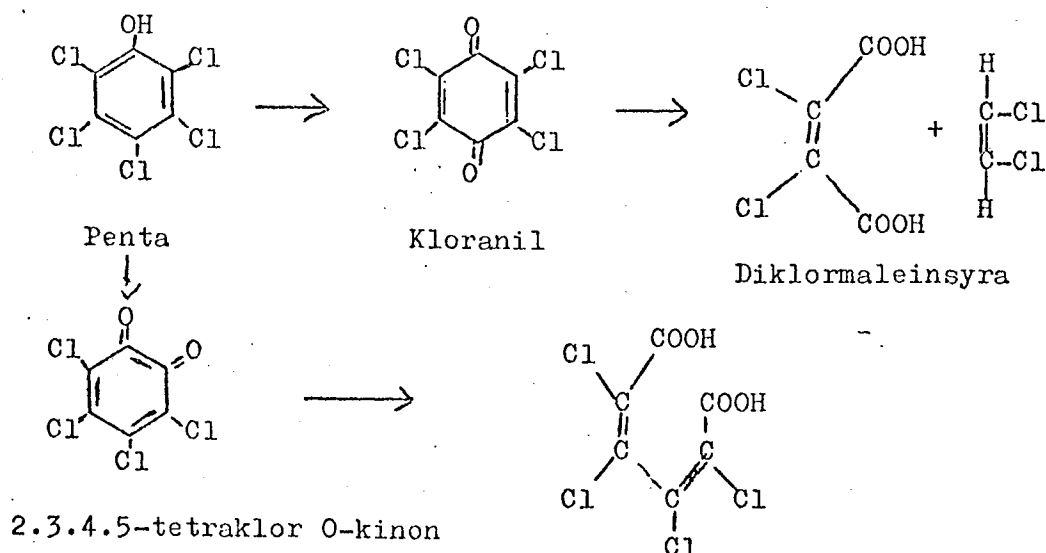
I USA (Hawaii) har visats, att yrkesarbetare exponerade för PCP kan utsöndra stora mängder PCP i urinen (medelvärde 1,8 ppm, max 36 ppm) utan att några kliniska symptom föreligger, även normalpopulationen har viss utsöndring (medelvärde 40 ppb, max 1,8 ppm), vilket tyder på en mer generell PCP exposition.

Hos människa tyder studier på intoxicationsfall på ett förhållande 1:1 mellan halter i blod och urin. Vid de ovan nämnda spädbarnsförgiftningarna var halterna i blod avsevärt högre än i urin, vilket synes antyda, att spädbarn ej kan utsöndra eller metabolisera PCP i samma utsträckning som den vuxne. Motsvarande synes gälla för spädgrisar, vars känslighet för PCP är mycket uttalad.

Det nu tillgängliga materialet rörande PCP:s toxicitet torde icke behöva medföra någon allvarligare omvärdering av substansen ur yrkeshygienisk synpunkt.

Persistens, metaboliter och anrikning av pentaklorfenol i naturliga system

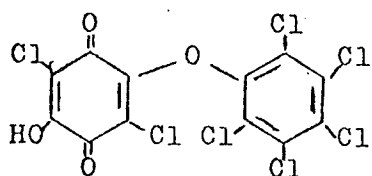
Penta oxideras bl a enligt följande schema:



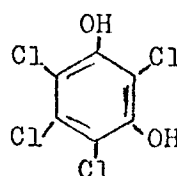
Kloranil har i stort sett samma fysiologiska egenskaper som Penta. Negativa effekter av diklormaleinsyra är inte kända. Kloranils likhet med Penta gör att det inte är tillräckligt i ett vattendrag endast att mäta Pentans försvinnande. Giftverkan kan mycket väl kvarstå efter det att Penta ej längre kan påvisas.

Pentas halveringstid är mycket beroende av ultraviolettt ljus.

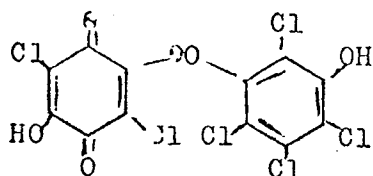
Följande strukturer har påvisats i lösning som belysts med ultraviolettt ljus



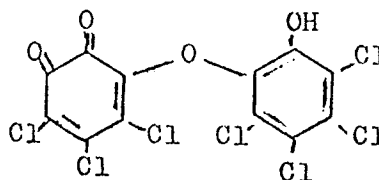
I Röd substans



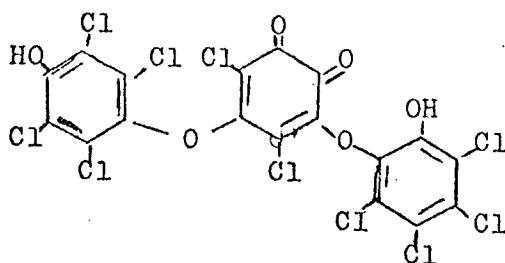
II 2.4.5.6-tetraklororesorsinol



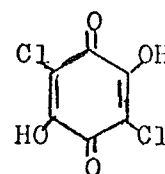
III



IV



V



Kloranilsyra

Nedbrytningsprodukterna I-V har effekter mot svamp som är i samma storleksordning som Penta. De fytotoxiska egenskaperna samt effekten mot fisk är betydligt lägre.

Nu får det inte glömmas att denna nedbrytning sker proportionellt mot mängden solljus och kan väl inte förväntas vara särskilt snabb i en normal svensk sommar. I Jensens försök fann man ingen nedgång i Pentahalten i akvarier under 26 dygn vid 0,1 ppm nivå utan solljus.

Pentans löslighet i vatten maximalt är 80 mg/l. Jämföres denna siffra med motsvarande för DDT som är 0,01 mg/l har alltså Penta en hög vattenlöslighet. Detta gör att Penta kan utsöndras med njurarna vilket DDT inte kan. Både DDT och Penta är dessutom lösliga i fett och anrikas i fettvävnader, men medan DDT kan anrikas kanske 1000-10.000 gånger från vatten, anrikas Penta i storleksordningen 100. På grund av den samtidiga utsöndringen inställer sig för Penta efter hand en jämviktskoncentration i fisken vars storlek är beroende av halten i miljön.

Dessa skillnader i utsöndringshastighet för DDT och Penta gör att Penta inte kan räknas till de substanser som anrikas i närringskedjor.

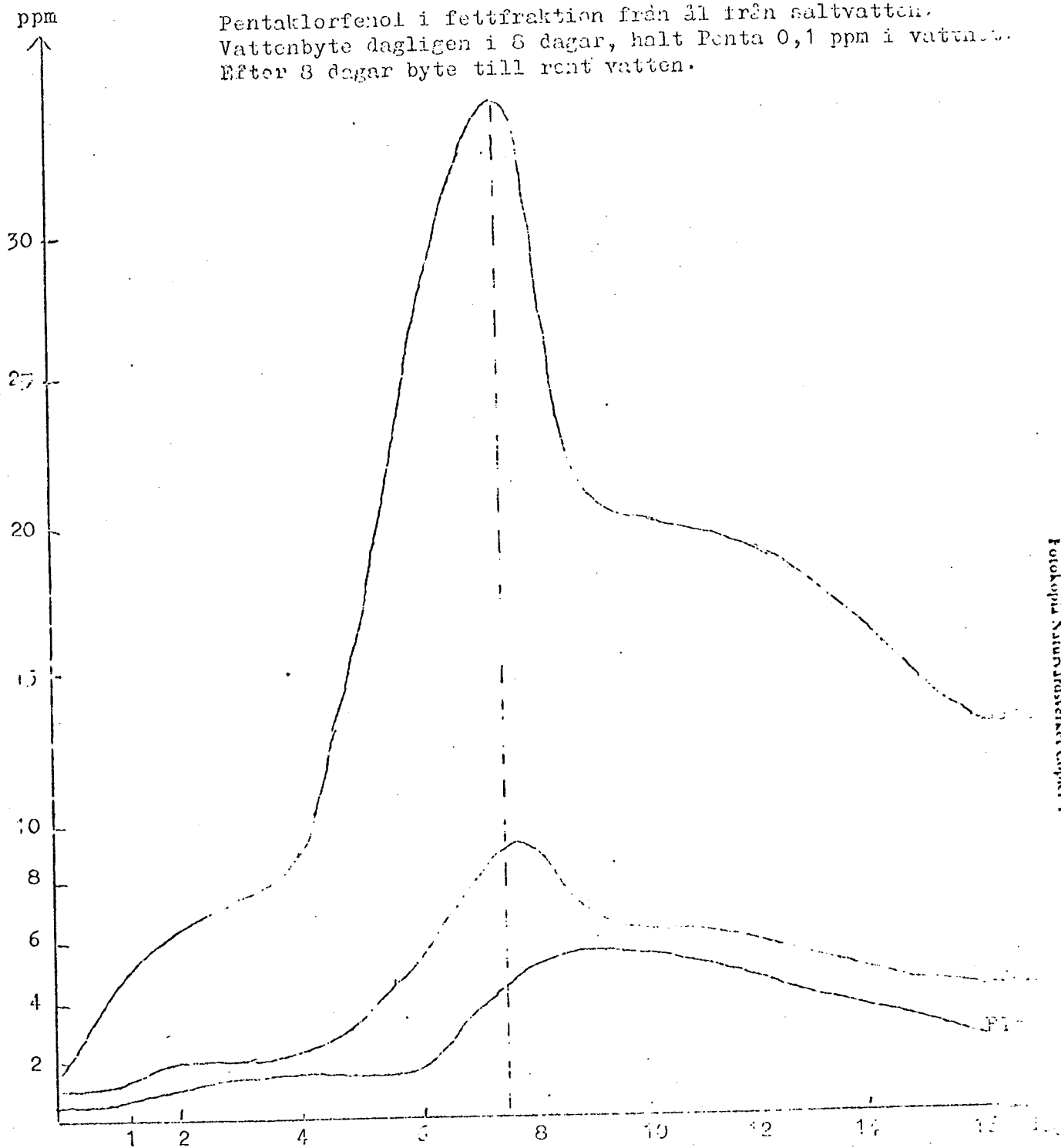
Man får räkna med speciellt höga nivåer i fisk beroende på att dessa utsöndrar oomvandlad Penta till sin livsmiljö och följaktligen kan uppta samma Penta-molekyl många gånger.

Ett antal experiment har utförts på ålar för att bl a studera anrikning från vatten. En serie (11 dygn) med ålar i vatten med 0,1 ppm Penta (vattnet byttes varje dag till nytt vatten med 0,1 ppm Penta) visade att alla ålar dog vid 0,1 ppm nivå. Vid alla följande serier stoppades Penta-tillförseln efter 8 dygn, efter vilken tid vattnet böts mot rent vatten. Under hela försöksperioden togs prov på vatten och ål, vilka analyserades för innehåll av Pentaklorfenol. Resultaten visas i fig 1.

Vid en sjö i Värmland ligger ett sågverk som har använt Penta som blånadsskydd i sommarmånaderna (juni-oktober). En dag i augusti 1967 hade döda fiskar uppmärksamrats. Nästa dag syntes utrotningen total. Med anledning av det skedda analyserades jordprover från sågverket hösten 1967 samt slam, vatten och fiskar sommaren 1968; jordproven innehöll 6 m från dopningskärlet 35 ppm Penta och på 50 m avstånd nedströms 15 000 ppm.

Fig 1

Pentaklorfenol i fettfraktion från ål från saltvatten.
Vattenbyte dagligen i 8 dagar, halt Penta 0,1 ppm i vattnet.
Efter 8 dagar byte till rent vatten.



Fotokopia Naturhistoriska Museet Uppsala

Pentaklorfenolens fishtoxicitet

Fältundersökningar har visat att baktändsteten kvarstår i fiskar en längre tid i ett PCP-kontaminerat vatten när solstrålningen är stark. PCP bryts ned under inverkan av solljus och flera nedbrytningsprodukter bildas men dessa har en mindre toxisk effekt på fisk (Ishizuka et al, 1969).

Preliminära resultat visar att PCP orsakade ett hypermetaboliskt tillstånd som kortfattat kan beskrivas i följande punkter:

- a) Ökad respiration. Ökad syrekonsuntion. En anpassning för detta visas genom att hematocritvärdet (= volymen röda blodkroppar i förhållande till hela blodets volym) och halten hemoglobin ökade signifikant efter PCP-behandling.
- b) Ökad kolhydratmetabolism, vilket visade sig genom att glykogenförråd i lever och muskel bröts ned med höjd blodglukos resp blodlaktat som följd.
- c) Ökad fettmetabolism: det upplagrade fettförrådet i lever och muskel bröts ned. Resultatet blev höjd halt av fria fettsyror (FFA) i blodbanorna. En stor del av cirkulerande FFA tas om hand i levern och en nysyntes av framför allt neutralfett äger rum. En del av detta nybildade fett går ut i blodcirkulationen och orsakar en höjd triglyceridhalt.

Sammanfattningsvis kan konstateras att PCP anlagras i fisk och är akuttoxiskt huvudsakligen inom intervallet 0,2 - 0,6 ppm i vatten men har giftverkan vid betydligt lägre koncentrationer. Toxiciteten ökar snabbt inom ett snävt koncentrationsintervall. Miljöfaktorer som pH och temperatur påverkar toxiciteten, sannolikt beroende på ändrad upptagningshastighet och ämnets giftverkan i organismen. PCP påverkar flera enzym-system hos fisk, vilket bl a leder till en minskad bildning av energirika föreningar, nödvändiga för cellens energiomsättning. För att kompensera denna minskning och tillgodose energibehovet ökas ämnesomsättningen, varvid fiskens energiförråd minskar vid konstant födointag, vilket leder till att PCP-förgiftad fisk visar sämre tillväxt.

Pentaklor- och Tribromfenols omsättning och persistens i akvatiska ekosystem

Försök har utförts i ett system som består av fisk (*Lepistes reticulatus*), snäckor (*Planorbis corneus*) och flytväxter

(Lenna minor var.) samt sediment och vatten. Avsikten med systemet är att på kort tid illustrera successiva cykler i ett akvatiskt system. Av denna anledning startas systemet med gravida fiskhonor och halv vuxna snäckor samt flytväxter som täcker ca halva vattenytan. När fiskhonor fött, avlivas de och lämnas i akvariet. De förtärs härvid av snäckorna eller bryts ned av mikroorganismer. De nyfödda ungarna lämnas att växa upp. När ungarna är sex veckor krossas de stora snäckorna och lämnas i akvariet, där de förtärs av fiskarna eller bryts ned av mikroorganismer. Efter ca 12 veckor (vid 25°C) föder fiskhonor sin första kull, varefter samtliga vuxna fiskar avlivas och lämnas i akvariet. På detta sätt fortsätter försöket. Fiskarna och snäckorna fungerar onväxlande som "predatorer". Växterna (speciellt denna variant) har en mycket snabb omsättning genom att de nya bladen växer över och "förkväver" de gamla. Genom olika märkningsförfaranden kan växternas "generationstid" uppskattas.

Halveringstiden (biologisk eliminationshastighet) för pentaklorfenol i fisk är i försöket ca 30 dagar. Snäckorna visar mellan 15. och 43. dagen av försöken ingen nedgång i halt av pentaklorfenol. Orsaken torde vara att för snäckorna anrikning via födan spelar en större roll än direktanrikning från vattnet. Detta gör att några slutsatser rörande snäckornas eliminationshastighet för pentaklorfenol inte direkt kan dragas. För tribromfenol vid en högre koncentration är däremot halveringstiden kortare. För fisk är den i försöket ungefär 20 dagar. Nedgången i snäckornas halter ger en halveringstid mellan 17 och 30 dagar. Den relativa eliminationshastigheten förefaller högre vid lägre koncentrationer.

Vid jämförelse mellan anrikningen av de båda gifterna i fisk, snäckor och växter finner man en betydligt större anrikning av pentaklorfenol än av tribromfenol. Den uträknade halveringstiden för fisk är i flesta fall för pentaklorfenol ungefär 50 % högre än för tribromfenol. Nedgången i halten hos snäckorna ger för tribromfenol en lägre halveringstid än för pentaklorfenol. Värdena varierar dock så mycket från försök till

försök att några säkra slutsatser rörande de kvantitativa skillnaderna inte kan dras.

Tillsats av kalciumklorid för att göra vattnet hårdare ger för pentaklorfenol ingen förändring varken vad gäller anrikningens storlek eller halveringstiden. Däremot har kalciumkloriden för tribromfenol den inverkan att en större mängd gift anrikas i organismerna. Detta förefaller dock kompenseras hos snäckorna genom en lägre halveringstid.

En minskning av antalet födda och levande ungar föreligger i de akvarier där pentaklorfenol eller tribromfenol var tillsatt i jämförelse med kontrollakvarierna. Denna kan ha flera orsaker:

1. De giftpåverkade honorna avlossar färre ägg och föder därför färre ungar än kontrollhonorna.
2. Dödligheten hos ynglen (post-alt. prenatalt) har ökat.
3. Graviditetstiden hos de giftpåverkade honorna har ändrats.

Då materialet insamlats främst för att bestämma lämplig tidpunkt för generationsväxling hos fisken är det inte möjligt att skilja dessa alternativ. Av tidsskäl kan emellertid nr 1 uteslutas.

Metabolismen av ^{14}C -Pentaklorfenol i möss

^{14}C -märkt PCP (specifik aktivitet 1,6 $\mu\text{Ci}/\text{ng}$) injicerades löst i olivolja intraperitonealt i vita honmöss. Under 4 dygn uppsamlades samtidigt urin, faeces och flyktiga metaboliter inkl koldioxid. Det visade sig att mindre än 0,05 % av aktiviteten fanns i utandningsluften och därför uppsamlades i fortsättningen endast urin och faekalier. I genomsnitt utsöndrades drygt hälften av aktiviteten med urinen under första dygnet och efter 4 dygn hade nära 80 % av aktiviteten utsöndrats med urinen och i genomsnitt 8 % med faekalierna. Drygt 10 % fanns alltså kvar i djuret. Bestämning-

ar av aktiviteten i organhomogenisat visade att huvuddelen fanns i lever, mage och tarmar. Njurarna innehöll väsentligt mindre aktivitet, lungor och hjärna nästan ingenting. Högsta specifika aktiviteten hade gallblåsan med innehåll. Också mage och tarmar med innehåll hade hög specifik aktivitet liksom levern. Mindre än 1 % av den injicerade aktiviteten återfanns i djuret efter 1 månad.

Papperskromatografisk undersökning av urinen visade två distinkta toppar. Den ena utgjordes av PCP. Genom syrabehandling kunde en del av materialet i den andra toppen överföras till PCP, vilket tyder på att en del PCP utsöndras i konjugerad form.

Genom isotoputspädningsanalys av urin som upphettats med saltsyra för spjälkning av konjugat återfanns all urinaktivitet som PCP och tetraklorhydrokinon (ca 40 %). Jämförelse mellan värdena för obehandlad och syrabehandlad urin visar att både PCP och TCH delvis utsöndras i konjugerad form. Pentaklorfenol metaboliseras således genom en hydrolys av kol-klorbindningen i paraställning till hydroxylgruppen.

Aktivitetens fördelning i organismen studerades också genom helkroppsautoradiografi efter subkutan injektion. Filrnernas svärtning bekräftar i stort sett resultatet av den direkta organanalysen. Den specifika aktiviten var sålunda hög i tarm-innehållet från ventrikel till rectum samt i levern, måttlig i blod och njurar, låg i lungor, skelett och muskler. Centrala nervsystemet gav praktiskt taget inte någon svärtning. Dessutom franträdde på autoradiogrammen en mycket kraftig svärtning av ventrikelväggens fundusdel, vilket tolkas som en aktiv sekretion i ventrikeln av PCP och/eller dess metaboliter.

Ej från föredrag på konferensen

Slutligen skall kort berättas om en hittills obeaktad biverkan av pentaklorfenolanvändningen inom blånadsskydd av sågat virke. Sågspån och kutterspån av behandlat virke används i vid utsträckning som underlag för försöksdjur samt mindre pälsdjur. På Wenner-Gren institutet hade man sedan en tid uppmärksammat vissa urkopplingsreaktioner på cellorgan eller även hos o-grupper.

Analyserna har utförts på Naturvårdsverkets Specialanalytiska laboratorium under november 1969.

Wenner-Gren institutet

Sågspån	0,80	0,39 ppm	
Kutterspån	14,0	1,05 ppm	
	Brunt fett	vitt fett	lever
Råtta	0,07	0,04	0,03 ppm
Hamster	0,14	0,18	0,08 ppm

Chincilla farm

Kutterspån och sågspån	117 ppm
Kött	0,21 ppm

Reg nr	Benämning	Registreringshavare
2187	Temonyl	Tranemo Färg AB
2334	Triconol ljusbrun	AB Henning Persson
2335	Triconol mörkbrun	AB " "
2337	Treepinol Kopparolja grön N	AB " "
2338	Triconol Kopparolja grön	AB " "
2340	Inox Antimögel	Nordsjö-Nordström & Sjögren AB
2394	Zink Cuprinol färglös II	Höganäs Färg AB
2395	Koppar Cuprinol grön 10	" " AB
2429	Xylophene NA	Svenska Rhodia AB
2430	Santobrite	Monsanto Scandinavia AB
2431	Husbockscuprinol	Höganäs Färg AB
2573	Penta-Fiberol 1142-F Färglös	AB Rötmotaverken
2576	Gullviks Husbocks-Cupral	Gullviks Fabriks AB
2577	Penta-Cuprileum	AB Engqvist & Udesen
2585	Anti-Pa IV Husbock	Anti Pa AB
2587	Super Secu	Kemiflex
2588	Secu mellanbrun Nr 2	"
2620	Penta-Röanol 1105 - 1235, brun	AB Rötmotaverken
2621	Penta-Rötmota PKF 1106, brun	AB "
2703	Penta-Solignum	Ingenjörsfirma Pehr Engvall AB
2705	Kreosot-Solignum	" " " AB
2729	Penta-Copperol brun	AB Svensk Byggnadsisolering
2735	Färmi-Penta	AB Svensk Färgkemi
2814	Pinotex	AB Sadolins Färgfabrik
2939	Gori Grund	Gori AB
2947	Gori 44	" AB
2948	Gori 66	" AB
2969	Master Patent	AB N Haglund Färgindustri
3047	Bocan C Extra	AB Plantex
3055	BP Hylosan	Svenska BP AB
3065	Gantix HB ljus	Anticimex AB
3091	Anthyllit M	"
3093	Servarex Teknisk	Gullviks Fabriks AB
3094	Servarex Granulat	" " AB
3095	Penta-NA	AB Plantex
3097	Dowicide G	Dow Chemical AB
3100	Witophen N	Sikema AB
3197	BP Hylosan Kulör	Svenska BP AB
3198	BP Hylosan WR	" AB
3199	BP Hylosan BF 55	" AB
3238	Sadolin Sadovac	AB Sadolins Färgfabrik
3265	Grundtex	AB " "
3301	Toptex	AB " "

Pentaklorfenyllaurat

2737	Intertoxol T	Färg AB International
2738	Intertox T	" " "
3291	Mystox LPL 100 %	AB Texotan
3296	Mystox LSL	"
3304	Mystox LSE	AB "
3311	Mystox LE 50	AB "

Reg nr	Benämning	Registreringshavare
3053	KP-Cuprinol	Höganäs Färg AB
3093	Servarex Teknisk	Gullviks Fabriks AB

Reg nr	Benämning	Registreringshavare
2844	BT Blåskydd	BT Kemi KVK AB
3024	Gullviks Blåskydd	Gullviks Fabriks AB
3093	Servarex Teknisk	" " AB
3104	Pulco Fenolat	AB Pulco
3112	Plantex Tri-K	AB Plantex