



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA



RIZA

In dit werkdocument wordt de visie van de auteur(s) weergegeven, niet die van het Ministerie van Verkeer en Waterstaat.

The views expressed in this document are the authors or authors' own, not those of the Department of Transport, Public Works and Watermanagement.

**VERBRUIK EN MILIEUBEZWAARLIJKHEID
VAN POLY-ELEKTROLIETEN IN RWZI'S
EN BIJ BEHANDELING VAN
BAGGERSPECIE.**

Inventarisatie naar de stand van zaken.

ing. G.B.J. Rijs
ing. J. Hartnack
drs. R.P.M. Berbee

RIZA-werkdocument: 99.114x
Lelystad, september 1999

INHOUD

	pagina
SAMENVATTING	
SUMMARY	
1 PROBLEEMVERKENNING	1
2 EIGENSCHAPPEN VAN POLY-ELEKTROLIETEN	3
2.1 Fysisch-chemische eigenschappen van PE	3
2.2 Milieu-effecten PE	4
2.3 Analysemethoden voor PE	5
3 GEBRUIK VAN POLY-ELEKTROLIETEN BIJ BEHANDELING VAN BAGGERSPECIE	7
3.1 Inleiding	7
3.2 Gebruik van PE bij baggerspeciebehandeling in de praktijk	7
3.3 Keuze PE's, WVO-vergunningenpraktijk en jaarlijks verbruik	8
4 GEBRUIK VAN POLY-ELEKTROLIETEN IN RWZI'S	11
4.1 Inleiding	11
4.2 Gebruik van PE bij rwzi's	11
4.3 Samenstelling van PE bij rwzi's	12
4.4 Ecotoxicologische eigenschappen van PE bij rwzi's	13
4.5 Risico-analyse over gebruik van PE in rwzi's	15
4.5.1 Kationische PE	15
4.5.2 Bijproducten Acrylamide en Hydroxypropionitril	16
5 AANBEVELINGEN VOOR VERVOLGFASEN	19
6 REFERENTIES	21

SAMENVATTING

Poly-elektrolieten (PE) zijn stoffen die op grote schaal worden gebruikt in de ontwatering van zuiveringsslib, in de voor- en nabezinkstanks van rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's), bij de verwerking en storten van baggerspecie in depots en een groot aantal andere toepassingen in de afvalwaterbehandeling. Hierdoor zijn ze van essentieel belang in het waterkwaliteitsbeheer in Nederland. Het niet meer gebruiken van PE in rwzi's en bij de behandeling van baggerspecie kan verstrekende gevolgen hebben voor de effluentkwaliteit van het te lozen afvalwater. Het zwevende stof met de hieraan geadsorbeerde verontreinigingen zal slechter gaan bezinken. Dit kan leiden tot sterker verontreinigde waterbodems. Ook zullen de kosten in het waterkwaliteitsbeheer drastisch gaan stijgen doordat bij geen PE-dosering het ontwateren van zuiveringsslib of de verdere verwerking van baggerspecie minder efficiënt zal verlopen.

De verscheidenheid van de in Nederland toegepaste PE's is groot; niet alleen in ketenlengte, de diverse zijketens en aangebrachte lading, maar daardoor ook in potentiële milieubezwaarlijkheid. Met name de veel toegepaste positief geladen kat-ionische PE's zijn doorgaans toxisch. Vanwege de grote ketenlengte van PE is het te verwachten dat deze toxiciteit niet wordt veroorzaakt door mechanismen in de cel, maar door processen aan de buitenkant van het organisme (zoals kieuwen van vissen). Juist deze kat-ionische PE's worden veelal toegepast voor de verlaging van het zwevend stof-gehalte in afvalwater en bij de slibontwatering ter verhoging van het einddrogestofgehalte, dat plaats vindt in rwzi's en bij de behandeling van baggerspecie. De indruk bestaat dat de gebruikers van PE slechts in beperkte mate op de hoogte zijn van de potentiële milieubezwaarlijkheid van deze kat-ionische PE voor waterorganismen. In eerste instantie gaat de aandacht uit naar de effectiviteit (hoog einddrogestofgehalte, laag zwevend stof gehalte) en efficiëntie (lage kosten). Bij min of meer gelijke geschiktheid van PE wordt bij de keuze in zeer beperkte mate rekening gehouden met milieu-eigenschappen van het PE.

In deze rapportage is op basis van openbare literatuur en 'in het veld' beschikbare gegevens over gebruik bij rwzi's en bij baggerspecieverwerking de stand van zaken geëvalueerd. Hierbij is ook gekeken naar ecotoxicologische gegevens van de kat-ionische PE's.

Uit de uitgevoerde risico-evaluaties blijkt dat er onduidelijkheid bestaat over de mogelijke risico's van PE voor waterorganismen in oppervlaktewater. Redenen die hieraan ten grondslag liggen zijn de mogelijke ontgiftende werking ten gevolge van de aanwezigheid van organische stof (humuszuren) in effluenten van rwzi's of het ontvangende oppervlaktewater. Ook zijn de PE-concentraties in water en slib niet vast te stellen door het ontbreken van een analysemethode.

Het rapport wordt afgesloten met enkele aanbevelingen voor vervolgactiviteiten voor zowel de korte als de lange termijn.

Voor de korte termijn kan gedacht worden aan het inzichtelijk maken van de problematiek van de kat-ionische PE's, het creëren van een draagvlak voor aandacht voor PE's en aan het verder optimaliseren van het PE-gebruik.

Voor de lange termijn valt te denken aan het initiëren van fundamenteel onderzoek naar minder milieubezwarende alternatieven en het ontwikkelen van een analysemethode voor het bepalen van PE-concentraties in water/slib.

SUMMARY

Polyelectrolytes (PE) are widely used during the dewatering of sewage sludge, in settling basins of industrial and municipal waste water treatment plants, and during the processing and dumping of polluted sediments.

No longer applying these substances will lead to enhanced suspended solid concentrations in the effluents, higher costs for treatment of sewage sludge and the processing of polluted sediments. These examples illustrate the great importance of these substances for the water management in the Netherlands.

A large variety of PE is available. They can differ with respect to the chain length, side chains on the polymer, the charge on the molecules, their efficiency and the environmental properties. Especially the most frequently applied cationic polymers are toxic. Due to their high molecular weight toxic effects are not expected inside cells of aquatic organisms but much more on the outside of organism (for instance the gills of fish).

The impression exists that the user is often not aware of the potential toxic effects of cationic polyelectrolytes. Mostly attention is being paid to the effectiveness of the PE and the costs. In case of comparable technical properties the environmental properties may play a role in the final choice of a PE.

This report gives an overview of the public available literature and specific technical information on the use of PE in sewage treatment and sediment processing.

Risk assessments show that uncertainty exists on the effects of PE on water organisms. Reasons are the potential detoxification by organic substances present in the surface water (humic acids) and the lack on knowledge on actual measured concentration of PE in the surface water. A suited analytical procedure for PE is not available.

For the short term it is recommended that more attention is being paid to the PE by users and water boards. An improved optimisation of the application is desired as well. In general numerous question still remain on the proposed detoxification of PE in (surface)-water by organic substances, the reversibility of this binding and the biodegradability on the long term.

For the future more fundamental research is desired to less toxic alternatives and the development of an analytical procedure for determining concentrations of PE in water and sludge.

1 PROBLEEMVERKENNING

Poly-elektrolieten (PE) zijn stoffen die op grote schaal worden gebruikt in de afvalwaterbehandeling, de slibontwatering, de drinkwaterproductie en bij de baggerspecieverwerking. De verscheidenheid van de in Nederland toegepaste PE's is zeer groot. Verschillen zijn te herleiden in ketenlengte, de zijketens, de aangebrachte lading etc.

Inzicht in het totale verbruik in Nederland, de toepassingsgebieden en de verschillende typen is niet aanwezig. Bij een aantal toepassingen kunnen deze PE's gedeeltelijk met het afvalwater worden afgevoerd naar het oppervlaktewater. Uit de literatuur is bekend dat PE's zeer sterk in milieu-bezwaarlijkheid kunnen verschillen en zeer toxisch kunnen zijn voor aquatische organismen. Met name de positief geladen kat-ionische PE's zijn doorgaans toxischer dan de (negatieve) anionische en (niet-geladen) non-ionische PE's. Om deze reden is vanuit waterkwaliteitsoogpunt bezien met name aandacht gewenst voor de kat-ionische PE's. Deze kat-ionische PE's worden toegepast bij rioolwater-zuiveringsinrichtingen (rwzi's) en bij de behandeling van baggerspecie voor zowel verlaging van het zwevend stof-gehalte in afvalwater als bij de slibontwatering ter verbetering van het drogestof-gehalte. De indruk bestaat dat de betrokken partijen in het waterkwaliteitsbeheer slechts in beperkte mate op de hoogte zijn van de potentiële milieubezwaarlijkheid van de kat-ionische PE voor waterorganismen.

In deze rapportage is op basis van reeds verricht onderzoek en 'in het veld' beschikbare gegevens over gebruik, toxiciteit etc. van de PE's in de toepassingsgebieden rwzi's en baggerspecieverwerking de problematiek geïnventariseerd.

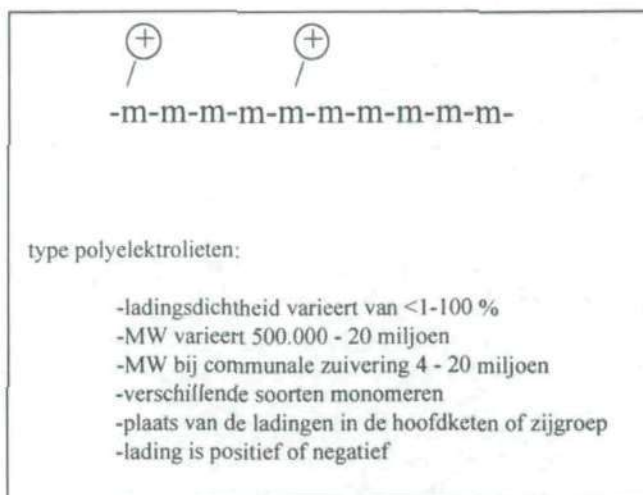
In hoofdstuk 2 is de verzamelde algemene achtergrondinformatie over PE in het kort weergegeven. Ingegaan wordt o.a. op de fysisch-chemische eigenschappen van PE, het werkingsprincipe, de toxiciteit en de biologische afbreekbaarheid. In de hoofdstukken 3 en 4 wordt het verbruik en de milieubezwaarlijkheid van de PE's beschreven bij respectievelijk de behandeling van baggerspecie en rwzi's. Tot slot zullen in hoofdstuk 5 enkele aanbevelingen voor vervolgonderzoek worden gedaan om te komen tot een beter inzicht in de potentiële milieubezwaarlijkheid van PE. Ook volgen er enkele suggesties om het bewustwordingsproces bij de gebruiker te stimuleren met als achterliggende gedachte de milieubelasting ten gevolge van het gebruik van PE bij de behandeling van afvalwater of baggerspecie/zuiveringsslib te beperken.

2 EIGENSCHAPPEN VAN POLY-ELEKTROLIETEN.

2.1 Fysisch-chemische eigenschappen van PE

Chemische structuur

Bij de PE die worden gebruikt bij (afval)waterbehandeling en slibontwatering ligt het zwaartepunt meestal bij de kationische PE (positief geladen). Daarnaast zijn er ook anionogene en nonionogene PE. Het voert te ver om alle mogelijke soorten chemische PE hier te bespreken. De reden is dat PE worden gemaakt door polymerisatieprocessen van één of meerdere soorten monomeren. Ook het molgewicht van de polymeren varieert heel sterk. In figuur 1 is een schets weergegeven van een kationisch polyelectrolyet.



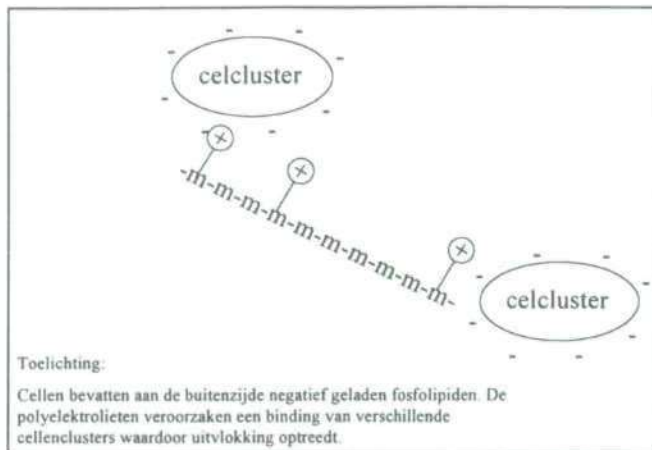
Figuur 1 Basisstructuur van PE
(m is een monomeer eenheid zoals bijvoorbeeld acrylamide)

De positieve lading in de meeste PE ontstaat door de aanwezigheid van een quaternaire ammoniumgroepen in de koolstofketen of in de zijketen. Dergelijke PE zijn ongevoelig voor pH verschillen. Daarnaast zijn er ook PE die hun positieve lading te danken hebben aan protonering van een aminegroep. Deze PE's zijn wel gevoelig voor pH verandering.

Anionogene PE hebben hun negatieve lading meestal te danken aan carboxylaatgroepen aan de koolstofketen.

Werkingsprincipe van de PE

De PE worden toegevoegd aan het te behandelen water of het slib. De kationische PE veroorzaken daarbij een binding van de enigszins negatief geladen slibdeeltjes, waardoor de verschillende deeltjes min of meer aan elkaar kleven. De negatieve lading in deze slibdeeltjes wordt veroorzaakt door fosfolipiden in de wanden van de cellen, waaruit deze slibdeeltjes bestaan. Ook kunnen celclusters neutraal worden waardoor de afstoting tussen clusters onderling wegvalt, en vervolgens aantrekking optreedt. Uiteindelijk kunnen door verschillende mechanismen de verschillende clusters van cellen zo groot worden dat gesproken kan worden van uitvlokkings.



Figuur 2 Voorbeeld van het werkingsprincipe van PE

In bovenstaande figuur is het werkingsprincipe van kationische PE geschetst. Hierbij moet natuurlijk worden bedacht dat dit een zeer sterke vereenvoudiging is van de realiteit. Normaliter zitten er om de celclusters geen echte negatieve ladingen maar zijn er ook positief geladen ionen natrium- en kaliumionen aanwezig. De PE vervangen dan de aanwezige metaalionen om de clusters. Een meer uitgebreide beschrijving van de verschillende ingewikkelde mechanismen die spelen bij vlokkingprocessen is te vinden in Kirk Othmer [1].

Wanneer PE in overmaat worden gedoseerd kunnen alle negatieve ladingen om de clusters worden geneutraliseerd. Daardoor zullen er uiteindelijk zelfs positief geladen clusters kunnen ontstaan die een voorkeur hebben voor de waterfase en slecht uitvlokken. Een (extra) PE-toevoeging werkt dan duidelijk averechts.

Bij het gebruik van flocculanten spelen de kationogene polymeren meestal een belangrijkere rol dan de anionogene polymeren. Deze laatste groep worden bijvoorbeeld gebruikt bij vlokkingstoepassingen onder basische omstandigheden. Er zijn verder ook neutrale polymeren. Deze kunnen worden gebruikt voor het helder maken van troebele zure waterige mengsels [2].

In de praktijk gebruikte formuleringen van PE

In de waterbehandeling is er sprake van twee typen PE, de tot poedervorm gedroogde PE en de PE die verkocht worden als dispersie in olie. Bij toepassing worden de PE (olie of droge stof) opgelost in de waterfase. Ze gedragen zich daarbij als echt opgeloste polymeren [3]. Daarmee onderscheiden ze zich duidelijk van de polymeerdispersies. Dat zijn veel meer bolletjes van polymeren die als fijne dispersie in het water zweven. Deze vinden toepassing in bijvoorbeeld watergedragen verf en in de textielindustrie.

2.2 Milieu-effecten PE

Toxiciteit

PE kunnen een toxische werking hebben. De kationische blijken over het algemeen toxischer te zijn dan de anionogene en niet-ionogene PE. Deze toxische werking van de kationische PE kent een parallel met hun werking als flocculant. Door hun positieve lading kunnen PE zich waarschijnlijk binden aan de enigszins negatief geladen buitenzijde van cellen (eveneens het effect van aanwezige fosfolipiden). Daardoor kan verstoring optreden van het in- en uitgaande stoftransport door celwanden. Adsorptie van de positief geladen PE aan de 'negatief' geladen cellen van de kieuwen van vissen leidt tot verslechtering van het zuurstoftransport [4]. Normaliter zijn stoffen met een molgewicht >1000 niet in staat te penetreren in cellen van organismen. PE hebben een molgewicht dat ver daarboven ligt. Het is daarom niet aannemelijk dat de toxische werking van PE wordt veroorzaakt door mechanismen in de cel, maar veel eerder aan de buitenzijde van de celstructuren.

Negatief geladen of nonionogene polymeren zullen waarschijnlijk een zekere afstoting geven met de negatief geladen celmembranen van waterorganismen. Uit bedrijfsinformatie van de producenten van

polymeerdispersies blijkt overigens dat indien quaternaire ammonium verbindingen in de polymeerdispersie voorkomen, de toxiciteit voor vissen en bacteriën direct toeneemt [7].

De toxiciteit van de kationische polymeren laat een gevarieerd beeld zien. De LC_{50} ligt in de range van 0.06-7500 mg/l [5]. Ook wordt wel eens een smallere bandbreedte ($LC_{50} < 0.1 - 5$ mg/l) aangegeven [4]. De meeste toxiciteitsmetingen zijn uitgevoerd met daphnia's en vissen [5,6].

Ladingsdichtheid blijkt ook van invloed op de toxiciteit van kationische PE. Bij een toename van de ladingsdichtheid op het PE neemt de toxiciteit voor vis toe [7]. Naast de kationische PE op basis van quaternaire ammonium structuren zijn er ook de zogenaamde Mannich type PE. Mannich type PE blijken wat minder toxisch te zijn dan PE met quaternaire ammoniumverbindingen [7]. Wellicht hangt dit samen met de pH-afhankelijke werking van dit soort PE.

Effect van humuszuur op de toxiciteit van PE

Door binding aan organisch stof blijkt de toxische werking van kationische PE geneutraliseerd te worden. Het PE bindt zich daarbij onder ander aan humuszuren [7,9]. Zie hiervoor tabel 1.

Tabel 1 Effect van humuszuur op LC_{50} van kationische PE voor twee organismen [7]

humuszuur mg/l	LC_{50} <i>Daphnia pulex</i> mg/l	LC_{50} <i>Pimephales promelas</i> mg/l
0	0.1	0.81
2	0.45	1.1
10	1.18	6
20	4.14	12.5
40	7.2	48.6
60	13.4	64.0

Het is onduidelijk wat het gedrag van de PE is na adsorptie aan organisch materiaal. Is er sprake van een irreversibele binding of kan de PE alsnog vrij en beschikbaar komen? Is er informatie beschikbaar over de chronische toxiciteit? Treedt er nog afbraak op en welke milieu-effecten kunnen worden verwacht van de vrijkomende afbraakproducten?

Biologische afbraak van PE

PE bestaan uit een slecht afbreekbare hoofdketen met daaraan zijketens die in principe aanknopingspunten bieden voor biologische afbraak. Zijketens met ester-achtige verbindingen kunnen in principe hydrolyseren. Voor groepen met quaternaire ammoniumverbindingen wordt de afbraak lager ingeschat [5].

Door een van de leveranciers wordt in product datasheets melding gemaakt van de BZV- en CZV-waarden van oplossingen (1%) van verschillende PE [8]. De CZV/BZV-verhoudingen liggen veelal in de range van 8-16. In vergelijking met communaal afvalwater (CZV/BZV = 2,7) wijst dit op een slechte afbraak. Bij gebruik van een dispersie van poly-electrolyet in olie ligt de CZV/BZV-verhouding gunstiger [5]. Dit is echter alleen te wijten aan de afbraak van de olie en niet van het PE zelf.

2.3 Analysebepalingen van PE.

Het analyseren van PE is bijzonder moeilijk. Door BASF is een methode ontwikkeld die is gebaseerd op uitvlokken met behulp van kaoline [10]. De methode is goed beschreven en getest voor een anionisch PE (Sedipur TF-2). In de beschrijving van BASF wordt gesteld dat deze methode geschikt is voor zowel anionisch, kationisch als niet-ionogene vlokkingshulpmiddelen. Voorwaarde is echter dat er sprake moet zijn van voldoende vlokking bij lage gehalten. Het is niet duidelijk is of deze methode ook geschikt is voor de in Nederland gangbare PE. Verwacht mag worden, dat alvorens deze analysemethode in de praktijk kan worden toegepast, nog het nodige ontwikkelingswerk zal moeten plaatsvinden.

3 GEBRUIK VAN POLY-ELEKTROLIETEN BIJ BEHANDELING VAN BAGGERSPECIE.

3.1 Inleiding.

Bij de verwerking van baggerspecie en het reduceren van de hoeveelheid zwevend stof in het retourwater wordt in toenemende mate gebruik gemaakt van PE's. In paragraaf 3.2 zal aangegeven worden waar in de baggerspecie-verwerking PE's gebruikt worden en waar deze mogelijk problemen kunnen opleveren. In paragraaf 3.3 zal worden ingegaan op de keuze van PE's, mogelijk laboratoriumonderzoek en de omgang met PE's in de huidige WVO-vergunningpraktijk.

3.2 Wijze van gebruik van PE's in de praktijk van baggerspeciebehandeling.

Gebruik PE bij baggerspeciestort.

Ter voorkoming van een te hoge vracht aan zwevend stof, dat doorgaans ook gepaard gaat met een hoge vracht aan verontreinigingen richting het oppervlaktewater, worden in de af te geven WVO-vergunningen zwevend-stof eisen gesteld.

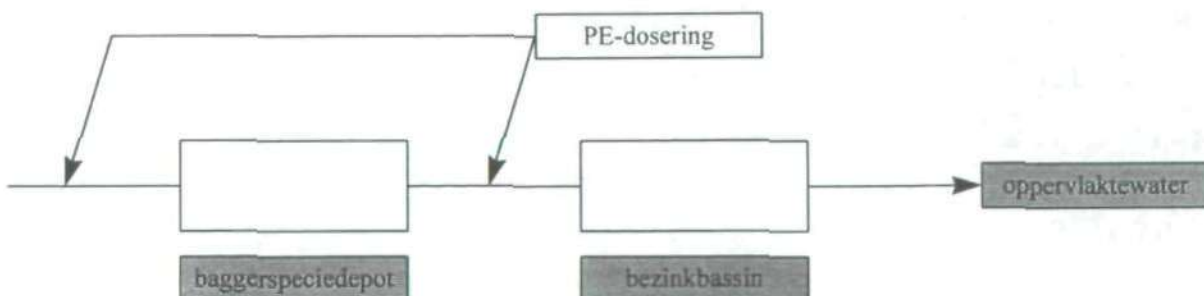
Wanneer de zwevende stof uit fijn materiaal bestaat is de eis in een aantal gevallen niet te halen met de conventionele bezinkingsapparatuur. Vaak wordt dan door de beheerders van het slibdepot gebruik gemaakt van PE's om deze lozingseis te halen. Het gebruik van PE's dient aan de waterkwaliteitsbeheerder te worden gemeld.

Bij bezinking in depots worden voornamelijk de kationogene PE's gebruikt. De LC50-waarden van de gebruikte PE's liggen doorgaans in de buurt van 1 mg/l.

Het gebruik van de PE's blijkt niet altijd op de meest efficiënte wijze te gebeuren. Dosering na het depot, en sturing op debiet en concentratie zwevende stof zou de meest efficiënte wijze van dosering zijn. In de praktijk blijkt er wel eens voor het depot te worden gedoseerd. Dit betekent een zeer inefficiënte wijze van doseren. Geluiden uit de praktijk dat de kosten van PE het gebruik zouden reguleren gaat dus niet altijd op.

Het gebruik van PE's bij baggerspeciestorten wordt veroorzaakt door onvoldoende bezinkcapaciteit van het nageschakelde bassin, dat het gevolg kan zijn door beperkte inzicht in de bezinkbaarheid van het slib en anderzijds door te weinig grondaankoop voor een bezinkbassin. Deze beperkingen worden dan gecompenseerd door de bezinkbaarheid van de zwevende stof te vergroten door PE-dosering.

In figuur 3 is aangegeven op welke plaatsen PE kan worden toegevoegd.



Figuur 3 Locatie van PE-dosering bij baggerspeciebehandeling

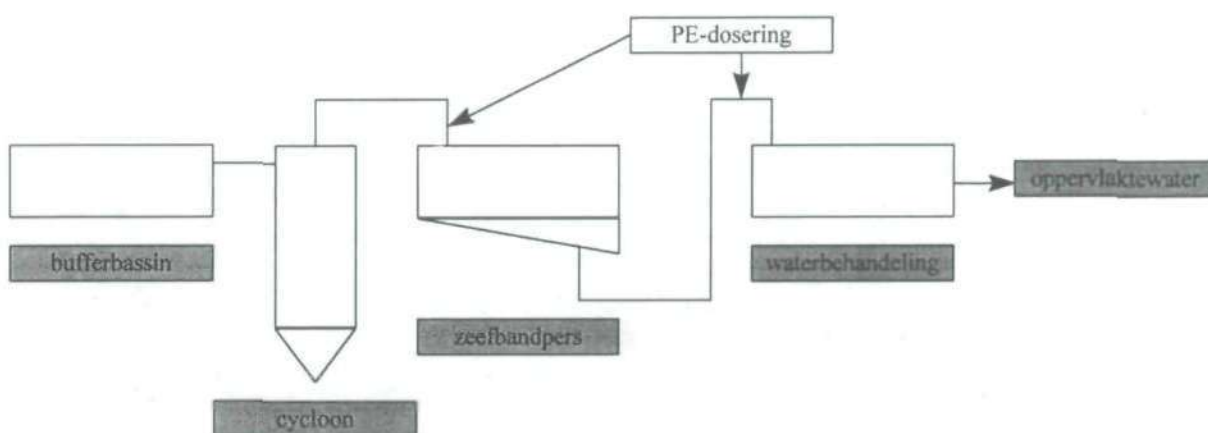
Na toevoeging van PE dient het materiaal voldoende te kunnen flocculeren en bezinken. Dosering van PE's bij stort en verwerking gaat meestal op een zeer eenvoudige wijze. Proefondervindelijk wordt de doseringskraan wat verder open of dicht gedraaid. De discussie t.a.v. het gebruik van de PE richt zich

op het feit of de PE volledig wordt gebonden aan de slibfractie, dan wel geadsorbeerd aan zwevende stof of vrij voorkomend met het surplus depotwater op oppervlaktewater wordt geloosd. Daarnaast is de vraag of bij hergebruik van de specie als bijvoorbeeld categorie I bouwstof de toxiciteit van de PE een rol gaat spelen.

Gebruik PE bij verwerking van baggerspecie.

Bij de verwerking van baggerspecie, het cycloneren, ontwateren en reinigen van de afvalwaterstroom wordt een scala aan PE's en andere flocculanten gebruikt. Deze wijze van toepassing is in opzet vergelijkbaar met het gebruik in de laatste ontwateringsstap van zuiveringsslib in een rioolwaterzuiveringsinrichting.

Bij de verwerking wordt de baggerspecie gecycloneerd, de fijne slibfractie wordt gemengd met PE's en daarna ontwaterd via bijvoorbeeld een zeefbandpers. Het water uit de ontwatering wordt via een waterbehandeling geleid waar in de meeste gevallen ook PE wordt toegevoegd. Bij de behandeling van baggerspecie worden zowel anionogene, kationogene en nonionogene PE's ingezet. Welke PE's bij welke baggerspecie het meest effectief zijn wordt doorgaans met enkele eenvoudige laboratorium-experimenten vastgesteld.



Figuur 4 PE-dosering bij verwerking van baggerspecie.

3.3 Keuze PE's, WVO-vergunningpraktijk en jaarlijks verbruik.

Keuze PE's

De keuze van PE's voor speciestort en verwerking is vaak gebaseerd op de praktijkkennis van de aannemer en welke PE hij 'normaliter' gebruikt. Een goed onderbouwde voorstudie die aan deze PE-keuze ten grondslag ligt, ontbreekt bijna altijd. Wel wordt vooraf enkele eenvoudige laboratorium-experimenten (bekerglasmethode) uitgevoerd om het type PE, de effectiviteit en de dosering te bepalen. Vervolgens vindt vertaling van deze laboratorium-experimenten plaats naar de praktijk en een optimale dosering wordt ingesteld.

De doseringsunit bij het storten van de baggerspecie in het depot is doorgaans niet erg geavanceerd, maar bestaat in de regel uit een kraantje op een mengvat. Afhankelijk van de te bereiken zwevende stof-eis, debiet en de zwevende stofgehalten in het retourwater wordt de dosering bijgesteld.

Opgemerkt dient te worden dat bij het aanmaken van 'droge' PE op de locatie er geen goede menging kan plaatsvinden met als gevolg een onvolledige menging met het te behandelen afvalwater of baggerspecie. Er kunnen verschillende dichtheidsstromen in het bezinkbassin, waardoor de mogelijkheid dat geconcentreerd PE ongebruikt wordt geloosd.

Bij verwerking van baggerspecie wordt meestal, doordat de stroom te verwerken baggerspecie beter te beheersen is, op een optimaal doseerniveau gedoseerd. Hier bestaat namelijk bij overdosering het gevaar dat de PE juist contra productief gaat werken.

WVO-vergunningpraktijk

In de WVO-vergunningverlening voor depots en verwerking van baggerspecie worden bij de aanvraag de productbladen van de PE's verlangd met daarin opgenomen de ecotoxicologische gegevens. Daarnaast dient de aannemer laboratoriumonderzoek te verrichten naar type PE, de dosering en de effectiviteit en deze meetgegevens te overleggen. Uiteindelijk zal gestreefd worden naar een onderdosering van PE, aangezien het veelal niet noodzakelijk is dat alle zwevende stof uit het retourwater hoeft te worden verwijderd. De achterliggende gedachte hierbij is dat met deze onderdosering vrijwel alle PE wordt gebruikt en nagenoeg geen PE ongebruikt wordt geloosd op oppervlaktewater.

Jaarlijks PE-verbruik bij baggerspeciebehandeling

De hoeveelheden PE op jaarbasis zijn moeilijk aan te geven, aangezien bagger- en verwerkingsprojecten niet continu over het gehele jaar en elk jaar gelijkelijk plaatsvinden. Ook wordt niet bij elk baggerspecie-project PE toegepast. Op basis van de afgelopen 2 á 3 jaar kan er een jaarlijks verbruik van circa 83 ton worden ingeschat.

4 GEBRUIK VAN POLY-ELEKTROLIETEN IN RWZI'S.

4.1 Inleiding

In Nederland vinden PE's een belangrijke toepassing bij de zuivering van industrieel en stedelijk afvalwater.

In het STOWA-rapport 95-17 'Onderzoek naar de milieubezwaarlijkheid van PE in rwzi's wordt een uitgebreide beschrijving gegeven van het gebruik, de eigenschappen en de toxiciteit van de PE en de risico-evaluaties voor het oppervlaktewater. In dit overzicht zal daarom geregeld verwezen worden naar dit rapport [5]. Veel informatie over PE's in zijn algemeenheid en het gebruik bij slibontwatering op rwzi's is gegeven in het STOWA-rapport 98-38 'Handboek slibontwatering'.

Informatie over PE-gebruik bij de behandeling van industrieel afvalwater cq. in een industriële awzi is binnen RIZA niet beschikbaar. Op het gebruik van PE in de drinkwaterproductie wordt evenmin ingegaan.

4.2 Gebruik van PE bij rwzi's

In Nederland werd in 1993 in totaal 1400 ton actief PE per jaar gebruikt in rwzi's; voornamelijk kationische PE die opgebouwd is uit poly-acrylamides. Op rwzi's wordt deze PE ingezet bij ontwatering van zuiveringsslib ter verkrijging van hogere drogestofgehalten. In beperkte mate wordt PE gebruikt in de voor- en nabezinktanks van rwzi's ter verbetering van de voorprecipitatie en het tegengaan van slibuitspoeling naar het oppervlaktewater. Voor een risico-beoordeling voor het oppervlaktewater zijn vooral deze laatstgenoemde directe toepassingen van belang.

Op basis van een inventarisatie onder de tien grootste waterkwaliteitsbeheerders is destijds [5] bekend geworden dat 55 verschillende PE-producten op de rwzi's in Nederland worden toegepast; waarvan 3 producten elk meer dan 100 ton per jaar. Een grote diversiteit dus. In tabel 2 is het verbruik uit 1993 en het destijds geprognoseerde verbruik voor 2000 weergegeven. Door een grotere slibproductie en andere methoden van slibverwerking is de verwachting dat meer PE zal worden toegepast bij de slibindikking en slibontwatering. Opmerkelijk is ook de forse toename van PE gebruik bij de voorprecipitatie, waarbij met name anionisch PE zal worden toegepast. De onderbouwing voor deze prognose ontbreekt, maar zuiveringstechnische ontwikkelingen op rwzi's rechvaardigen deze voorspelling wel. De leveranciers van PE beoordelen daarentegen deze schatting anno 1999 als te hoog, maar aanvullende informatie over verkoopgegevens ontbreekt.

Tabel 2 Gebruik in 1993 en geprognoseerd verbruik voor 2000 van PE in Nederland [5]

doseerplaats	gebruik in 1993 (ton actief PE/j)	geprognoseerd verbruik voor 2000 (ton actief PE/j)
voorbezinking	9	300
slibindikking	80	600
slibontwatering	1300	2000
nabezinking	11	6

In Nederland zijn acht leveranciers actief op de markt van PE voor toepassing op rwzi's. De belangrijkste zijn Allied Colloids, Cytec, Nalco, Necarbo en Kempro.

De toegepaste gemiddelde doseringen van PE verschillen per doseerplaats en/of ontwaterings-apparatuur en variëren ook sterk per rwzi en/of kwaliteit van het slib. Overdosering moet worden voorkomen, omdat hierdoor een sterke daling van het afscheidingsrendement en/of het einddrogestofgehalte tot gevolg heeft. Veelal is er sprake van een overgangsgebied waarbinnen zonder verstrekende gevolgen voor het uiteindelijke resultaat afgeweken kan worden van de ideale dosering. In de praktijk wordt vaak gewerkt met een bandbreedte van (over)-dosering van PE om fluctuaties in drogestofgehalten of kwaliteit van het te ontwateren slib te compenseren. Deze 'voor de praktijk veilige' instelling kan resulteren tot een hoger PE-verbruik (lagere efficiëntie) en tot een lager einddrogestofgehalte (lagere effectiviteit). Ook zijn doorgaans de aanmaak, opslag en menging van PE met het slib van essentieel belang voor het uiteindelijke resultaat. In tabel 3 is de variatie in de gemiddelde dosering actieve stof per doseerplaats (indien toegepast) weergegeven.

Tabel 3 Variatie in de gemiddelde dosering actieve stof per doseerplaats en/of ontwateringsapparatuur [5]

doseerplaats	gemiddelde dosering actief PE (g/kg ds)
voorbezinking	1 (g/m ³)
slibindikking	0,5 - 7,0
slibontwatering	
• zeefbandpers	2,7 - 7,0
• centrifuge	1,3 - 23
• kamerfilterpers	5,4
nabezinking	0,9

Opvallend is de grote spreiding in PE-dosering bij het ontwateren van zuiveringsslib met behulp van centrifuges. Centrifuges, die jaarlijks 77.200 ton ds per jaar verwerken, worden steeds vaker ingezet bij slibontwatering in plaats van kamerfilterpersen (104.000 ton ds) en zeefbandpersen (109.600 ton ds). Met behulp van slibkarakteriseringsmethoden is het mogelijk op laboratorium-schaal een keuze te kunnen maken over het type PE, de ideale dosering en menging aan de hand van een groot aantal parameters, die van invloed zijn op de slibontwatering of -afscheiding. Uit een STOWA-onderzoek [15] bleken de resultaten, die verkregen waren met bijvoorbeeld de 'Filtratie-Expressie cel'-methode goed vergelijkbaar met de in de praktijk werkelijk gerealiseerde einddrogestofgehalten.

De keuze van PE wordt door de waterkwaliteitsbeheerders bepaald op basis van het te realiseren einddrogestofgehalte, de kostprijs van het PE, de service van de leverancier, gebruiksgemak etc. Bij min of meer gelijke geschiktheid van PE wordt bij de keuze in heel beperkte mate rekening gehouden met milieu-eigenschappen. Om deze reden worden als randvoorwaarde wel eens oliehoudende PE's bij deze PE-keuze bij voorbaat uitgesloten.

Momenteel is er een tendens op rwzi's waarneembaar naar verdergaande automatisering van de slibindikking en -ontwatering om de verwerkingskosten van zuiveringsslib te minimaliseren [16, 17]. De kosten voor de aanschaf van PE maken doorgaans slechts een beperkt deel (10 - 20 %) uit van de overige slibverwerkingskosten. Naast besparing op personeelskosten, een hogere einddrogestof-gehalte en een stabiel ontwateringsproces is het wellicht mogelijk door goede meet- en regelapparatuur te besparen op het PE-gebruik. De doorgaans gehanteerde bandbreedte van (over)-dosering om fluctuaties in drogestofgehalte of kwaliteit van het te ontwateren slib te compenseren, kan hierdoor wellicht verkleind worden. Maar ook het tegenovergestelde zou het gevolg kunnen zijn als de automatisering voor een stabiele slibontwatering een grotere bandbreedte van doseren vereist.

4.3 Samenstelling van p.e. bij rwzi's

PE's zijn zowel in vloeibare als vaste vorm verkrijgbaar. Het vaste product (poeder, granulaat) bestaat voor 95 % uit actief PE. De vloeibare producten komen voor als emulsies van water en olie en als zoutoplossingen. Maximaal de helft van deze vloeibare producten wordt gevormd door het actieve PE-component. De overige stoffen zijn water, minerale olie, petroleumdistillaten en emulgatoren.

Door de waterkwaliteitsbeheerders worden twee typen kationische poly-acrylamides gebruikt:

- Copolymeer van acrylamide en een acrylzuurderivaat, waarbij het in te bouwen acrylzuur ook van tevoren kan worden gequaterniseerd;
- Kationisch amino-gemethyleerd polyacrylamide dat met de Mannich-reactie uit polyacrylamide met formaldehyde en dimethylamine wordt gevormd en vervolgens gequaterniseerd [1].

Het percentage polymeer in PE wordt doorgaans niet door de leveranciers vermeld. Voor vaste PE wordt uitgegaan van 80 - 100 %. Er kunnen dus nog wel nevenproducten in het PE aanwezig zijn (volgens productspecificatie < 5 %), zoals restanten grondstoffen, toevoegingen en bijproducten die tijdens het productieproces zijn gevormd. Als meest herkenbare wordt genoemd de grondstof acrylamide en de hierin aanwezige verontreiniging hydroxypropionitril. Over de overige nevenproducten bestaat weinig tot geen informatie. Acrylamide is een potentiaal verdachte carcinogene stof en om deze reden moet het gehalte monomeer volgens de productspecificatie minder dan 0,1 % bedragen. Zowel acrylamide als hydroxypropionitril zijn te analyseren in het PE en in het afvalwater/filtraat. Aangezien het niet mogelijk is het gehalte polymeer in afvalwater te bepalen, bieden deze verontreinigingen in het PE mogelijk aanknopingspunten voor het inzichtelijk maken van het vrijkomen op de rwzi en de emissie naar oppervlaktewater. Rekening moet worden gehouden met externe emissiebronnen op de riolering, de afbraak en vervluchtiging van acrylamide in een rwzi en het verschil in adsorptiecapaciteit aan het slib in een rwzi van het monomeer acrylamide en het gevormde polymeer.

4.4 Ecotoxicologische eigenschappen van PE bij rwzi's

Toxiciteit

De toxiciteit van kationische, nonionische en anionische p.e. verschilt sterk per product en per testorganisme. Een opsomming van deze grote diversiteit in toxiciteitsgegevens wordt gegeven in bijlage 2 van het STOWA-rapport [5].

De opgegeven range van L(E)C₅₀-waarden voor kationische PE varieert van 0,06 mg/l tot 7.500 mg/l. De acute toxiciteit van het monomeer acrylamide varieert van 72 tot 460 mg/l en die voor hydroxypropionitril van 0,2 tot 1,4 mg/l.

In het STOWA-onderzoek zijn ook de toxiciteitsgegevens op een rij gezet van negen nader geselecteerde PE die op de Nederlandse rwzi's worden gebruikt. Selectiecriteria waren het marktaandeel in Nederland, de doseerplaats en of het een vast/vloeibaar PE-product betrof. Ook zijn enkele PE-producten met een hoge toxiciteit meegenomen. In tabel 4 is de range van toxiciteit van de negen geselecteerde PE's weergegeven.

Tabel 4 L(E)C₅₀ van vloeibare en vaste kationische geselecteerde p.e. in Nederland [5]

	L(E)C ₅₀ voor vloeibare PE (mg/l)	L(E)C ₅₀ voor vaste PE (mg/l)
vissen	0,3 - 44,3	0,47 - 5,2
algen en bacterien	1,8	0,9
kreeftachtigen	0,12 - 2	0,45 - 70

Opmerkelijk is dat van de drie/vier kationische PE, die het meest in Nederland worden toegepast geen toxiciteitsgegevens in [5] worden gepresenteerd. In de veiligheidsbladen worden LC₅₀-waarden (96 hr) gegeven van 10-100 ppm, < 10 ppm en 0,42 mg/l, getest in zuiver water. Indien dezelfde toxiciteitstesten worden uitgevoerd in water met daarin toegevoegd organisch koolstof (DOC > 10 ppm), zijn de LC₅₀-waarden honderd maal hoger. Op grond van deze meetresultaten wordt aangenomen dat de toxiciteit van de kationische PE voor vissen en watervlooien wordt gereduceerd als de PE in het oppervlaktewater terecht komen. Als voorbeeld wordt in [5] gegeven dat een concentratieverlaging van vier verschillende kationische PE met een factor 10 - 60 mogelijk is bij humusgehalten van 5 - 50 mg/l. In het Nederlandse oppervlaktewater komt humus in zowel opgeloste als gesuspenderde vorm voor in gehalten van 5 - 20 mg organische stof per liter. In een groot aantal artikelen wordt dit mechanisme bevestigd. Desondanks kunnen vraagtekens worden gezet bij de interpretatie. Is de binding van de kationische PE en de negatief geladen carboxylgroepen in humus- en

fulvinezuren irreversibel? Waarom zouden de kationische PE wel binden aan de humuszuren in oppervlaktewater en niet aan de organische stof, dat aanwezig is in het effluent van de rwzi.

In het STOWA-rapport [5] worden geen toxiciteitsgegevens vermeld over de anionische PE die worden gebruikt bij de voorprecipitatie in een rwzi.

Gedrag van polymeren in biologische zuiveringsinrichtingen

De verwijdering en afbraak van PE is in Duitsland en Zwitserland onderzocht [10,11]. Omdat een analysemethode voor de bepaling van waterige polymeren niet beschikbaar is, werden er verwijderingstesten uitgevoerd met ^{14}C -gelabeld materiaal. De testen werden uitgevoerd door het toevoegen van gelabelde polymeren aan het aangevoerde afvalwater voor een pilotplant en dus niet in de sliblijn. Hierdoor werden optimale condities voor biologische afbraak gecreëerd. De lotgevallen van het ^{14}C werden onderzocht in de water- en slibfase, en in het afgas (zie tabel 5)

Tabel 5 Gedrag PE bij aërobe en anaërobe zuivering [10]

biologische zuivering	toepassing	totale verwijdering %	naar CO_2 %	via slib %	via waterfase %
aëroob					
kationisch polyacrylamide	flocculant (MW 10.000.000)	> 80	1.2	79-98	<<20
anionisch polyacrylamide	flocculant (MW 3.000.000)	4	<0.1	10-20	80-90
anaëroob					
kationisch polyacrylamide	flocculant	90	2.2	88.5	10
anionisch polyacrylamide	flocculant	23	0.2	23	77

Uit deze tabel blijkt dat de geteste PE erg slecht biologisch afbreekbaar zijn, zowel aëroob als anaëroob. Er blijkt bij aërobe afbraak immers nauwelijks omzetting plaats te vinden naar CO_2 . In de Duitse rapportage is niet aangegeven op welke positie in de PE de ^{14}C was ingebouwd. Dit kan van invloed zijn geweest op de afbreekbaarheidsgegevens. Ook uit Zwitsers onderzoek aan verschillende soorten polyacrylaten die worden gebruikt in de textielindustrie, bleek dat deze stoffen uiterst moeilijk biologisch afbreekbaar zijn [11]. Verder blijkt dat het kationisch polyacrylamide voornamelijk via het slib verwijderd wordt.

In verschillende studies wordt aangegeven dat de flocculanten in zijn algemeenheid slecht biologisch afbreekbaar zijn. Toepassing van biologisch afbreekbare polymeren zal in principe de milieubelasting kunnen verminderen. In het veld van de koelwaterchemicaliën (voorkomen Ca-scaling) zijn dergelijke stoffen (inuline; MW van enkele tienduizenden) in ontwikkeling en worden testen in de praktijk uitgevoerd [12]. Flocculanten hebben echter een veel hoger molecuulgewicht dan de polymeren die gebruikt worden in de koelwaterbehandeling. Ook zijn er enkele in principe biologisch afbreekbare PE's onder de naam Whistle flocc door AVEBE op de markt gebracht voornamelijk voor toepassing in de drinkwatersector. Deze producten zijn er in niet-ionische, an- en kationische vorm met verschillende ladingsgraden. De biologische afbreekbaarheid is uiteindelijk beter dan bij polyacrylamides. De afbreekbaarheid neemt af naarmate het zetmeel sterker gederiviseerd is. In vergelijking tot de conventionele kationische polyacrylamides moet bij de kationische zetmeelproducten aanzienlijk meer PE worden gedoseerd veelal in combinatie met Fe- en Al- toevoeging en pH-instelling. Er zijn voor zover bekend geen testen uitgevoerd met baggerspecie of in rioolwaterzuiveringsinrichtingen. De kostprijs van de zetmeelproducten is echter lager [13].

4.5 Risico-analyse over gebruik van PE in rwzi's

Voor de geselecteerde kationische PE en voor nevenstoffen acrylamide en hydroxypropionitril zijn in het STOWA-rapport [5] risico-analyses uitgevoerd; door gebrek aan ecotoxicologische gegevens is dit voor de anionische PE achterwege gebleven.

4.5.1 Kationische PE

Berekening Predicted Environmental Concentration (PEC)

Voorbezinking: Uitgegaan is van een dosering van PE van 1 mg PE per liter in influent. De concentratie in het effluent is berekend op basis van de methodiek van het SIMPLETREAT-model. De PE-concentratie in het effluent bedraagt 0,036 mg PE per liter.

Slibindikking en -ontwatering: De PE-concentratie in het influent kan worden berekend op basis van de PE-concentratie in het filtraat en het aandeel van de verschillende filtraatstromen in het influent. Als vuistregel wordt doorgaans bij rwzi's gehanteerd dat het filtraat van de slibontwatering ongeveer 1 % vormt van de influentstroom; het filtraat van de slibindikking circa 5 %. Bij specifieke rwzi's, waar veel zuiveringsslib van omliggende rwzi's wordt ingedikt en ontwaterd kunnen deze percentages van volumestromen aanzienlijk verschillen. De concentratie van PE in het filtraat van de slibindikking is afgelezen van een adsorptie-isotherm; uitgaande van een PE-gehalte van 5 g PE per kg drogestof aan slib is dit 0,7 mg/l. De concentratie in het influent is dus $5 \% \cdot 0,7 \text{ mg/l} = 0,04 \text{ mg/l}$.

Bij slibontwatering wordt in het filtraat nog rest-activiteit aangetoond, wat min of meer overeenkomt met een PE-concentratie van 20 mg/l. Veelal vindt overdosering plaats (tot 130% van gemiddelde). Direct opvraagbare concentratiegegevens van PE in het filtraat zijn niet beschikbaar, zodat uitgegaan wordt van een PE-concentratie van 20 mg/l in het filtraat bij slibontwatering. De concentratie in het influent is dus $1 \% \cdot 20 \text{ mg/l} = 0,2 \text{ mg/l}$.

Voor de berekening van de PEC is uitgegaan van de 'worst-case' situatie door 0,2 mg/l als uitgangspunt voor de concentratie in het influent te kiezen.

De concentratie in het effluent is berekend op basis van de methodiek van het SIMPLETREAT model.

Nabezinking: Dosering van PE in de nabezinking vindt alleen bij regenwataeraanvoer plaats.

Aangenomen wordt dat het aangevoerde slib geen PE bevat. De gemiddelde toegepaste dosering is 1 g PE/kg ds en de concentratie drogestof in de aanvoer van de nabezinktanks bedraagt 4 g d.s./l. De gemiddeld toegepaste dosering is dan 4 mg PE/l. Uit de adsorptie-isotherm is af te lezen dat de evenwichtconcentratie in de oplossing 0,05 mg/l bedraagt.

Deze effluentconcentraties resulteren bij toepassing van de verdunningsfactoren van 5 (5 percentiel) en 32 (50 percentiel), in concentraties in het oppervlaktewater op 1000 m van de effluentlozing (PEC), zoals weergegeven in tabel 6.

Bij de berekening van de PEC is tevens uitgegaan van een reactie tussen het kationisch polymeer en humuszuur in rivierwater. Doorgaans wordt het al dan niet beschikbaar zijn van een stof in oppervlaktewater niet meegenomen bij de PEC-berekening. In dit geval resulteert dit in een concentratieverlaging met een factor 15 bij een gehalte van 5 mg humuszuur per liter.

Tabel 6 Berekende PEC bij dosering in de voorbezinking, slibindikking/slibontwatering en nabezinking [5]

doseerplaats	dosering	concentratie in filtraat (mg/l)	concentratie in influent (mg/l)	concentratie in effluent* (mg/l)	PEC (µg/l) **
voorbezinking	1 (mg/l)		1	0,017 - 0,036	0,04 - 0,48
sliblijn		20	0,2	0,003 - 0,01	0,01 - 0,13
nabezinking	1 (g/kg ds)		4	0,05	0,10 - 0,67

* Range is het gevolg van berekening bij hoog- of laagbelaste rwzi.

** PEC is gecorrigeerd voor ontgifting door humuszuren in oppervlaktewater met een factor 15. Range is het gevolg van het verschil in belasting (*) en de verschillende verdunningsfactoren in oppervlaktewater.

Afleiding No Effect Concentration (NEC)

Voor de afleiding van de NEC zijn de toxiciteitsgegevens van de vaste en vloeibare PE samengevoegd en is de laagste toxiciteitswaarde geselecteerd. De laagst gevonden LC_{50} -waarde van de verschillende geselecteerde kationische PE is 0,12 mg/l voor *Daphnia sp.* Gerekend is met een extrapolatiefactor van 100, resulterend in een NEC van 0,0012 mg/l.

Berekening van PEC/NEC-verhouding

De berekende PEC/NEC-verhoudingen bij de verschillende doseerplaatsen in een rwzi zijn weergegeven in tabel 7. De PEC/NEC-verhoudingen zijn in alle gevallen kleiner dan 1.

Indien het ontgiftingseffect door humuszuren in oppervlaktewater (factor 15) niet wordt meegenomen dan komt de PEC/NEC-verhouding hoger uit dan 1. Dan is er wel degelijk sprake van een risico voor aquatische organismen.

Tabel 7 PEC/NEC-verhoudingen bij de dosering van kationische PE in de voorbezinking, slibindikking/slibontwatering en nabezinking [5]

doseerplaats	PEC/NEC-verhouding*
voorbezinking	0,03 - 0,40
sliblijn	0,01 - 0,11
nabezinking	0,09 - 0,56

* Indien ontgiftingseffecten door humuszuren in oppervlaktewater niet in beschouwing wordt genomen, liggen de PEC/NEC-verhoudingen een factor 15 hoger.

4.5.2 Bijproducten Acrylamide en Hydroxypropionitril

Berekening van PEC

Voor de berekening van de concentratie aan bijproducten in het influent is ervan uitgegaan dat actief PE 0,1 % acrylamide en 0,05 % hydroxypropionitril bevat. Als 'worst-case'-benadering is aangenomen dat in de rwzi geen afbraak, adsorptie en vervluchtiging van deze bijproducten optreedt. M.a.w. de effluentconcentratie is gelijk aan die van het influent. Bij verdunningsfactoren van 5 en 32 kunnen concentraties van de bijproducten op 1000 m van het lozingspunt (PEC) worden uitgerekend (tabel 8).

Tabel 8 Berekende concentratie van de bijproducten acrylamide en hydroxypropionitril in influent en effluent en resulterende PEC-waarden [5]

doseerplaats	dosering PE	concentratie influent/effluent (µg/l)		PEC (µg/l)	
		Acrylamide	Hydroxyprop.	Acrylamide	Hydroxyprop.
voorbezinking	1 (mg/l)	1	0,5	0,03 - 0,2	0,016 - 0,1
sliblijn	10 (mg/g ds)	0,2	0,1	0,006 - 0,04	0,003 - 0,02
nabezinking	1 (mg/g ds)	4	2	0,125 - 0,8	0,063 - 0,4

Berekening van NEC

Voor de afleiding van de NEC voor Acrylamide zijn de laagste toxiciteitswaarden geselecteerd met een extrapolatiefactor van 10 op de laagste NOEC (2,0 mg/l) en factor 100 op de laagste LC₅₀ (72 mg/l). De laagste waarde van 0,2 mg/l wordt als NEC gekozen.

Voor hydroxypropionitril zijn alleen gegevens gevonden over de acute toxiciteit. Voor de afleiding van de NEC wordt een extrapolatiefactor van 1000 toegepast op de laagste LC₅₀ van 215 µg/l, waardoor de NEC 0,215 µg/l wordt.

Berekening van PEC/NEC-verhouding

De berekende PEC/NEC voor de bijproducten acrylamide en hydroxypropionitril staan weergegeven in tabel 9. Hieruit blijkt dat voor acrylamide de PEC/NEC-verhouding onder de 1 blijft, terwijl deze voor hydroxypropionitril boven de 1 kan uitkomen. Dit laatste zou een risico kunnen betekenen voor aquatische organismen.

Tabel 9 *Berekende PEC/NEC-verhouding voor de bijproducten acrylamide en hydroxypropionitril [5]*

doseerplaats	PEC/NEC acrylamide	PEC/NEC hydroxypropionitril
voorbezinking	0,00015 - 0,001	0,46 - 0,074
sliblijn	0,00003 - 0,0002	0,01 - 0,09
nabezinking	0,0006 - 0,004	0,29 - 1,86

5 AANBEVELINGEN VOOR VERVOLGFASEN.

De in de vorige hoofdstukken vermelde gegevens is een opsomming van openbaar beschikbare informatie.

Uit deze informatie blijkt dat PE een categorie van stoffen is, die van essentieel belang is voor het waterkwaliteitsbeheer in Nederland. PE's worden o.a. op grote schaal gebruikt in de ontwatering van zuiveringsslib, in de voor- en nabezinktanks van rwzi's en bij verwerking en storten van baggerspecie in depots. Het niet meer gebruiken van PE in rwzi's en bij de behandeling van baggerspecie kan verstrekende gevolgen hebben voor de effluentkwaliteit van het te lozen afvalwater door een verminderde bezinking van zwevende stof met hiernaan geadsorbeerde verontreinigingen. Dit kan leiden tot sterker verontreinigde waterbodems. Ook zullen de kosten in het waterkwaliteitsbeheer door een minder efficiënte ontwatering van zuiveringsslib of door een onvoldoende verwerking van baggerspecie, aanzienlijk stijgen.

De verscheidenheid van de in Nederland toegepaste PE's is groot; niet alleen in ketenlengte, de diverse zijketens en aangebrachte lading, maar ook in potentiële milieubezwaarlijkheid. Met name de veel toegepaste positief geladen kat-ionische PE's zijn doorgaans toxisch. Uit de uitgevoerde risico-evaluatie blijkt dat er onduidelijkheid bestaat over de mogelijke risico's van PE voor waterorganismen in oppervlaktewater door de ontgiftende werking van humuszuren. Bijkomend probleem is dat de concentraties PE in water en slib niet goed te bepalen zijn door het ontbreken van een goede analysemethode voor PE.

Vanwege deze onduidelijkheden en mogelijke consequenties zullen in dit hoofdstuk eventuele vervolgactiviteiten worden voorgesteld voor zowel de korte als de lange termijn.

Voor de **korte termijn** moet met name gedacht worden aan het inzichtelijk maken van de problematiek van de kat-ionische PE's, het creëren van een draagvlak bij de gebruikers voor meer aandacht van de ecotoxicologische kenmerken van PE's en aan het verder optimaliseren van het PE-gebruik.

Voor de **lange termijn** valt te denken aan het initiëren van fundamenteel onderzoek naar minder milieubezwarende alternatieven en het ontwikkelen van een analysemethode voor het bepalen van PE-concentraties in water/slib.

Korte termijn

- In de dagelijkse praktijk van waterzuivering en slibverwerking wordt door de gebruikers bij de keuze van het toe te passen PE in eerste instantie gekeken naar de effectiviteit in de werking en de kostprijs van de PE. Andere redenen voor keuze zijn het gebruiksgemak van de PE, de relatie en service van de leverancier etc. Bij min of meer gelijke geschiktheid van PE wordt de milieubezwaarlijkheid van de PE als ondergeschikt criterium meegenomen. In een aantal gevallen wordt een bepaald type PE, zoals de in een olie-emulsie aanwezige PE's, als randvoorwaarde uitgesloten. Dit bewustwordingsproces zou kunnen worden geïntensiveerd door meer aandacht aan de keuze van PE te geven binnen de WVO-vergunningverlening of binnen de bedrijfsinterne milieuzorg van de desbetreffende locaties.
- Het op een eenduidige wijze verstrekken van gedetailleerde informatie van ecotoxicologische gegevens van PE-producten door de leveranciers. In de veiligheidsbladen worden de ecologische gegevens afwisselend gepresenteerd door middel van ranges of de daadwerkelijk verkregen meetresultaten; al dan niet met dosering van een organische C-bron (humuszuren) voor detoxificatie.
- Door het eenduidig verstrekken van ecologische gegevens wordt het mogelijk deze PE's onderling op hun intrinsieke risico voor het milieu te vergelijken en een methodiek te ontwikkelen analoog aan die van de milieumeetlat voor bestrijdingsmiddelen in de landbouw. Deze heeft al geleid tot een bewustwording van o.a. de gebruiker met betrekking tot het milieurisico van de gekozen producten. Het principe berust op de relatieve vergelijking tussen de verschillende PE's van de geschatte milieuconcentratie (PEC) met een geschatte concentratie waarbij geen nadelige effecten op het milieu te verwachten zijn (PNEC), overeenkomstig de doorgaans gehanteerde risico-beoordeling. Op basis hiervan kan voor iedere PE een aantal milieubelastingspunten worden uitgerekend, die onderling vergeleken kunnen worden. Hierbij dient niet alleen de ecotoxicologische aspecten in beschouwing worden genomen, maar ook de hoeveelheid te doseren PE. Dit biedt de gebruiker

uiteindelijk de mogelijkheid om milieu-aspecten als onderscheidend criterium bij de keuze-afweging van een PE mee te nemen.

- Het uitvoeren van op de praktijk gericht toxiciteitsonderzoek, waarbij voor enkele veel toegepaste PE's de toxiciteit in water met en zonder organische stof bij verschillende concentraties PE wordt vastgesteld. De hoeveelheid organische stof wordt als variabele meegenomen om na te gaan of de mogelijke detoxificatie van PE's in het te lozen afvalwater of in het ontvangende oppervlaktewater zal plaatsvinden. Ook zal aan de hand van afbraaktesten nagegaan moet worden in hoeverre er sprake zal zijn van blijvende ontgifting. *Is de ontgiftende binding van PE aan organische stof irreversibel? Welke afbraakproducten kunnen er vrijkomen en zijn weer beschikbaar in het waterig milieu? Welke milieu-effecten (o.a. acute en chronische toxiciteit) zijn te verwachten van deze vrijkomende afbraakproducten?*
- Het verder optimaliseren van het PE-gebruik. De ontwateringsefficiëntie dient te worden verbeterd en het PE-verbruik te worden gereduceerd. Hierbij kan gebruik worden gemaakt van eenvoudige slibkarakteriseringstesten op laboratoriumschaal, zoals de Filtratie-Expressiecel, waarvan de meetresultaten redelijk overeenkomen met de ontwateringsefficiëntie van de bestaande apparatuur in de praktijk. Dit oriënterend onderzoek is mogelijk op elke slibbehandelingslocatie. Verificatie en optimalisatie van deze laboratorium-resultaten dient evenwel nog te gebeuren met behulp van de praktijkapparatuur op de desbetreffende locatie. Naast locatiespecifieke optimalisatie van PE-gebruik zullen ook onderzoeksvragen met een gemeenschappelijk karakter opgepakt dienen te worden. Zo wordt in STOWA-onderzoek momenteel o.a. gekeken naar de positieve werking van verwarmen van de slibstroom en/of de PE-oplossing op de ontwatering. Ook is er duidelijk een tendens op rwzi's waarneembaar naar verdergaande automatisering van de slibindukking en -ontwatering om de verwerkingskosten van zuiveringsslib te minimaliseren [16, 17]. Door goede meet- en regelapparatuur is het wellicht mogelijk te besparen op het PE-gebruik. De doorgaans gehanteerde bandbreedte van (over)-dosering om fluctuaties in drogestofgehalte of kwaliteit van het te ontwateren slib te compenseren, kan hierdoor wellicht verkleind worden. Ook kan het tegenovergestelde gebeuren. Een geautomatiseerd stabiel ontwateringsproces kan ook een grotere bandbreedte van doseren gaan vereisen. Doorgaans maakt de kostprijs van een PE slechts een beperkt deel (circa 10 - 20 %) uit van de overige slibverwerkingskosten.
- Nagaan in hoeverre de slibkarakteriseringstesten (bijvoorbeeld de Filtratie-Expressiecel), die ontwikkeld zijn voor zuiveringsslib, ook ingezet zouden kunnen worden om de verdere verwerking van baggerspecie verder te optimaliseren.
- Nagaan wat het buitenlandse beleid is ten aanzien van gebruik van PE in rwzi's en bij verwerking van baggerspecie in landen als Duitsland, Scandinavië, Zwitserland, VS, etc.

Lange termijn

- Het verrichten van vervolgonderzoek dat gericht moet zijn op het daadwerkelijk aantonen van PE in effluënten van baggerspeciedepots en rwzi's, alsmede in het oppervlaktewater in de nabijheid van de lozingspunten. Aangezien er momenteel geen analysemethode voor PE voorhanden is, zou in pilotplant-onderzoek door het aanbrengen van een tracer aan de PE de aanwezigheid van dit PE, incl. de bij- en afbraakproducten, de aanwezigheid in diverse afvalwaterstromen inzichtelijk kunnen worden gemaakt. Tevens nagaan of het mogelijk is door koppeling van dit tracer-onderzoek en het monitoren van enkele te analyseren bijproducten in zowel het pilotplant-onderzoek als in de praktijk, de concentratie PE in het effluent beter te voorspellen is.
- Het ontwikkelen van een analysemethode voor PE.
- Bij de verwerking van baggerspecie doet zich de vraag voor of niet alleen het waterspoor van belang is, maar of het gebruik van PE ook het nuttig hergebruik van de restproducten in de weg zal staan. De mogelijkheid bestaat immers dat de hoeveelheid PE het restproduct toxischer maakt dan normaal. Dit is van belang van bij het nuttig toepassen van zand, slib en grond uit bewerkingsinstallaties voor baggerspecie. Bij ontwatering van zuiveringsslib geldt dit alleen voor het geval dat het slib verder gecomposteerd gaat worden en afgezet als zwarte grond.
- Nagaan welke milieuvriendelijker alternatieven voor PE, zoals minder toxische en beter afbreekbare PE, kansrijk zijn voor daadwerkelijk gebruik.

6 REFERENTIES

- [1] Othmer, Kirk, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 10, pag 489, 1978-1984.
- [2] BASF, Spezialchemikalien für die Wasserchemie (Flockungsmittel), ESAIC 103d; 9120, Ludwigshafen (1991).
- [3] CEFIC, EPDLA, Letter to RIZA DET/JS/353/96, Explanatory note 'Differentiation between polymer dispersions and watertreatment polymers, 12 December 1996.
- [4] Loon, W.M.G.M. van, en Hermens J.L.M., *Ritox, Universtiteit van Utrecht, aquatische toxiciteit van wateroplosbare en gedispergeerde polymeren*, Utrecht (1996).
- [5] STOWA, Onderzoek naar de milieubezwaarlijkheid van PE in RWZI's. Rapportnr. 95-17, Utrecht 1995.
- [6] EPDLA (European polymer dispersions and latex associations), dossier van het overleg tussen RIZA en EPDLA.
- [7] Scott-Hall W., Mirenda R.J. Acute toxicity of wastewater treatment polymers to *Daphnia pulex* and the fathead minnow (*Pimephales promelas*) and the effects of humic acid on polymer toxicity, *Research Journal Water Pollution Control Federation*, 1991, pag. 895.
- [8] Cytec, brochure Water Treatment Chemicals (product data sheets diverse vlokmiddelen), Cytec Industries 1996.
- [9] Cary, G.A., Mahan J.A. Mc and Kuc W.J., *The effect of suspended solids and naturally occurring dissolved organics in reducing the acute toxicities of cationic polyelectrolytes to aquatic organisms*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6, pag. 469, (1987).
- [10] Schuman, H. en Kunst S. Elimination von ¹⁴C-markierten Polyelektrolyten in biologischen Abwasserreinigungsprozessen, *Wasser.Abwasser*, 132, pag. 376-383 (1991).
- [11] Schefer, W., Romanin, K. Gewässerbelastung durch wasserlösliche Polymere, *Textilveredlung* 23, pag. 340-344, (1988).
- [12] Janssen, R.J., Jonker, R., *NPT-procestechnologie* (4), 1998
- [13] Prent, C., persoonlijke communicatie 6 mei 1999.
- [14] BASF, H. Burkert, Die Bestimmung von Spuren Polyecrylamid im Wasser, bijdrage bij brief van BASF-Nederland B.V. d.d. 29-04-1997.
- [15] STOWA, Meting van ontwateringseigenschappen van zuiveringsslib; de mogelijkheden van de FE-cel en CP-cel. Rapportnr. 96-19, Utrecht 1995.
- [16] STOWA, Handboek slibontwatering. Rapportnr. 98-38, Utrecht 1998.
- [17] STOWA, Meet- en regelapparatuur bij slibontwatering. (Inventarisatie van apparatuur en mogelijkheden). Rapportnr. 97-13, Utrecht 1997.

