De relatie tussen de pulpindustrie en de Rijnwaterkwaliteit

Samenvatting
De pulp- en papierindustrie is een van de grote vervuilers van het oppervlaktewater. Door toepassing van chloor bij de bleking worden hoge AOX-waarden veroorzaakt.
Deze hoge waarden stammen van de gechloreerde derivaten van lignine, de stof die de cellulosevezels in hout aan elkaar bindt.
Ten behoeve van een ontwikkelingsmethode voor de analyse van deze macromoleculaire stoffen werden onder andere ultrafiltratie, vriesdrogen, Pyrolyse Massaspectrometrie (Py-MS) en Pyrolyse Gaschromatografie Massaspectrometrie (Py-GC/MS) onderzocht.
Bij dit onderzoek werd uitgegaan van een aantal uit de afvoerpijpen van, in het Rijnstroomgebied gelegen, pulpfabrieken genomen monsters.
De resultaten van dit onderzoek tonen aan dat de genoemde technieken veel kwalitatieve informatie verschaffen over de onderzochte monsters. In kwantitatieve zin werd aangetoond dat de bemonsterde fabrieken verantwoordelijk zijn voor het overgrote deel van de in de Rijn gemeten AOX.

Inleiding
Het is al lang bekend dat de pulp- en papierindustrie een van de grote vervuilers is van het oppervlaktewater.
De problematiek van deze industrietak speelt voornamelijk in landen met een uitgebreide bosbouw zoals in de Scandinavische landen en Canada. Ook in het stroomgebied van de Rijn vinden we echter houtverwerkende bedrijven, die aanzienlijke hoeveelheden pulp produceren. Deze bedrijven passen overwegend het sulfietproces toe, waarbij de houtsnippers met sulfiet en loog gekookt worden.

R. DE GROOT
NV WRK Nieuwegein

W. M. G. M. VAN LOON
FOM, Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica, Amsterdam

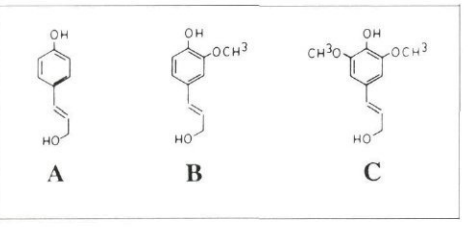
J. J. BOON
FOM, Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica, Amsterdam

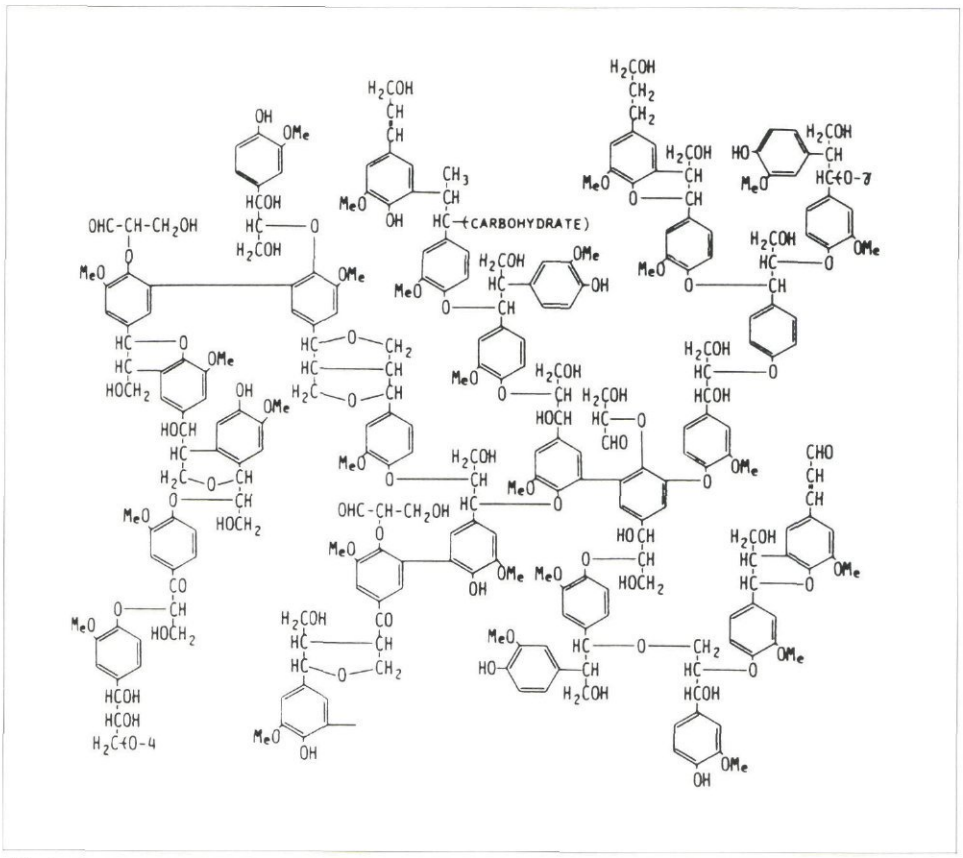
Dit proces heeft ten doel de lignine, die als bindende stof tussen de cellulosevezels aanwezig is, te sulfoneren en zo oplosbaar te maken. Op deze wijze komen de cellulosevezels vrij voor de papierfabricage.
Dit sulfietproces is echter niet in staat alle lignine uit de pulpmassa te verwijderen. De overblijvende lignine, die de donkere kleur van de pulp veroorzaakt, wordt verwijderd door de pulp met chloor, chloordioxyde en ozon te behandelen.
Gedurende de procesgang van houtsnippers tot gebleekte pulp gaat naast de lignine ook een gedeelte van de cellulose in oplossing. Ook andere in het hout aanwezige verbindingen zoals terpenen en harszuren worden opgelost. Een gedeelte van de opgeloste verbindingen, zoals terpentijn, heeft economische waarde en kan uit de oplossing worden teruggewonnen. De ligninesulfonzuren worden teruggewonnen en verbrand voor energieopwekking. Het merendeel bestaat echter uit economisch oninteressant materiaal en wordt uiteindelijk met het afvalwater geloosd.
De samenstelling van dit geloosde afvalwater is erg complex. Het bevat naast allerlei laagmoleculaire verbindingen ook hoogmoleculair materiaal bestaand uit gechloreerde en gesulfoneerde lignines.
Het is deze fractie die waterleidingbedrijven, die hun ruwe water uit de Rijn halen, zorgen baart. Door de aard van de produktie, namelijk het oplosbaar maken van de lignines, zal het niet verbazen dat deze afvalprodukten goed wateroplosbaar zijn. Hierdoor zijn ze tijdens het zuiveringsproces slecht te verwijderen.
Niet alleen zuiveringstechnisch maar ook, en dit hangt er uiteraard nauw mee samen, analytisch gezien vormen deze verbindingen een probleemgroep. Om een goed inzicht in de problemen bij de drinkwaterproduktie te krijgen is een goede analyse echter een eerste vereiste. Ook uit het oogpunt van sanering van de Rijn door het zoveel mogelijk terugdringen van ongewenste lozingen, is een betrouwbare analysemethode essentieel om, juridisch gezien, een stok achter de deur te krijgen.
Zoals hierboven al gesteld vormen de genoemde verbindingen, analytisch gezien, een probleemgroep. Er zijn in het verleden door de Nederlandse waterleidingbedrijven, de WRK incluis, diverse pogingen ondernomen om althans een deel van de problemen op te lossen.
Zonder veel omhaal kunnen we stellen, dat we hierin tot op heden niet geslaagd zijn. Om een indruk te krijgen van de moeilijkheden die hierbij zijn ontmoet, is het noodzakelijk dat we ons enigszins verdiepen in aard en eigenschappen van de te analyseren verbindingen.

Lignine
Lignine is een aromatisch biopolymeer, dat in principe is opgebouwd uit een drietal 4-(2-propen-3-ol)methoxyfenolen (afb. 1). Deze structuurelementen, waarvan de compositie afhankelijk is van de houtsoort (zacht- of hardhout), zijn door verschillende typen bindingen met elkaar gekoppeld. Zo kunnen aryl-aryl-, aryl-alkyl-, alkyl-alkyl- en ether-bindingen worden onderscheiden. Een voorbeeld van een hypothetische structuur wordt gegeven in afb. 2. In natuurlijk lignine zijn duizenden van deze structuureenheden verenigd. Bovendien bestaan per houtsoort verschillen. Dit in aanmerking nemende kan men makkelijk inzien, dat door behandeling van deze stoffen met agressieve chemicaliën, die op verschillende manieren met de lignine kunnen reageren, een veelheid van produkten ontstaat, die qua molecuulgewicht en functionele groep-samenstelling sterk uiteen kan lopen. Al deze stoffen worden samengevat onder de benaming ligninesulfonzuren en chloorlignines. Het laat zich raden, dat als men kwantitatieve analyses voor ligninesulfonzuren en chloorlignines wil ontwikkelen deze veelvuldigheid tot grote problemen leidt.

Analytische aspecten
Men begint de ontwikkeling van de analyse van een bepaalde verbinding meestal met het aanschaffen van de bewuste verbinding, waarna de diverse analytische eigenschappen bepaald kunnen worden. Uit het bovenstaande moge duidelijk zijn dat deze benadering in het geval van de lignineverbindingen niet goed mogelijk is. Het eerste probleem is, dat er weliswaar diverse preparaten van ligninesulfonzuren commercieel verkrijgbaar zijn, maar deze zijn niet volledig

Afb. 1 - Precursors van lignines: coumaryl-alcohol (A), coniferyl-alcohol (B) en sinapyl-alcohol (C).





Afb. 2 - Structuurmodel van lignine volgens Adler (1977).

representatief voor de daadwerkelijk in het water voorkomende verbindingen. Het tweede probleem is dat van de specificiteit. In het monster zullen namelijk naast de gezochte antropogene verbindingen een groot aantal soortgelijke verbindingen van natuurlijke herkomst voorkomen. De altijd in het water aanwezige humus, die het grootste gedeelte van de DOC uitmaakt, is namelijk gedeeltelijk afkomstig van dezelfde in het hout aanwezige macromoleculen en zal dus overeenkomstige structuurelementen vertonen. Het derde probleem dat zich aandient, is dat van de kwantificering. Het uitdrukken van een gevonden meetwaarde in een gewichtshoeveelheid geanalyseerde stof is hier immers niet goed mogelijk, daar de stof niet eenduidig is bepaald. Hoe kunnen we deze problemen het hoofd bieden? Om ons onderzoek zo goed mogelijk bij de praktijk te laten aansluiten hebben wij gekozen voor een brongerichte aanpak, waarbij als uitgangsmateriaal het afvalwater van de pulp- en papierfabrieken zelf is gekozen. Het probleem van de specificiteit menen we op te kunnen lossen door gebruik te maken van in de analyse van macromoleculen gebruikte massaspectrometrische technieken als Pyrolyse-Massaspectrometrie (Py-MS) en Pyrolyse-Gaschromatografie/Massaspectrometrie (Py-GC/MS). Het probleem van de kwantificering is principieel onoplosbaar als men de geproduceerde cijfers uit wil drukken als concentraties ligninesulfonzuur of chloorlignine, daar deze laatste zoals hiervoor gesteld niet eenduidig zijn bepaald. Een mogelijke oplossing biedt het uitdrukken van de betrokken stoffen als hoeveelheid en percentage van AOX, AOS en DOC.

Experimenteel

Om de hiervoor aangedragen oplossingen op hun bruikbaarheid te toetsen werd een aantal inleidende experimenten uitgevoerd met afvalwater afkomstig van een pulpfabriek te Mannheim. Als referentiewater werd oppervlaktewater afkomstig uit de Drentsche Aa gebruikt. Dit water bevat relatief veel humuszuren (DOC tot 20 mg/l) maar geen lignineprodukten van antropogene herkomst. De lignines werden geconcentreerd door middel van ultrafiltratie en met een aantal uit de literatuur bekende methodes geanalyseerd. Uit dit onderzoek bleek dat de in de literatuur beschreven, veelal spectroscopische, methoden, waaronder de door Sontheimer *et al* ontwikkelde en toegepaste, te weinig specifiek zijn om een goede analyse op te baseren. Het onderzoek werd voortgezet door de monsters met behulp van ultrafiltratie in een aantal molecuulgewichtsfracties te verdelen en in deze fracties door middel van DOC- en AOX-metingen de verhouding Koolstof/Chloor te bepalen. De resultaten van deze metingen vinden we in tabel I. Uit deze resultaten blijkt dat in alle fracties de C/Cl-verhouding bij het afvalwater afkomstig van de papierfabriek beduidend lager ligt dan bij het water afkomstig van

TABEL I - *DOC- en AOX-resultaten, molaire koolstof/chloor-ratios.*

Monster	DOC (mg/l)	AOX (mg/l)	Koolstof/ Chloor-ratio
Drentsche Aa			
Fractie L[1]	2.89 (41%)	0.0360 (49%)	237
Fractie M	3.72 (53%)	0.0235 (32%)	468
Fractie H	0.38 (6%)	0.0136 (19%)	83
Totaal	6.99 (100%)	0.0731 (100%)	283
Afvalwater PWA Mannheim			
Fractie L	58.9 (48%)	2.3 (23%)	76
Fractie M	29.9 (24%)	4.7 (48%)	19
Fractie H	34.9 (28%)	2.8 (29%)	37
Totaal	123.7 (100%)	9.8 (100%)	37

[1] L laagmoleculair (molecuulgewicht < 1000 Da)
M hoogmoleculair (molecuulgewicht 1000- 10.000 Da)
H hoogmoleculair (molecuulgewicht > 10.000 Da)

Pyrolyse-Massaspectrometrie (Py-MS)

Bij Py-MS wordt een monsterpreparaat bestaande uit macromoleculair materiaal in de ionenbron van een massaspectrometer op een platinadraad gebracht, die resistief wordt verhit. Door deze verhitting vallen de macromoleculen in, voor het macromolecuul karakteristieke, brokstukken uiteen (pyrolyse). De brokstukken worden met Elektron Impact (EI) of Chemische Ionisatie (CI) geïoniseerd en in de massaspectrometer geanalyseerd. Er wordt aldus een massaspectrum verkregen dat bestaat uit de gesuperponeerde massaspectra van de afzonderlijke pyrolysefragmenten. Door milde ionisatiecondities te kiezen wordt getracht fragmentatie zoveel mogelijk te onderdrukken. Deze Py-MS spectra zijn in het algemeen complex, waardoor eenduidige interpratie moeilijk is.

Pyrolyse-Gaschromatografie/ Massaspectrometrie (Py-GC/MS)

Py-GC/MS is een techniek waarbij het macromoleculaire preparaat door middel van een magnetisch veld wordt verhit tot het Curiepunt van de drager waarop het is aangebracht. Doordat het Curiepunt van de desbetreffende drager vastligt, geschiedt deze pyrolyse zeer reproduceerbaar. De pyrolysekop is uitgevoerd als inlaat voor een gaschromatograaf. De pyrolyseprodukten worden door het dragergas meegevoerd en chromatografisch gescheiden. De detectie geschiedt massaspectrometrisch, zodat van ieder pyrolyseprodukt een afzonderlijk massaspectrum wordt verkregen.

TABEL II – *Aromatische pyrolyse-produkten van afvalwater van PWA Mannheim, fractie H.*

Nr.	$M^{+\cdot}$	Verbinding		Structuur
1	92	tolueen		
2	106	ethylbenzeen		
3	106	dimethylbenzeen		
4	94	phenol		
5	108	2-methylphenol		
6	134	isobutylbenzeen		
7	108	4-methylphenol		
8	124	2-methoxyphenol	(guaiacol,G)	G
9	148	pentylbenzeen		
10	122	ethylphenol		
11	122	dimethylphenol		
12	138	4-methylguaiacol		G-C
13	110	1,2-dihydroxybenzeen		
14	120	4-vinylguaiacol		
15	140	2-methoxy-4-hydroxyguaiacol		G-OH
16	124	2-hydroxy-3-methylbenzeen		
17	152	4-ethylguaiacol		G-C-C
18	158	6-chloorguaiacol		G-Cl
20	124	1,2-dihydroxy-4-methylbenzeen		
21	150	4-vinylguaiacol		G-C=C
22	154	2,6-dimethoxyguaiacol	(syringol,S)	S
23	164	4-(prop-2-enyl)guaiacol		G-C-C=C
24	166	4-propylguaiacol		G-C-C-C
25	152	4-formylguaiacol		G-COH
26	172	4-methyl-6-chloorguaiacol		Cl-G-C
27	164	4-(prop-1-enyl)guaiacol (cis)		G-C=C-C
28	156	4-methylsyringol		S-C
29	164	4-(prop-1-enyl)guaiacol (trans)		G-C=C-C
30	166	4-acetylguaiacol		G-CO-C
31	192	dichloorguaiacol		G-$(Cl)_2$
32	184	4-vinyl-6-chloorguaiacol		Cl-G-C=C
33	180	4-(propan-2-on)guaiacol		G-C-CO-C
34	180	4-propanalguaiacol		G-C-C-COH
35	194	4-(propane-1,2-dion)guaiacol		G-CO-CO-C
36	200	4-(chloorpropyl)guaiacol (tentatief)		G-C-C-C-Cl
37	198	4-(prop-2-enyl)-6-chloorguaiacol		Cl-G-C-C=C
38	182	4-methylcarboxyguaiacol		G-C-COOH
39	214	4-(propan-2-on-)-6-chloorguaiacol		Cl-G-C-CO-C
40	226	3,5,6-trichloorguaiacol		G-$(Cl)_3$
41	218	4-vinyl-3,5,6-trichloorguaiacol		$(Cl)_3$-G-C=C

TABEL III – *Algemene parameters van afvalwater van PWA Aschaffenburg (A), PWA Mannheim (B), Holtzmann (C), Cellulose de Strassbourg (D) en Cellulose Attisholz (E).*

Monsters	A	B	C	D	E	Gemid.	Rijn
pH	6.0	6.0	7.2	2.4	7.1	5.7	7.7
Con (μS/cm)	1250	1780	1530	> 3000	1800	1870	800
Na^{+1}	46	205	185	187	140	153	79
SO_4^{2-}	239	390	211	375	n.b.[2]	304	64
Cl^-	50	262	237	559	n.b.	277	150
POC	34	30	36	142	3	49	40
DOC	425	148	73	563	301	302	3.4
AOX	0.045	3.24	6.32	61.0	25.0	19.1	0.027
C/Cl-ratio	27900	135	34.3	35.5	35.7	46.8	372
$DOC_{rec.}$[3] (%)	7	9	17	12	19	13	–
AOX_{rec} (%)	20	22	19	17	16	19	–
AOX-lozing[4]	–	190	90	1,340	460[5]	2,100[6]	2,400[7]

[1] Alle eenheden in mg/l tenzij anders aangegeven
[2] n.b. niet bepaald
[3] DOC_{rec} DOC-recovery
[4] Jaarlijkse lozingen van AOX in tonnen, berekend met toegestane afvalwater-debieten
[5] Geschatte afvalwater-debiet 50.000 m^3/dag
[6] Som van vier waarden
[7] RIWA Jaarverslag 1987/1988, p. 56.

de Drentsche Aa. Dit geeft een hoger chloorgehalte voor het afvalwater aan. Tevens werden de fracties onderzocht met behulp van pyrolyse-GC/MS. Bij dit onderzoek werden diverse voor lignine kenmerkende structuurelementen aangetoond. Tevens werden van chloorlignine afkomstige chloorguaiacolen aangetoond. In tabel II wordt een opsomming van een aantal van deze structuurelementen gegeven. Deze eerste resultaten wekten de verwachting dat het in principe mogelijk moet zijn om een op een pyrolyse-GC/MS techniek gebaseerde analyse voor chloorlignines te ontwikkelen. Daarom werd besloten het onderzoek in deze richting voort te zetten met een uitgebreid onderzoek van het afvalwater van een vijftal pulpfabrieken in het Rijnstroomgebied.

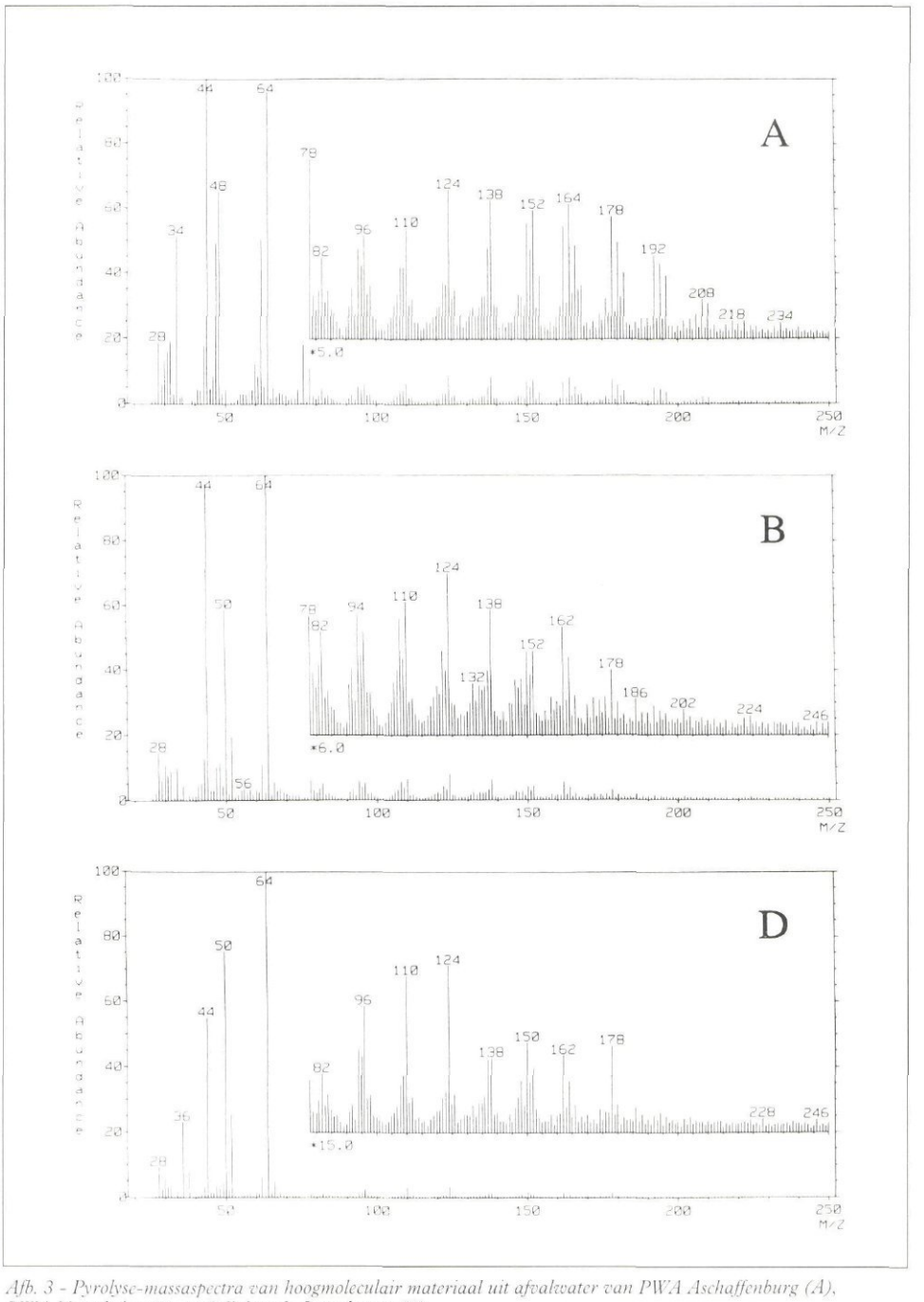
Hiertoe werden in januari 1989 bij de volgende pulpfabrieken monsters genomen: PWA Aschaffenburg (BRD), PWA Mannheim (BRD), Holtzmann (Karlsruhe, BRD) en Cellulose de Strassbourg (Frankrijk). Een monster van Cellulose Attisholz AG (Luterbach, Zwitserland) werd verkregen via een medewerker van de ETH in Zürich. Van deze monsters werd een aantal algemene parameters zoals pH, geleidbaarheid, DOC en AOX bepaald (tabel III). De isolatie van het macromoleculaire materiaal geschiedde met een spiraalgewonden ultrafiltratiemembraan gevolgd door een verdere concentrering in een 400 ml stop-flow ultrafiltratiecel. Omdat anorganische zouten storen bij de gebruikte pyrolysetechnieken, werden een aantal wasstappen ingelast om deze te verwijderen. 5 ml van het retentaat werd gevriesgedroogd, gewogen en heropgelost in water tot een concentratie van 4 mg/ml. Deze oplossing werd onderzocht met Pyrolyse-Massaspectrometrie (PY-MS) en met Pyrolyse-Gaschromatografie/Massaspectrometrie (Py-GC/MS). Een ander deel van de monsters werd onderzocht op het voorkomen van laagmoleculaire verbindingen met behulp van de closed loop stripping techniek volgens Grob en met isolatie op XAD4-hars, gevolgd door GC-MS-analyse.

Resultaten en discussie

Uit de metingen van onder andere DOC en AOX, die zijn weergegeven in tabel III en uit de metingen van de RIWA valt te berekenen dat de gemiddelde DOC van de onderzochte effluenten circa 90 maal zo hoog is als die van de Rijn en het gemiddelde AOX-gehalte circa 700 maal hoger. Het relatieve chloorgehalte van de DOC is voor deze effluenten dus ongeveer 8 maal hoger dan dan van de Rijn. De tot nu toe hoogst gerapporteerde AOX-waarde voor pulpfabriek-effluenten van 21 mg/l werd in deze studie overtroffen doordat in het effluent van Cellulose de Strassbourg een waarde van 68 mg/l werd gemeten. De lage AOX-waarde die in het effluent van de PWA Aschaffenburg werd gemeten werd waarschijnlijk veroorzaakt door het feit dat het bleekproces mogelijk niet operationeel was ten tijde van de monstername.

Een berekening gebaseerd op de in de

lozingsvergunningen toegestane effluentvolumina en de gemeten AOX-gehalten leert dat jaarlijks ongeveer 2.100 ton AOX door de onderzochte bedrijven wordt geloosd. Dit stemt qua orde grootte redelijk overeen met de waarde van 2.400 ton die uit RIWA-metingen in 1987 te Lobith werd berekend. Vergelijking van deze waarden laat zien dat het overgrote deel van de AOX in de Rijn door de pulpindustrie wordt veroorzaakt. Een soortgelijke berekening voor de DOC toont aan dat deze parameter met ongeveer 10% door de pulpindustrie wordt verhoogd.
In afb. 3 worden de Py-MS-spectra van een aantal fracties met hoog molecuulgewicht gegeven. Opvallend in deze spectra is het voorkomen van intense zwavel- of chloorhoudende pyrolyseprodukten zoals m/z 34 (H_2S), 48 (CH_3SH), 62 ($CH_3S\ CH_3$), 64 (SO_2), 76 (CS_2), 50 (CH_3Cl) en 36 (HCl) en minder intensieve pyrolyseprodukten, die als echte 'ligninemarkers' worden beschouwd. Dit kan worden verklaard uit de hoge sulfonerings- en oxidatiegraad van de ligninederivaten en de hoge graad van condensatie van het residuele lignine, waardoor het alifatische/functionele groep gedeelte in het macromolecuul bepalend is voor het pyrolyse-gedrag.
In het algemeen werden de voor naaldhout kenmerkende pyrolyseprodukten zoals guaiacyl derivaten aangetroffen.
In het monster afkomstig van PWA Aschaffenburg werden ook de voor hardhout kenmerkende syringylderivaten gevonden. De base peak in de meeste spectra wordt gevormd door SO_2 (m/z 64). Vergelijking met de spectra afkomstig van de als referentie gebruikte stoffen Ligninesulfonzuur (LS) en Polystyreensulfonaat (PSS) toont aan dat dit pyrolyseprodukt afkomstig is van de sulfonzuurgroep. In het effluent afkomstig van de fabriek te Attisholz werd in het spectrum geen SO_2 gevonden; dit ondanks het feit dat ook hier het sulfietproces wordt toegepast. Een mogelijke verklaring hiervoor is te vinden in het biologische zuiveringsproces dat hier wordt toegepast. Anaërobe microbiologische reductie van de sulfaationen tot sulfide is een bekend proces. Om de specificiteit van de SO_2- eliminatie uit ligninesulfonzuren te onderzoeken werd het gedrag van een aantal gesulfoneerde detergenten en anorganische zwavelverbindingen met Py-MS en Py-GC/MS onderzocht. Uit dit onderzoek bleek, dat mits de anorganische zouten door ultrafiltratie worden verwijderd, Py-GC/MS specifiek was voor de in het afvalwater aanwezige ligninesulfonzuren. Uit metingen bleek verder dat het sulfonaatgehalte van LS circa 30 maal zo hoog was als dat van



Afb. 3 - Pyrolyse-massaspectra van hoogmoleculair materiaal uit afvalwater van PWA Aschaffenburg (A), PWA Mannheim (B) en Cellulose de Strassbourg (D).

XAD-isolatie en de Grob CLSA techniek

XAD is een macroporeuze kunsthars, die de eigenschap bezit organische stoffen in haar poriën vast te houden. De hars wordt voor analytische doeleinden gebruikt door een met dit materiaal gevulde kolom met een watermonster te doorstromen en de aldus geïsoleerde organische stoffen later met een klein volume organisch oplosmiddel te desorberen. Het op deze wijze verkregen monsterpreparaat kan nu verder onderzocht worden met behulp van chromatografische en spectrometrische technieken. Bij het beschreven onderzoek werd GC-MS gebruikt.

CLSA (closed loop stripping analyses) is een zogenaamde dynamische headspace techniek waarbij het in een gesloten lus opgenomen monstervat door middel van een balgpompje met stikstof doorborreld wordt. De met de gasstroom meegevoerde vluchtige organische componenten worden aan een elders in de lus opgenomen actief koolfiltertje geadsorbeerd en later met een klein volume zwavelkoolstof gedesorbeerd. Ook hier wordt het geconcentreerde monsterpreparaat met behulp van GC-MS verder geanalyseerd.

terrestisch humuszuur. Het SO_2-pyrolyse-produkt lijkt dus goed bruikbaar om specifiek ligninesulfonzuren in met afvalwater van pulpfabrieken belast rivierwater te bepalen. Het op deze wijze, op de DOC betrokken, bepaalde ligninesulfonzuurgehalte van Rijnwater blijkt negenmaal hoger dan dat van terrestisch humuszuur. In aanvullende experimenten van met niet door pulpfabrieken belast rivierwater zal nog worden nagegaan of de voorgestelde analyseprocedure inderdaad specifiek genoeg is. Om een kwantitatieve uitspraak over het ligninesulfonaatgehalte te kunnen doen is nog verder onderzoek nodig. Getracht zal worden kwantificering door standaardadditie met Natriumpolystyreensulphonaat (NaPSS) te bereiken.
Een ander fragment dat veelvuldig in de spectra werd aangetroffen was Chloormethaan (CH_3Cl). Uit energetische beschouwing lijkt aannemelijk dat dit chloormethaan voornamelijk afkomstig is van de alifatische zijketens van chloorlignines. Verder bewijs voor deze hypothese lijkt gevonden te worden in het verschil dat geconstateerd werd in de spectra van de effluenten van Cellulose Attisholz en Holtzman. In de eerste werden voornamelijk chloorguaiacolen en geen chloormethaan aangetroffen, terwijl dit bij de tweede omgekeerd was. Dit suggereert dat bij Cellulose Attisholz de lignine voornamelijk aromatisch, en die bij Holtzman voornamelijk alifatisch van karakter was. Om deze stelling te bewijzen is echter nog verder onderzoek noodzakelijk. Chloride blijkt bij Py-MS, in tegenstelling tot Py-GC/MS niet te storen. Aangezien het nog niet geheel duidelijk is of chloormethaan ook uit andere in het oppervlaktewater aanwezige macromoleculen kan worden gevormd, is het niet zeker of dit pyrolyseprodukt voor de analyse van chloorlignines kan worden gebruikt.
In tabel IV wordt een opsomming gegeven van een aantal typische chloorhoudende pyrolysefragmenten zoals die bij Py-GC/MS van de effluenten werden verkregen. Opvallend is het voorkomen van chloorguaiacolderivaten. In de meeste gevallen was het chloor gebonden aan de aromatische ring, in enkele gevallen echter aan de alifatische zijketen. Monochloorguaiacol kwam het meest frequent voor. Dit duidt erop dat de chlorering, onder de meest toegepaste blekingscondities, hier stopt. In het effluent van Cellulose de Strassbourg werden evenwel ook di- en trichloorguaiacolen gevonden. Dit duidt erop dat in deze fabriek, zoals ook uit de AOX (tabel III) blijkt, waarschijnlijk een meer chloorrijk blekingsproces wordt toegepast. De intensiteit van de chloor-

TABEL IV – *Curie-punt Py-GC/MS chloorhoudende pyrolyse-produkten van hoogmoleculair materiaal (MW> 1000) in afvalwater van PWA Aschaffenburg (A), PWA Mannheim (B), Holtzman (C), Cellulose de Strassbourg (D) en Cellulose Attisholz AG (E).*

Nr.	$M^{+\cdot}$	BP	Verbinding	Int.[1]	Monsters
1	50	50	chloormethaan	++	ABCDE
2	158	143	monochloorguaiacol-isomeer[2]	o	D
3	158	143	monochloorguaiacol-isomeer	o	BD
4	158	143	monochloorguaiacol-isomeer	o	BDE
5	158	143	monochloorguaiacol-isomeer	o/+	BDE
6	172	172	chloor-4-methylguaiacol	o	E
7	172	172	chloor-1,2-dimethoxybenzeen	o	D
8	172	172	chloor-4-methylguaiacol	o	B
9	144	144	chloor-1,2-dihydroxybenzeen	o	D
10	186	171	chloor-4-ethylguaiacol	o	E
11	192	192	dichloorguaiacol-isomeer	o	DE
12	184	184	chloor-4-vinylguaiacol-isomeer	o	BE
13	184	184	chloor-4-vinylguaiacol-isomeer	o	B
14	222	221	tetrachloor-verbinding	o	D
15	226	211	trichloorguaiacol-isomeer	o	D
16	226	211	trichloorguaiacol-isomeer	o	D
17	200	137	4-(chloor-2-ethanon)guaiacol	+	D
18	198	174	chloor-4-propenylguaiacol	o	E
19	214	171	chloor-4-(2-propanon)guaiacol	o	D
20	226	211	trichloorguaiacol-isomeer	o	D

[1] Int. ++ 10-100% maximum TIC-intensiteit, + 1-10%, o < 1%
[2] Guaiacol is de triviale naam voor 2-methoxyphenol

TABEL V – *Laagmoleculaire verbindingen geïdentificeerd met GC/MS in afvalwater van PWA Aschaffenburg (A), PWA Mannheim (B), Holtzman (C) en Cellulose de Strassbourg (D)[1]. Aromatische verbindingen zijn gevormd door chemische degradatie van lignines.*

Nr.	$M^{+\cdot}$	Verbinding	Int.[2]	XAD	Purge
1	78	benzeen	++		A
2	88	pentanol	+		B
3	92	tolueen	++	ABCD	ABD
4	96	dimethylfuran	+	D	
5	96	2-furancarboxaldehyde	++		D
6	96	dimethyldisulfide	+	A	
7	98	2-methanolfuran	++	D	
8	100	hexanal	+		D
9	109	2-acetylpyrool	+	A	
10	110	5-methyl-2-furancarboxaldehyde	+		D
11	118	trichloormethaan	++	BD	
12	120	C_3-benzeen	+	A	
13	124	guaiacol (2-methoxyphenol)	+	ABD	
14	130	2-acetylfuran	+	AD	
15	134	C_4-benzeen	+		A
16	136	4-propylphenol	++	AB	
17	142	C_{10}-alkaan	+		D
18	146	dichloorbenzeen	++		D
19	150	4-vinylguaiacol	+	D	
20	150	bicyclo[3.3.1]hept-3-en-2-on,4,6,6-trimethyl	++	ABD	
21	152	bicyclo[2.2.1]heptan-2-on,1,7,7-trimethyl[3]	++	AB	ABD
22	152	bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1,7,7-trimethyl	++	D	
23	152	bicyclo[2.2.1]heptan-2-on,1,3,3-trimethyl	++	D	ABD
24	152	bicyclo[3.1.1]heptan-3-on,2,6,6-trimethyl	++		A
25	152	4-ethylguaiacol	+	D	
26	152	4-aldehydguaiacol	++	D	
27	154	syringol (2,6-dimethoxyphenol)	++	A	
28	154	bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1,7,7-trimethyl[4]	++	AD	ABD
29	156	C_{11}-alkaan	+		AC
30	160	1,1,1-trichloor-2-propanon	+	D	
31	164	4-propenylguaiacol	++	ABD	
32	166	4-ethanolguaiacol	++	A	
33	166	4-acetylguaiacol	+	D	
34	170	C_{12}-alkaan	+		D
35	180	4-(2-propanon)guaiacol	++	BD	
36	182	4-(ethaancarbonzuur)guaiacol	++	AD	
37	184	C_{13}-alkaan	+		D
38	192	dichloorguaiacol (3 isomeren)	+	D	
39	194	1,1,3,3-tetrachloor-2-propanon	+	D	
40	196	trichloorphenol	++	D	
41	198	C_{14}-alkaan	+		BD
42	210	4-(2-propanon)syringol	++	A	
43	212	C_{15}-alkaan	+		AB
44	224	4-(propaandion)syringol	+	A	
45	226	C_{16}-alkaan	+		B
46	228	C_{14}-vetzuur	+		B
47	240	C_{17}-alkaan	+		AB
48	254	C_{18}-alkaan	+		AB
49	262	tetrachloorguaiacol	+	D	

[1] Afvalwater van Cellulose Attisholz niet gemeten
[2] Int. ++ 10-100% maximum TIC-intensiteit, + 1-10%
[3] Kamfer
[4] Borneol

guaiacol isomeren varieert van 1 tot 15% ten opzichte van guaiacol. Uit deze cijfers valt op te maken, dat de effluenten zowel afvalwater van de pulp- als de bleekstappen uit het proces bevatten. Deze chloorguaiacolen zijn zeer specifiek voor chloorlignines en zullen in een toekomstige analysemethode als 'markers' voor een kwantitative methode worden aangewend.
In de effluenten van PWA Mannheim en Holtzman werden acetonitril, pyrrolen en pyridine als pyrolyseprodukten gevonden. Voor het voorkomen van deze stikstofverbindingen is nog geen verklaring te vinden.
Verder werden veel fenol- en dihydroxybenzeenderivaten onder de pyrolyseprodukten gevonden. Dit duidt op oxydatieve demethylering en demethoxylering tijdens het pulp- en bleekproces. In de als referentie gebruikte LS werden deze oxydatieve afbraakprodukten echter niet gevonden. Dit impliceert dat bij de produktie van dit LS mildere procescondities zijn gebruikt dan bij de in de onderzochte effluenten voorkomende lignines. Ook is het mogelijk dat deze substructuren tijdens het bleekproces worden gevormd.
In tabel V wordt een opsomming gegeven van de laagmoleculaire fractie van de effluenten, die met XAD en Grob isolatie en GC/MS werden bepaald. In alle monsters werd chloroform aangetoond. Tevens werden tri- en tetrachlooraceton aangetoond. Deze verbindingen zijn afkomstig van de alifatische zijketens in de lignine. Aangezien deze verbindingen ervan verdacht worden mutageen te zijn, verdienen ze bijzondere aandacht.
In het effluent van Cellulose de Strassbourg werden ook nog aanzienlijke hoeveelheden dichloorbenzeen en trichloorfenol gevonden, daarnaast werden ook nog kleine hoeveelheden di- en tetrachloorguaiacol gevonden. Verder werden in een aantal monsters intense 4-propylguaiacol, 4-propenylguaiacol en 4-(2-propanon)guaiacol pieken gevonden. Deze laatste verbindingen worden tijdens het pulpproces gevormd door afsplitsing uit het phenylpropaanpolymeer. Tevens werden, door degradatie van cellulose en hemicellulose gevormde, furaan-derivaten aangetoond. Als laatste worden hier de relatief grote hoeveelheden terpenen, waaronder kamfer en borneol, genoemd. Deze werden in alle onderzochte monsters aangetroffen en zijn verantwoordelijk voor de typisch houtachtige, muffe geur van de effluenten.

Conclusie
Het onderzoek van de beschreven effluenten heeft waardevolle gegevens opgeleverd voor de karakterisering van lignine-afbraakprodukten in oppervlakte- en drinkwater. Het nut van pyrolyse en massaspectrometrie als analysemethode werd hierbij aangetoond. In de onderzochte effluenten werden een aantal overeenkomsten, maar ook opmerkelijke verschillen in het macromoleculaire materiaal gevonden. Deze verschillen kunnen waarschijnlijk worden verklaard met procesgegevens van de desbetreffende fabrieken. Verder werd aangetoond dat de bemonsterde fabrieken verantwoordelijk zijn voor een substantieel deel van de AOX in de Rijn en daarvan afgeleide wateren. Al met al bieden de resultaten van dit onderzoek voldoende aanknopingspunten om het streven naar een min of meer kwantitatieve karakterisering van lignine-afbraakprodukten in water met optimisme tegemoet te zien.

• • •

Milieuraad zet vraagtekens bij meerjarenplan gewasbescherming

De plannen van de regering om het gebruik van bestrijdingsmiddelen in land- en tuinbouw terug te dringen zijn niet toereikend. Het Meerjarenplan Gewasbescherming laat teveel onzekerheden bestaan. Er zijn verdergaande regels nodig. Dat staat in een ontwerp-advies dat de Centrale Raad voor de Milieuhygiëne op 9 oktober jl. besprak.
Afgelopen zomer heeft de regering het Meerjarenplan Gewasbescherming gepubliceerd. Hierin wordt het beleid omschreven om het gebruik van bestrijdingsmiddelen te verminderen. Dat is nodig omdat het milieu te zwaar wordt belast en de landbouw te afhankelijk van het gebruik van bestrijdingsmiddelen is geworden.
De Centrale Raad voor de Milieuhygiëne besprak in zijn vergadering van 9 oktober jl. het ontwerp-advies over dit plan.
In zijn advies spreekt de raad zijn zorg uit of het plan wel voldoende is om de milieudoelen van het NMP op het gebied van bestrijdingsmiddelen te bereiken. Deze zijn het voorkomen van onaanvaardbare risico's en het bereiken van een duurzame ontwikkeling. Noch in het NMP, noch in het Meerjarenplan Gewasbescherming is duidelijk gemaakt of de gekozen taakstelling toereikend is.
De raad vindt het noodzakelijk dat het einddoel qua verbruik en emissie van bestrijdingsmiddelen scherper in beeld wordt gebracht, en wel in het NMP-2.
De raad waardeert de inspanningen om te komen tot een breed draagvlak voor de noodzakelijke ombuigingen, maar vreest dat daarbij toch te veel gelet is op de haalbaarheid van het plan. Hij vraagt zich onder meer af of de operationalisering van de milieucriteria niet te veel ruimte laat voor verdergaande verontreiniging, of de beoogde reductiepercentages niet lager kunnen worden gesteld, en of de stofgerichte aanpak wel ingrijpend genoeg is. Bovendien stelt hij de vraag waarom er niet veel meer gebruik wordt gemaakt van financiële en economische instrumenten. De samenhang tussen het reductiegerichte beleid en het stofgerichte beleid is in het plan onvoldoende aangegeven. Beide sporen zouden elkaar wel eens ernstig negatief kunnen beïnvloeden.
Spanning constateert de raad ook tussen het uitgangspunt dat voldoende middelen beschikbaar dienen te blijven en de aankondiging dat gevaarlijke middelen zullen worden gesaneerd. Vele middelen voldoen immers niet aan de milieucriteria. De raad pleit niet alleen voor verdergaande regelgeving, maar ook voor het inzetten van stimulerende financiële en economische instrumenten zoals heffingen.

Certificaten NVCA-gekwalificeerde verwerker uitgereikt

Aan vijftien leden van de sectie-inzameling klein chemisch afval van de Nederlandse vereniging van Verwerkers van Chemische Afvalstoffen (NVCA) reikte de heer dr. R. W. Welschen, gedeputeerde van de provincie Noord-Brabant, het certificaat NVCA-gekwalificeerde verwerker uit.
Dit gebeurde tijdens een speciale bijeenkomst in Kasteel Maurick in Vught op 2 oktober 1991.
De NVCA heeft als eerste branche-organisatie haar leden verplicht vóór 1 januari 1993 een milieu- en kwaliteitszorgsysteem (MKZS) in te voeren en zich te onderwerpen aan een controle op de uitvoering en naleving van het systeem door een commissie van onafhankelijke deskundigen. Als het oordeel van de commissie over een bedrijf positief is, krijgt dit bedrijf het predikaat NVCA-gekwalificeerde verwerker.
Met de invoering van een verplicht MKZS voor alle leden van de NVCA en de controle door een onafhankelijke beoordelingscommissie is de basis gelegd voor verbetering van de kwaliteit van het verwijderen/verwerken van chemisch afval.