

Koelwater blijkt giftige eigenschappen te hebben

DRS. ING. C. BALTUS, RIZA
L. KERKUM, RIZA
ING. P. KIENHUIS, RIZA

In de industrie worden koelsystemen vaak gebruikt om vrijgekomen proceswarmte af te voeren. Uit verschillende studies blijkt dat met het lozen van koelwater grote hoeveelheden koelwateradditieven zoals biociden, corrosieremmers, hardheidsstabilisatoren en dispergeermiddelen geloosd kunnen worden. Vooral de emissies van biociden vormen een aandachtspunt voor het waterkwaliteitsbeheer. Het RIZA heeft een praktijkonderzoek uitgevoerd om meer inzicht te krijgen in de lozing van biociden uit recirculatiekoelsystemen.

Koelsystemen zijn warm en vochtig waardoor ze optimale condities bieden voor aangroei van allerlei micro-organismen. Aangroei kan leiden tot de vorming van slijmlagen en biofilms waardoor een optimale warmteoverdracht wordt verstoord. Dit kan leiden tot verstoring van industriële processen. Om biologische aangroei te beheersen worden biociden gebruikt. Er zijn twee groepen biociden te onderscheiden: oxidatieve en niet-oxidatieve biociden. In recirculatiekoelsystemen worden zowel oxidatieve als niet-oxidatieve biociden of een combinatie van beide toegepast.

In recirculatiekoelsystemen neemt het koelwater via een warmtewisselaar het warmteoverschot van het te koelen proces op. De opgenomen warmte wordt door middel van koeltorens afgevoerd naar de omgevingslucht. Het afgekoelde water wordt opnieuw als koelwater gebruikt. Door verdamping in de koeltoren zal de zoutconcentratie in het systeem toenemen. Hierdoor is het noodzakelijk een deel van het koelwater te spuien en schoon water aan het systeem toe te voegen. Via de spui zal een fors deel van de aan het koelsysteem toegevoegde koelwateradditieven worden geloosd.

Na een eerste probleemverkenning (Baltus en Berbee, 1996) bleven nog veel vragen openstaan over de milieubezwaarlijkheid van het gebruik van biociden in recirculatiekoelsystemen. Zo bestond onduidelijkheid over de omvang van de uiteindelijke emissies naar het oppervlaktewater. Daarnaast was informatie over de toxiciteit van koelwaterlozingen zeer beperkt. Het vermoeden bestond dat het niet zelden zeer toxisch is.

Onderzoeksopzet

In het onderzoek zijn vijf niet-oxidatieve biociden, namelijk isothiazoline, β-broom-β-nitrostyreen (BNS), combinatie β-broom-β-nitrostyreen/methyleenbisthiocyanaat (BNS/MBT), dibroomnitrilopropionamide (DBNPA) en glutaaraldehyde, en vier oxidatieve biociden, namelijk chloorbleekloog, combinatie natriumbromide plus chloorbleekloog, broomchloordimethylhydantoine en ozon, onderzocht op hun milieubezwaarlijkheid. Koelwaterlozingen waaraan één van de stoffen was toegevoegd, werden bemonsterd, in totaal 18 maal bij verschillende recirculatiekoelsystemen.

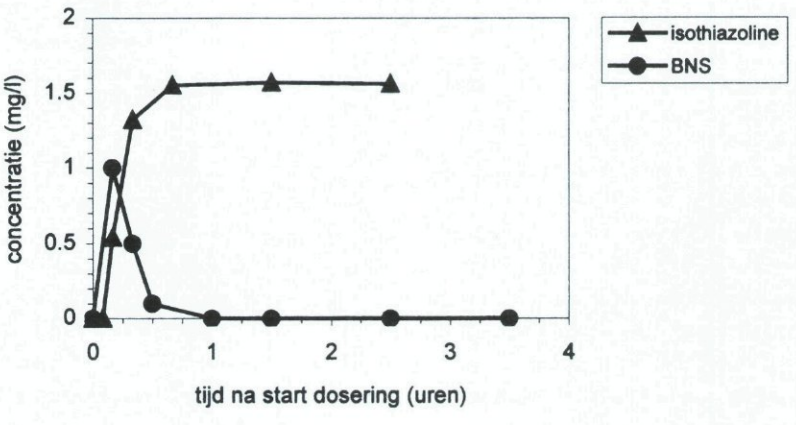
Bij de wijze van dosering is onderscheid te maken tussen oxidatieve en niet-oxidatieve biociden. Niet-oxidatieve biociden worden altijd schoksgewijs toegepast, waarbij de duur van de dosering varieert van enkele seconden tot enkele uren. Oxidatieve biociden worden zowel schoksgewijs als continu toegepast. Door middel van chemische analyses is onderzoek gedaan naar de gehaltes aan biociden die het koelsysteem via de spui verlaten. Om het verloop van de biocidenconcentraties in de tijd te volgen zijn voor, tijdens en na dosering meerdere monsters genomen. Daarnaast zijn monsters genomen voor toxiciteitsonderzoek om meer inzicht te verkrijgen in de acute toxiciteit van de koelwaterlozingen. Zowel in het veld als in het laboratorium zijn acute toxiciteitstesten uitgevoerd. De proeven in het veld zijn uitgevoerd met een op luminescerende bacteriën gebaseerde test. In het laboratorium zijn testen uitgevoerd met bacteriën, algen, watervlooien en vissen.

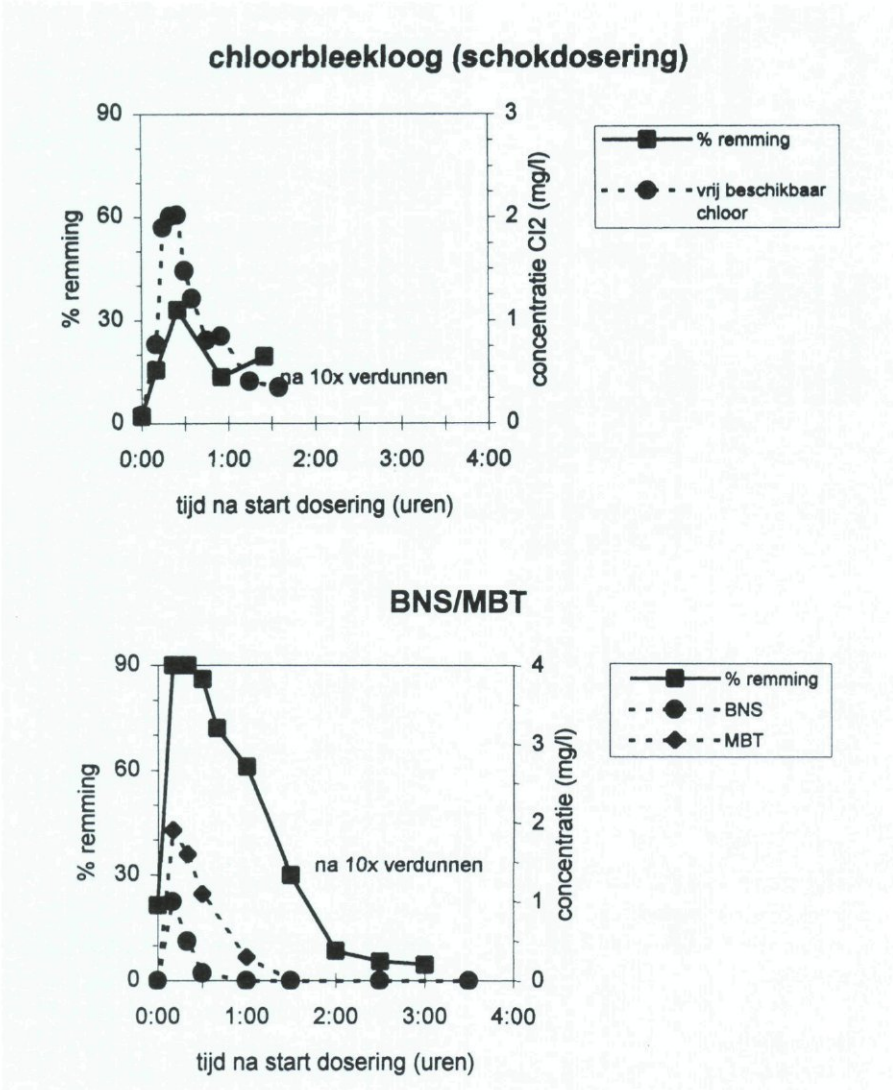
Chemisch onderzoek

Voor aanvang van het onderzoek was nauwelijks informatie beschikbaar over analysemethoden voor niet-oxidatieve biociden. Het RIZA heeft voor het onderzoek analysemethoden voor deze stoffen ontwikkeld. De analyses zijn uitgevoerd met vloeistofchromatografie met massaspectrometrie (LC/MS). Isothiazoline en MBT bleken goed te analyseren. BNS en DBNPA waren chemisch moeilijker te bepalen. Voor glutaaraldehyde bleek geen geschikte methode beschikbaar. De oxidatieve biociden zijn direct in het veld geanalyseerd.

In de spuistromen van de onderzochte koelsystemen werden niet-oxidatieve biociden aangetroffen in concentraties van milligram-

Afb. 1: Het verloop van de concentratie in twee onderzochte koelsystemen voor een snel en een langzaam hydrolyserend biocide, respectievelijk BNS en isothiazoline. De dosering begon op 0.





Afb. 2: Voorbeelden van resultaten van acute toxiciteitsmetingen in het veld uitgevoerd met de Lumismini. Het percentage lichtremming van de bacteriën is uitgezet tegen de tijd na dosering. De maximale lichtremming die gemeten kan worden is 90 procent. Daarboven wordt door het apparaat de waarde groter dan 90 procent gegeven. Dit is uitgezet als 90 procent remming. De biocidendosering begon op 0. De metingen zijn uitgevoerd nadat de monsters tien maal waren verdund. De concentraties zijn weergegeven voor onverdunde monsters.

men per liter. De maximale concentraties voor de verschillende biociden varieerde van één tot meer dan twaalf milligram actieve stof per liter. De maximaal gemeten concentratie in de spui bij oxidatieve biociden was bij schokdosering 2 mg/l vrij beschikbaar chloor, bij continue dosering 0.8 mg/l.

Het verloop van de biocidenconcentratie in de koelsystemen was, ondanks de beperkte betrouwbaarheid van de chemische analyses van een aantal biociden, goed te bepalen. Bij schokdosering was al snel na start van de dosering een duidelijke toename van de biocidenconcentratie waar te nemen. Over het algemeen werd binnen een half uur na start van de dosering de maximumconcentratie bereikt. De snelheid waarmee de biocidenconcentratie vervolgens afnam bleek sterk af te hangen van de stofeigenschappen van het gebruikte biocide. Met name de snelheid waarmee een stof kan hydrolyseren lijkt een belangrijke rol te spelen.

In afbeelding 1 wordt voor zowel een snel als langzaam hydrolyserende stof het verloop van de biocidenconcentratie in de tijd gegeven.

Uit de resultaten van het bemonsteringsprogramma lijkt geconcludeerd te kunnen worden dat isothiazoline in het koelsysteem niet of nauwelijks afbreekt. Hierdoor zal nagenoeg de gehele hoeveelheid gedoseerd isothiazoline het koelsysteem via de spui verlaten. Hetzelfde geldt zeer waarschijnlijk voor glutaaraldehyde. De snel hydrolyserende stoffen BNS en DBNPA, en ook de oxidatieve biociden blijken al grotendeels in het systeem afgebroken te worden. Hierdoor zal de totaal geloosde hoeveelheid biociden kleiner zijn dan de gedoseerde hoeveelheid. Op grond van het onderzoek lijkt tevens te kunnen worden aangenomen dat ook MBT in koelsystemen snel afgebroken wordt. Snelle afbraak van een biocide neemt echter niet weg dat in de eerste uren na dosering ook van de snel hydrolyserende biociden aanzienlijke concentraties geloosd kunnen worden.

Toxiciteitsonderzoek

Metingen in het veld

In het veld is de acute toxiciteit direct na bemonstering gemeten met een test die is gebaseerd op de afname van de lichtuitzending van bacteriën (de Lumismini-test).

In afbeelding 2 zijn enkele resultaten van de metingen met deze test grafisch weergegeven. Uit de resultaten van het veldonderzoek blijkt dat voor alle onderzochte biociden een duidelijke dosis-effect-relatie bestaat tussen de gemeten acute toxiciteit en de biocidenconcentratie in de spui van het koelsysteem. Dat wil zeggen dat bij toenemende biocidenconcentratie een duidelijke toename van de lichtremming optrad. Naast biociden worden ook andere middelen aan de koelsystemen toegevoegd, bijvoorbeeld tegen het ontstaan van corrosie. Maar doordat deze middelen over het algemeen continu aan het systeem worden toegevoegd, kan worden gesteld dat de toename van de toxiciteit werd veroorzaakt door de toename van de biocidenconcentratie.

Uit het onderzoek kwam verder naar voren dat bij de onderzochte lozingen de acute toxiciteit die in het veld is gemeten, bij niet-oxidatieve biociden over het algemeen groter was dan bij oxidatieve biociden. Het is echter moeilijk om alleen op grond van de resultaten van dit onderzoek een uitspraak te doen over welk biocide of type biocide het minst milieubezwaarlijk is. In dit onderzoek is namelijk alleen gekeken naar acute toxiciteit. Om een uitspraak te kunnen doen over de uiteindelijk milieubezwaarlijkheid van een biocide zullen ook eigenschappen als chronische toxiciteit, genotoxiciteit, afbraak en het vermogen tot bioaccumlatie in ogenschouw genomen moeten worden. Daarnaast is niet ieder biocide geschikt voor iedere situatie. De keuze voor het gebruik van een bepaald biocide of type biocide hangt af van een complex van factoren. De belangrijkste factoren zijn de eigenschappen van het koelsysteem, de chemische en microbiologische parameters van het koelwater en van de overige koelwateradditieven die aan het systeem worden toegevoegd.

Metingen in het laboratorium

In het laboratorium zijn toxiciteitstesten uitgevoerd met bacteriën, algen, watervlooien en vissen. Met de resultaten van de toxiciteitstesten zijn LC50 of EC50-waarden berekend. Dit zijn de concentraties waarbij binnen een

vastgestelde blootstellingstijd 50 procent van de testorganismen sterft, respectievelijk een effect ondervindt.

In tabel 1 zijn de resultaten van de uitgevoerde acute toxiciteitstesten weergegeven. Per onderzocht biocide is de waarde van de meest toxische koelwaterlozing vermeld. De resultaten van de oxidatieve biociden zijn niet weergegeven. De concentratie van deze stoffen bleek bij het inzetten van de testen in het laboratorium dermate sterk te zijn afgenomen dat geen effecten meer werden gemeten. De resultaten van glutaaraldehyde zijn niet gegeven, omdat in de onderzochte koelsystemen tegelijkertijd een oxidatief biocide aanwezig was, waardoor de effecten van glutaaraldehyde niet duidelijk waren weer te geven.

Uit de tabel blijkt dat bij de huidige toegepaste doseringen van de onderzochte koelwaterbiociden bacteriën het gevoeligste reageren. Dit komt overeen met de resultaten van toxiciteitstesten die in het laboratorium zijn uitgevoerd met de zuivere biociden. Ook hier bleken bacteriën het meest gevoelig te reageren. In volgorde van afnemende toxiciteit: BNS-BNS/MBT-isothiazoline-DBNPA-glutaaraldehyde. Dat bacteriën zeer gevoelig op deze stoffen reageren is begrijpelijk, gezien het doel waarvoor deze biociden worden ingezet.

Verder kwam uit het onderzoek naar voren dat bij algen, en in een aantal gevallen ook bij kreeftachtigen en bacteriën, de gevonden toxische effecten niet alleen waren toe te schrijven aan de aanwezigheid van koelwaterbiociden in de monsters. In blancomonsters (dat wil zeggen koelwatermonsters die zijn genomen voor dosering van het biocide) werden met name bij algen sterk acuut toxische effecten waargenomen. Een verklaring hiervoor kan mogelijk gezocht worden in de toevoeging van de overige koelwateradditieven aan de koelsystemen. Het is bekend dat bepaalde biociden beter werken tegen algen in combinatie met biodispergeermiddelen.

Op basis van de resultaten van dit onderzoek kan geconcludeerd worden dat wanneer een koelwaterlozing alleen wordt beoordeeld op aanwezigheid van het biocide in het effluent, mogelijk een onderschatting van het effect kan optreden.

Betekenis voor het oppervlaktewater

Het uiteindelijke effect van een koelwaterlozing voor het oppervlaktewater zal onder andere afhangen van de lozingssituatie van de spui van het koelsysteem. Wanneer koelwaterlozingen met biocidenconcentraties zoals tijdens dit onderzoek gemeten, direct en onverdund op oppervlaktewater worden geloosd, kan dit bij niet-oxidatieve biociden en in mindere mate bij oxidatieve biociden leiden tot grote problemen in het oppervlaktewater. In veel gevallen zal een koelwaterstroom echter op het bedrijfsterrein worden verdund. Per situatie zal dus moeten worden bekeken of de lozing van het koelwater aanleiding kan geven tot problemen in het oppervlaktewater. Op het ogenblik is er een tendens gaande om koelwaterlozingen af te koppelen van de riolering. Gezien de resultaten van dit onderzoek dient men dus alert te zijn op mogelijke gevolgen van het afkoppelen voor het ontvangende oppervlaktewater.

Tot op heden zijn geen andere methoden dan het gebruik van biociden beschikbaar om biologische aangroei in recirculatiekoelsystemen in voldoende mate tegen te gaan. Om het oppervlaktewater zo min mogelijk te belasten is het noodzakelijk dat de lozing van biociden zoveel mogelijk wordt beperkt. Dit kan mogelijk bereikt worden door de spui van het koelsysteem biologisch of fysisch/chemisch na te behandelen. Gegevens over zuiveringsrendementen van biologische zuiveringen voor de koelwaterbiociden zijn echter zeer beperkt. Ook over effecten van de biociden op een biologische zuivering is nauwelijks informatie beschikbaar. Gezien de grote gevoeligheid van bacteriën voor niet-oxidatieve biociden is het goed mogelijk dat lage biocidenconcentraties de werking van de zuivering kunnen verstoren. Het is daarom van belang meer inzicht te krijgen in mogelijkheden van nabehandeling via biologische zuiveringen en in de effecten van deze stoffen op biologische zuiveringen.

Over mogelijkheden van fysisch/chemische nabehandeling van de spui is weinig bekend. Door het polaire karakter van de niet-oxidatieve biociden lijkt behandeling met een actief-koolfilter of nabehandeling in zandfilter of nabezinktank minder effectief om emissie naar oppervlaktewater te beperken. Mogelijk biedt het ontgiften van biociden (bijvoorbeeld met natriumbisulfiet) of het aanpassen van het spuiregime meer mogelijkheden om de emissies van biociden te beperken.

Daarnaast lijkt uit de ervaringen in het veld te kunnen worden opgemaakt dat door optimalisering van de biocidendosering mogelijk nog veel winst valt te behalen om lozingen van koelwaterbiociden te beperken.

Tot slot mag duidelijk zijn dat in het beleidsplan voor de niet-landbouwbestrijdingsmiddelen (het MJP-H) niet voor niets is gesteld dat de aanpak van koelwater een duidelijke plek op de milieuagenda dient te krijgen in het overleg tussen bedrijf en overheid en dat verder gestreefd moet worden naar een verdere optimalisatie van het biocidengebruik en vermindering van emissies. ¶

Tabel 1: Resultaten van de in het laboratorium uitgevoerde acute toxiciteitstesten met koelwaterlozingen met daarin niet-oxidatieve biociden.

biocide	kreeftachtige LC_{50}(vol%)*	vis LC_{50}(vol%)	bacterie EC_{20}(vol%)	alg EC_{50}(vol%)
isothiazoline	2.6	7.9	1.7	1.4
BNS	4.2	17	0.1	2.3
BNS/MBT	3.2	15	0.4	1.1
DBNPA	3.1	7.7	0.7	> 1.8

* De resultaten zijn weergegeven in volume percentage effluent. 100 vol.% komt overeen met onverdund effluent. Hoe lager de waarde, hoe groter het effect.

LITERATUUR

Baltus C. en R. Berbee (1996). Het gebruik van biociden in recirculatiekoelsystemen. RIZA-rapport 96.036.

Baltus C., L. Kerkum en P. Kienhuis (1999). Acute toxiciteit van koelwaterlozingen uit reciculatiekoelsystemen. Resultaten van veld- en laboratoriumonderzoek. RIZA-rapport 99.025.