

Watergedragen polymeren: een probleem voor het aquatisch milieu?

Inleiding

In Nederland worden jaarlijks circa 240 ton watergedragen polymeren geloosd naar water [1]. Deze stoffen worden in allerlei processen toegepast, zoals bijvoorbeeld voor de slibontwatering in rioolwaterzuiveringsinstallaties, ter voorkoming van afzetting van metaalverbindingen in koelwatersystemen, maar ook voor de aanhechting van kleurstoffen aan vezels in de textiel- en papierindustrie. Een eerste indicatie laat zien dat watergedragen polymeren, mede afhankelijk van de water-

Samenvatting

Watergedragen polymeren worden bij talloze toepassingen ingezet, zoals in verfproducten, kleding, verpakkingen, bij de slibontwatering etc. Hierdoor kunnen aanzienlijke emissies optreden. Bij de beoordeling van deze stoffen in het kader van de WVO-vergunningverlening spelen de stoffeigenschappen persistentie en aquatische toxiciteit een belangrijke rol. Watergedragen polymeren zijn in het algemeen slecht afbreekbaar. Over de aquatische toxiciteit is minder bekend, maar er zijn wel aanwijzingen, vooral over kationische polymeren en het gebruik als flocculant, dat watergedragen polymeren mogelijk aquatisch toxisch kunnen zijn. Op grond hiervan is de vraagstelling of watergedragen polymeren daadwerkelijk een probleem vormen voor het aquatisch milieu relevant.



L. W. BREEDVELD
RIZA



W. M. G. M. VAN LOON
RITOX
thans werkzaam bij de VU,
Vakgroep Analytische Chemie

oplosbaarheid, voor circa 1/6 deel waterzuiveringsinstallaties passeren [2].

Daarnaast worden watergedragen polymeren ook direct geloosd op het oppervlaktewater, zoals bijvoorbeeld via koelwatersystemen.

In dit artikel wordt naar aanleiding van deze omvangrijke emissies een eerste verkenning geschetst over de mogelijke milieubezwaarlijkheid van watergedragen polymeren. Hierbij wordt vooral ingegaan op de persistentie en aquatische toxiciteit van deze stoffen. Tenslotte worden aanbevelingen gedaan voor de waterkwaliteitsbeheerders.

Polymeerchemie

Een polymeer is een chemische verbinding die is opgebouwd uit een keten van monomeren. In afbeelding 1 staan zes veelgebruikte polymeren weergegeven. Naast

het type monomeer spelen ook de lading, de wateroplosbaarheid en het molecuulgewicht een belangrijke rol in de bepaling van fysisch-chemische eigenschappen van polymeren. Wat betreft lading kan onderscheid worden gemaakt tussen kationische (positieve lading), anionische (negatieve lading) en non-ionische (ongeladen) polymeren. Het molecuulgewicht is een belangrijke factor in de wateroplosbaarheid van polymeren. Wateroplosbare polymeren hebben een molecuulgewicht van 1.000 tot 100.000 en zijn redelijk oplosbaar in water. Gedispergeerde polymeren hebben een molecuulgewicht tussen de 100.000 en 1.000.000 en zijn niet oplosbaar maar wel dispergeerbaar in water, zoals bijvoorbeeld latex. In dit artikel zijn watergedragen polymeren gedefinieerd als zowel in water opgeloste als gedispergeerde polymeren.

Milieubezwaarlijkheid

In het huidige beleid voor afvalwaterlozingen geldt als algemeen uitgangspunt dat de vergunningaanvrager de mate van milieubezwaarlijkheid van de geloosde stoffen aangeeft. Vervolgens bepaalt de waterkwaliteitsbeheerder, mede op basis van de intrinsieke eigenschappen van de geloosde stoffen, of de lozing toelaatbaar is voor het ontvangend oppervlaktewater. Deze stofintrinsieke beoordeling is gebaseerd op eigenschappen zoals carcinogeniteit, mutageniteit, bioaccumulatie, persistentie en toxiciteit [3].

Watergedragen polymeren zijn over het algemeen niet carcinogeen of mutageen. In polymeren kunnen echter residuen van carcinogene monomeren voorkomen, zoals bijvoorbeeld epichloorhydrine en acrylamide [4]. Deze residuele monomeren, die ook toxisch kunnen zijn, worden hier echter niet beschouwd.

Aangezien de molecuulgewichten van watergedragen polymeren praktisch altijd groter zijn dan 600, lijkt opname van deze stoffen in cellen vrijwel uitgesloten.

Hierdoor treedt bioaccumulatie van watergedragen polymeren in organismen waarschijnlijk niet op.

In het algemeen zijn watergedragen polymeren op basis van de criteria carcinogeniteit, mutageniteit en bioaccumulatie dus niet milieubezwaarlijk. De criteria persistentie en toxiciteit kunnen echter wel leiden tot de indeling milieubezwaarlijk.

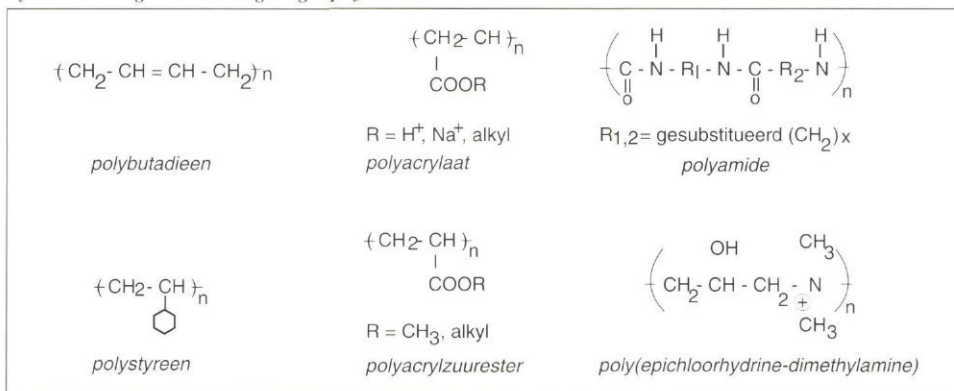
Persistentie

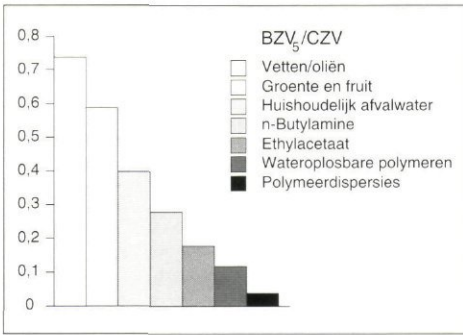
De biologische afbreekbaarheid van watergedragen polymeren kan worden getest met behulp van biodegradatietesten. Hiervoor is een aantal gestandaardiseerde testen ontwikkeld: *readily biodegradation* testen, *inherently biodegradation* testen en simulatietesten. *Readily biodegradation* testen geven de biologische afbraak van de geteste polymeren weer. *Inherently biodegradation* testen en simulatietesten bepalen, door de aanwezigheid van actiefslib, naast de biodegradatie ook de adsorptie van watergedragen polymeren (in één somparameter).

Als een waterkwaliteitsbeheerder uitsluitend geïnteresseerd is in de biologische afbraak van watergedragen polymeren, moet worden uitgegaan van *readily biodegradation* testen. Als hierover geen gegevens bekend zijn, kan eventueel gebruik worden gemaakt van de BVZ₅/CZV-verhouding voor het verkrijgen van een indicatie van de afbreekbaarheid.¹⁾ Stoffen met een BVZ₅/CZV-verhouding

¹⁾ BVZ₅ is het biologisch zuurstofverbruik van een watermonster door biodegradatie gedurende 5 dagen. CZV is het chemische zuurstofverbruik van een watermonster bij chemische oxidatie.

Afb. 1 - Zes veelgebruikte watergedragen polymeren.





Afb. 2 - De biodegradatie van watergedragen polymeren en diverse andere organische stoffen [2].

van 0.5 of hoger worden als gemakkelijk afbreekbaar beschouwd. Ligt deze verhouding lager dan is er sprake van matig of slecht afbreekbare stoffen. In afbeelding 2 is de biologische afbreekbaarheid van watergedragen polymeren, op basis van BZV₅/CZV gegevens, afgezet ten opzichte van een aantal andere bekende stoffen. Hieruit blijkt dat watergedragen polymeren slecht afbreekbaar zijn.

Aquatische toxiciteit

Uit literatuuronderzoek blijkt dat watergedragen polymeren toxisch kunnen zijn voor aquatische organismen [4]. Dit geldt vooral voor kationische polymeren en het type polymeer dat als flocculant wordt gebruikt. Een illustratie van de toxiciteit van kationische polymeren voor vissen wordt gegeven in afbeelding 3. Een overzicht en classificatie van de beschikbare acute letale toxiciteitsgegevens wordt gegeven in tabel I. In deze tabel zijn alle in de literatuur gevonden toxiciteitsgegevens opgenomen. Met deze tabel kunnen de acute letale toxiciteitsverdelingen van kationische, anionische en non-ionische polymeren worden vergeleken. Zo kan bijvoorbeeld van de kationische polymeren 45% worden geclassificeerd als 'zeer toxisch voor aquatische organismen' (LC₅₀ ≤ 1 mg/L); van de anionische polymeren is deze fractie 18% en van de non-ionische polymeren is deze fractie 13%. De gegevens in tabel I geven een duidelijke trend aan dat kationische polymeren aanzienlijk toxischer zijn dan anionische en non-ionische polymeren. Voor anionische en non-ionische polymeren zijn echter nog onvoldoende toxiciteitsdata gerapporteerd om hun aquatische toxiciteit voldoende betrouwbaar te kunnen beoordelen. Voor alle bovengenoemde polymeerklassen geldt, dat hoofdzakelijk toxiciteitsgegevens zijn gerapporteerd voor watervlooiën (n = 115) en vissen (n = 140). Voor een integrale aquatisch-toxicologische beoordeling moeten aanzienlijk meer toxiciteitsgegevens voor algen en bacteriën worden gemeten.

TABEL I - Toxiciteitsgegevens van watergedragen polymeren [4]. Per polymeerklasse en per toxiciteitsklasse wordt het aantal toxiciteitsgegevens (n) en het percentage binnen de polymeerklasse (%) gegeven.

LC ₅₀ vis EC ₅₀ watervlo	LC ₅₀ ≤ 1 mg/L	1 mg/L < LC ₅₀ ≤ 10 mg/L	10 mg/L < LC ₅₀ ≤ 100 mg/L	LC ₅₀ > 100 mg/L
Toxiciteits-classificatie ^{a)}	zeer toxisch	toxisch	schadelijk	relatief onschadelijk
Kationische polymeren; n = 172	n = 77 45%	n = 44 26%	n = 23 13%	n = 28 16%
Anionische polymeren; n = 33	n = 6 18%	n = 0 0%	n = 10 30%	n = 17 52%
Non-ionische polymeren; n = 16	n = 2 13%	n = 1 6%	n = 5 31%	n = 8 50%

^{a)} voor aquatische organismen.

Verder is er weinig bekend over de toxicologische werkingsmechanismen van watergedragen polymeren. Het is in ieder geval duidelijk dat watergedragen polymeren niet kunnen worden opgenomen door aquatische organismen omdat de macromoleculen te groot zijn (molecuulgewichten > 600) om celmembranen te kunnen passeren. Het toxische werkingsmechanisme betreft waarschijnlijk externe celmembraaninteracties. Ladingsinteracties tussen kationische polymeren en negatief geladen celmembranen vormen een plausibele verklaring voor de relatief hoge toxiciteit van kationische polymeren. De chronische toxiciteit van watergedragen polymeren lijkt weinig hoger (factor 1 à 3) te zijn dan de acute toxiciteit, maar er zijn nog onvoldoende gegevens om dit met zekerheid vast te kunnen stellen. Dit verschijnsel zou verklaard kunnen worden door de directe externe celmembraaninteracties en de afwezigheid van opname van polymeren in het organisme, waardoor geen chronische tijdschaal nodig is waarop alle mogelijke toxische effecten kunnen optreden. Tenslotte kan door binding van kationische polymeren aan zwevend stof en aquatische humusstoffen de biologische beschikbaarheid (vrij opgeloste concentratie) en de resulterende aquatische toxiciteit worden verlaagd. Deze biologische beschikbaar-

heidsverlaging is echter mogelijk reversibel, en daardoor mogelijk van tijdelijke aard.

Conclusies

Op grond van de criteria persistentie en toxiciteit kunnen watergedragen polymeren mogelijk milieubezwaarlijk zijn. Gezien de omvang van de emissies, het risico van ophoping in het milieu vanwege de slechte afbreekbaarheid, en de mogelijke toxiciteit van met name kationische polymeren, is hier wellicht sprake van een potentieel milieuvraagstuk. Of watergedragen polymeren daadwerkelijk een probleem vormen voor het aquatisch milieu is nog niet duidelijk. Nader onderzoek naar de milieubezwaarlijkheid van watergedragen polymeren is hiervoor noodzakelijk.

Aanbevelingen

Nader onderzoek kan zich ten eerste richten op het kwantificeren van emissies van watergedragen polymeren, waarbij een breed scala aan toepassingen in beeld wordt gebracht. Verder verdient de aquatische toxiciteit van watergedragen polymeren meer aandacht. Aanvullend onderzoek kan zich vooral richten op het verzamelen van meer toxiciteitsdata van anionische en non-ionische polymeren. Ook wordt aanbevolen om meer toxiciteitsdata met bacteriën en algen te bepalen.

Afb. 3 - Effect van kationisch polymeer (foto rechts; waterconcentratie 0,5 mg/L; expositieduur 96 uur) op kieuwweefsel van een vis in vergelijking met gezond kieuwweefsel (foto links) [4]. Door een sterke vergroeiing van de kieuwfilamenten is de zuurstofopnamecapaciteit van de vis sterk afgenomen.



Een eventuele oplossing van dit potentiële probleem kan in eerste instantie worden gezocht in de preventieve sfeer, zoals bijvoorbeeld optimalisatie van het gebruik van poly-electrolyten voor de slib-ontwatering in rioolwaterzuiveringsinstallaties. Daarnaast kan gedacht worden aan het inzetten van adequate zuiveringstechnieken. Polymeerdispersies zijn namelijk goed verwijderbaar uit het afvalwater door middel van binding aan slib, gezien de hoge adsorptiecoëfficiënten van deze stoffen. Waterzuiveringstechnieken zijn door de industrie ook als oplossingsstrategie voorgesteld.

Een inventarisatie van mogelijke zuiveringstechnieken voor watergedragen polymeren is daarom gewenst.

Tenslotte wordt op basis van de beschreven bevindingen over persistentie en toxiciteit aanbevolen om bij de WVO-vergunningverlening meer aandacht te besteden aan de beoordeling van lozingen van watergedragen polymeren.

Nawoord

Dit artikel is gebaseerd op een tweetal onderzoeksrapporten van RIZA en RITOX [2, 4]. Beide studies zijn verkennend van aard. Exemplaren hiervan zijn verkrijgbaar bij het RIZA. Als u inhoudelijk commentaar of vragen heeft naar aanleiding van dit artikel, kunt u zich wenden tot de heer Breedveld van het RIZA (0320-298491). Uw reacties kunnen dan worden meegenomen in eventuele vervolgstudies.

Literatuur

1. Emissieregistratie (1994). *Emissies in Nederland-1992. Bedrijfsgroepen, regio's en individuele stoffen, ramingen* 1993. Nr. 21, oktober 1994, publicatierijks ER.
2. Breedveld, L. W. (1996). *Een probleemverkenning naar de milieubezwaarlijkheid van watergedragen polymeren*. Nota nr. 96.006, RIZA, Lelystad.
3. Ham, L. P. en Risselada, J. (1991). *Koel- en ketelwater toevoegingen: hoe gaat het RIZA hier mee om?* RIZA, Lelystad.
4. Loon, W. M. G. M. van en Hermens, J. L. M. (1995). *Aquatische toxiciteit van wateroplosbare en gedispergeerde polymeren*. RITOX, Utrecht.

• • •

Symposium Waterrecycling in de Industrie

Het Nederlands Studie Centrum organiseert een symposium 'Waterrecycling in de Industrie' op 26 november 1997 in het Hilton Hotel in Rotterdam.

Nadere inlichtingen: Nederlands Studie Centrum, Postbus 330, 3130 AH Vlaardingen, telefoon 010-434 9966.

TU Delft

Nieuws uit de vakgroep Waterbeheer, Milieu- en Gezondheidstechniek

50ste Vakantiecursus in Drinkwatervoorziening 'Uitdagingen voor de drinkwatersector'

Cursus

Onder auspiciën van de Faculteit der Civiele Techniek van de Technische Universiteit te Delft en met medewerking van de Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland (VEWIN) en de Vereniging van Waterleidingbelangen in Nederland (VWN) zal op vrijdag 9 januari 1998 de 50ste Vakantiecursus in Drinkwatervoorziening worden gegeven, waarvoor de Commissie van Voorbereiding als titel 'Uitdagingen voor de drinkwatersector' heeft gekozen.

Deelname

De cursus is bedoeld als post-academische scholing voor allen die bij het waterleidingvak betrokken zijn. Hoewel het niveau van de cursus daarmee aansluit op een academische opleiding kunnen ook andere belangstellenden de cursus bijwonen.

Programma

Het programma ziet er als volgt uit:

9.30 uur, Ontvangst met koffie.

- Opening door de dekaan.
- Lessen uit 50 jaar Vakantiecursus, prof. ir. J. C. van Dijk (TUD)
- Drinkwater en volksgezondheid, prof. dr. J. Huisman (TUD/EUR)
- Drinkwater en waterbeheer, prof. ir. J. de Jong (TUD/RWS)
- De drinkwatervoorziening van 2023, prof. dr. J. Dogterom (VU/ICWS)

Forumdiscussie o.l.v. Paul Witteman

thema's: Marktwerving en/of kwaliteit
Schaalvergroting en/of waterspoor
Nederland en/of buitenland
Natuur en milieu en/of 'lage prijs'
deelnemers: Consumentenbond, Ver. Krachtwerktuigen, Politiek (rechts & links), Natuur en milieu, Waterbeheerders, Economische zaken.

- Watertheater

Plaats

De cursus wordt gegeven in collegezaal A van het gebouw voor Civiele Techniek (Stevinweg 1 te Delft).

Kosten

Het cursusgeld bedraagt 200 gulden.

Hierin is inbegrepen:

- de deelname aan de cursus;
- de deelname aan de lunch;
- een exemplaar van de cursusbundel.

Nieuwjaarsborrel

Na afloop van de cursus wordt U namens Kiwa en VEWIN een nieuwjaarsborrel aangeboden om het jaar 1998 op een feestelijke manier in te luiden.

Inschrijving

In H₂O nr. 22 zal een brochure met inschrijfformulier worden opgenomen. Tevens kunt U bij het secretariaat deze brochure opvragen.

Inlichtingen en correspondentie

Inlichtingen worden verstrekt door het Secretariaat van de Vakantiecursussen in Drinkwatervoorziening. Ook uw correspondentie kan aan dit adres worden gericht. Het secretariaat van de Vakantiecursussen in Drinkwatervoorziening M. van der Meulen (student-assistent), Stevinweg 1, kamer 4.44, 2628 CN Delft, telefoon 015-278 78 94.



Vereniging voor Waterleidingbelangen in Nederland

Najaarsvergadering van VWN in teken Benchmarking

De najaarsvergadering van de VWN op dinsdag 2 december a.s. zal in het teken staan van het onderwerp Benchmarking. Aansluitend aan de huishoudelijke vergadering, die om 10.00 uur begint, start om 10.30 uur een programma met daarin een aantal interessante sprekers rond het actuele onderwerp Benchmarking. De bijeenkomst zal om 13.00 worden besloten met een lunch. Vergaderlocatie: Kiwa te Nieuwegein. Uitnodiging en nadere informatie volgen zo spoedig mogelijk.

Studiedag over leiding-informatiesystemen

De programmacommissie D van de VWN mag zich de laatste jaren verheugen in grote belangstelling vanuit de bedrijfstak voor de door haar georganiseerde bijeenkomsten.

Dit najaar zal de programmacommissie met een studiedag stilstaan bij de grote vooruitgang die naar verwachting de