

Augustus 2000

# **Niet-biocide koelwateradditieven en drinkwatervoorziening**



---

ir. M.W.M. Tielemans  
drs. J.Volz



Rijkswaterstaat/RIZA  
Rijksinstituut voor  
Integraal Zoetwaterbeheer en  
Afvalwaterbehandeling  
Documentatie  
Postbus 17  
8200 AA Lelystad

Augustus 2000

# **Niet-biocide koelwateradditieven en drinkwatervoorziening**

## **Auteurs**

ir. M.W.M. Tielemans (NV Duinwaterbedrijf Zuid-Holland)  
drs. J.Volz (NV Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch)

## **Uitgever**

Vereniging van Rivierwaterbedrijven - RIWA

<b>INHOUDSOPGAVE</b>	<b><u>PAGINA</u></b>
VOORWOORD	3
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 ACHTERGROND	9
3 INVENTARISATIE KOELWATERLOZINGEN MAAS	11
4 GEBRUIKSGEGEVENS NIET-BIOCIDE KOELWATERADDITIEVEN	13
5 TOXICITEITSGEGEVENS NIET-BIOCIDE KOELWATERADDITIEVEN	14
6 PRIORITAIRE NIET-BIOCIDE KOELWATERADDITIEVEN	17
7 ANALYSEMETHODEN NIET-BIOCIDE KOELWATERADDITIEVEN	18
8 DISCUSSIE	19
9 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	20
LITERATUUR	21
BIJLAGE	23

## VOORWOORD

De RIWA-Projectgroep Koelwateradditieven kwam tussen januari 1997 en juli 1998 in totaal vier keer bijeen en bestond uit de volgende personen:

Ir. M.W.M. Tielemans (DZH, Den Haag), voorzitter

Drs. J. Volz (WBB, Werkendam), secretaris

Drs. Ing. C. Baltus (RIZA, Lelystad)

M.W. Groeneveld (WRK, Andijk)

Dr. F. van Hoof (AWW, Antwerpen)

S. Scholdis (BIWM, Brussel).

Voor hun inhoudelijke bijdragen is de projectgroep Drs. R.P.M. Berbee (RIZA, Lelystad) en Ing. R. Goossens (BIWM, Brussel) erkentelijk. Secretariële ondersteuning werd verleend door A. Bos (WBB, Werkendam). Het RIWA-secretariaat te Amsterdam was behulpzaam bij het verzamelen van informatie over koelwaterlozingen in het Franse en Waalse stroomgebied van de Maas. Gegevens over het Nederlandse stroomgebied werden verschaft door P.J. Baars (RIZA, Lelystad). Last but not least is de projectgroep dank verschuldigd aan firma's Nalco Chemical B.V. en Hercules Betz-Dearborn voor het verstrekken van waardevolle informatie.



## SAMENVATTING

Het toevoegen van hulpstoffen (=additieven) voor het beheersen van biologische aangroei en/of het voorkomen van corrosie en de vorming van afzettingen in het koelsysteem is zowel in elektriciteitscentrales als in de industrie gebruikelijk. Om de risico's van deze stoffen voor de drinkwatervoorziening te kunnen inschatten heeft de RIWA in 1997 een projectgroep belast met het uitvoeren van een inventariserend onderzoek naar de aard, hoeveelheid en toxiciteit van de meest relevante koelwateradditieven (met uitzondering van biociden). De achtergronden voor dit onderzoek worden uitvoerig toegelicht in de hoofdstukken 1 en 2. Op basis van een inventarisatie van de koelwaterlozingen in het Maasstroomgebied (hoofdstuk 3) en van de gegevens over het gebruik en de toxiciteit van de gangbare koelwateradditieven (hoofdstukken 4 en 5) heeft de projectgroep zes prioritaire stoffen geselecteerd die voor nader onderzoek in aanmerking zouden komen (hoofdstuk 6). Er bleken echter geen kant en klare analysemethoden voor deze prioritaire stoffen beschikbaar te zijn (hoofdstuk 7). Gelet op de kosten voor het ontwikkelen van geschikte analysemethoden en de relatief geringe risico's van deze stoffen voor de drinkwatervoorziening achtte de projectgroep verder onderzoek overbodig (hoofdstuk 8). De bevindingen van de projectgroep mondden uit in de volgende conclusies en aanbevelingen (hoofdstuk 9):

*De risico's van de onderzochte niet-biocide koelwateradditieven voor de drinkwatervoorziening lijken gering, met uitzondering van de omstandigheid dat fosfonaten kunnen worden omgezet in AMPA (Aminomethyl phosphonic acid = aminomethylfosfonzuur). Er is geen aanleiding voor het ontwikkelen van aanvullende analysemethoden of het monitoren van deze stoffen in het RIWA-meetnet. Wél dient de drinkwatersector zich te bezinnen op mogelijkheden om het vóórkomen van fosfonaten in het aquatisch milieu terug te dringen, temeer omdat deze stofgroep een zeer breed toepassingsspectrum heeft.*

## 1 INLEIDING

In de eerste helft van de jaren '80 heeft de RIWA-Werkgroep Koelwater de thermische effecten van koelwaterlozingen onderzocht. Toen bleek dat deze effecten voor de Rijn en de Maas gering waren is de werkgroep opgeheven. Koelwaterlozingen kunnen echter ook langs andere weg tot een verslechtering van de waterkwaliteit leiden. In het merendeel van de koelsystemen wordt het koelwater door de toevoeging van additieven geconditioneerd. Om biologische aangroei ("bio-fouling") tegen te gaan worden biociden gebruikt. Daarnaast worden anticorrosiemiddelen toegepast en middelen om afzettingen ("scaling") in koelsystemen te voorkomen.

De actualiteit van deze problematiek werd omstreeks 1996 in RIWA-kring steeds meer onderkend. Ten eerste werd bekend dat sommige koelwateradditieven (met name bepaalde fosfonaten) een rol speelden als "precursors" van AMPA ("Aminomethyl phosphonic acid"), de voornaamste metaboliet van het herbicide glyfosaat, die destijds vooral in het Maaswater in hoge concentraties (tot ca. 5 µg/l) werd aangetroffen (MEERKERK & PUIJKER 1997). Ten tweede lag een forse uitbreiding van het langs de Maas opgestelde opwekkingsvermogen (kerncentrales Chooz B1 en B2, samen 3.000 MWe, 1996/97) in het verschiet. Ten derde kwam de RIWA eind 1996 tot de ontdekking dat het Nederlandse College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen op 5 juli van dat jaar de gecombineerde toepassing van natriumbromide en chloor als koelwaterbiocide had goedgekeurd, zonder voldoende rekening te houden met de risico's voor de drinkwatervoorziening (toename bromidegehalte in Rijn en Maas en toename bromaatgehalte in geozoniseerd drinkwater).

Deze ontwikkelingen gaven de aanzet tot de oprichting van de RIWA-Projectgroep Koelwateradditieven en in het RIWA-Jaarplan 1997 werd een bedrag van fl. 25.000 beschikbaar gesteld voor het door deze projectgroep te verrichten onderzoek (bemonsteren en analyseren van koelwaterlozingen). Gelet op het feit dat zowel de AMPA- als de bromideproblematiek in de Rijn minder acuut was, kreeg de projectgroep opdracht voor het uitvoeren van een inventariserend onderzoek naar de koelwateradditieven (aard, toxiciteit, hoeveelheid) die in het stroomgebied van de Maas worden gebruikt. Gehoopt werd dat de onderzoeksresultaten zouden bijdragen aan een inschatting van de risico's van deze stofcategorie voor de drinkwatervoorziening.

In dit kader was van meet af aan duidelijk dat aansluiting moest worden gezocht bij het onderzoek dat al door het RIZA (Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterzuivering) was uitgevoerd, op gang gebracht en gepland. Uit verkennende contacten bleek al direct dat de koelwaterprojecten van RIWA en RIZA goed op elkaar aansloten, ook al waren er geringe accentverschillen (zo was het RIZA-onderzoek gericht op biociden, terwijl de RIWA vooral de overige

koelwateradditieven in beeld wilde brengen). Op grond hiervan werd geconcludeerd dat directe participatie van RIZA in de projectgroep in het belang van beide organisaties was. De meest recente resultaten van het RIZA-onderzoek zijn beschreven in BALTUS et al. 1999.

Naast de inbreng uit RIZA-kring waren voor de projectgroep ook de tegelijkertijd plaatsvindende activiteiten van de RIWA-Projectgroep Stofstudies van belang. Onder auspiciën van deze projectgroep was namelijk in 1997 begonnen aan het samenstellen van een overzichtsdokument over biociden, waarin naast houtverduurzamingsmiddelen en aangroeiwerende verven ook koelwaterbiociden onder de loep werden genomen. Om deze reden richtte de RIWA-Projectgroep Koelwateradditieven zich primair op stoffen die niet als biocide maar als corrosie-inhibitoren, inhibitoren voor de aangroei van kalkkristaldeeltjes enz. worden ingezet.



## 2 ACHTERGROND

Koelwater wordt in elektriciteitscentrales gebruikt voor condensatie van stoom ten behoeve van een zo hoog mogelijk rendement bij de elektriciteitsopwekking en in de industrie voornamelijk voor warmtetransport in procesinstallaties en afvoer van restwarmte. In Nederland wordt jaarlijks in totaal ca. 12 miljard m<sup>3</sup> koelwater gebruikt, waarvan ca. 98% afkomstig is uit oppervlaktewater. Hiervan komt ca. 75% voor rekening van de elektriciteitssector (VROM 1996). In Nederland wordt meer dan 99% van het koelwater toegepast in doorstroomkoelsystemen. Over de situatie in de andere landen in het Rijn- en Maasstroomgebied zijn geen gegevens bekend, maar het is aannemelijk dat ook daar in overwegende mate sprake is van doorstroomkoeling. Voor al deze landen geldt dat het lozen van koelwater onderworpen is aan een vergunningsplicht.

Polyfosfonaten (organische fosforverbindingen met meer dan één C-P binding) zijn goed in water oplosbaar en zowel thermisch als chemisch vrij stabiel. Zij spelen een belangrijke rol bij de formulering van zowel wasmiddelen als koelwateradditieven, maar kennen daarnaast ook nog tal van andere industriële toepassingen. De polyfosfonaten vormen een bijzonder punt van zorg voor de drinkwatersector, omdat er in deze groep ook verbindingen voorkomen die afbreken tot aminomethylfosfonzuur (AMPA), dat tevens een afbraakproduct is van het onkruidbestrijdingsmiddel glyfosaat (MEERKERK & PUIJKER 1997). AMPA is weliswaar weinig toxisch voor de mens (HOPMAN et al. 1995), maar afbraakproducten van bestrijdingsmiddelen zijn in de Europese Drinkwaterrichtlijn van november 1998 aan dezelfde norm gebonden als de bestrijdingsmiddelen zelf, namelijk 0,1 µg/l.

Een andere mogelijk problematische stofgroep zijn watergedragen polymeren die o.a. worden gebruikt ter voorkoming van metaalafzetting in koelwatersystemen. Gezien de omvang van de emissies (geschat totaal verbruik in Nederland: 240 ton/jaar), het risico van ophoping in het milieu vanwege slechte afbreekbaarheid, en de ecotoxiciteit van met name kationische polymeren is waakzaamheid t.a.v. deze stofgroep geboden (BREEDVELD & VAN LOON 1997).

Voor de aangroeibestrijding (slimvormende bacteriën, schelpdieren etc.) in doorstroomkoelsystemen worden meestal oxidatieve biociden ingezet. Daarbij gaat het voornamelijk om middelen op basis van actief chloor zoals chloorbleekloog. Een bezwaar van koelwaterchlooring is de vorming en lozing van schadelijke haloformen en andere gehalogeneerde verbindingen, reden waarom de Nederlandse overheid in 1996 met de industrie heeft afgesproken om het gebruik van chloorbleekloog en andere koelwaterbiociden terug te brengen (BERBEE 1997). In recirculatiekoelsystemen worden zowel oxidatieve als niet-oxidatieve biociden of een combinatie van beide toege-

past. Tot de gangbare niet-oxidatieve biociden behoren o.a. quaternaire ammoniumverbindingen, polyaminen en organische chloor-, broom- en zwavelverbindingen (RIZA 1992).

Het totale jaarverbruik aan actief chloor in Nederland wordt geschat op 1800 ton en dat aan geformuleerde niet-oxidatieve biociden (gehalte aan werkzame stof 1-50%) op ca. 360 ton (VROM 1996). Deze verhouding komt goed overeen met de schattingen van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM), nl. 93% chloor en chloorvormende verbindingen tegenover 7 % organische biociden (TAS et al. 1996).

**Tabel 1 Gebruiksgegevens van koelwaterbiociden in Nederland (BALTUS & BERBEE 1996)**

<i>Categorie</i>	<i>Stof</i>	<i>Gebruikshoeveelheid</i> <i>(ton/jaar actieve stof)</i>
<b>Niet-oxidatief</b>	$\beta$ -Broom- $\beta$ -nitrostyreen	1,95
	Isothiazoline <sup>1</sup>	1,5
	Methyleenbisthiocynaat	1,45
	2,2-Dibroom-3-nitropropionamide	0,8
	Glutaaraldehyde	0,75
<b>Oxidatief</b>	Natriumhypochloriet (chloorbleekloog)	1800 <sup>2</sup>
	Natriumbromide	22,5 <sup>3</sup>
	1-Broom-3-chloor-5,5-dimethylhydantoïne	1,0

De genoemde stoffen zijn in de RIWA-Stofstudie Biociden (GROSHART & BALK 1998) nader onderzocht. Daarbij kwam als problematisch naar voren dat er in de internationale literatuur geen geschikte analysemethoden konden worden gevonden voor o.a. isothiazolines, organische broomverbindingen en hydantoinen in oppervlaktewater. Ook t.a.v. het gedrag van deze stoffen in het milieu en bij de drinkwaterzuivering en t.a.v. de mogelijke risico's voor het aquatisch milieu en de volksgezondheid signaleerde de RIWA-stofstudie grote kennisleemtes.

<sup>1</sup> Verzamelnaam voor combinatie van 5-Chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on en 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on in een vaste verhouding van 3:1

<sup>2</sup> Uitgedrukt als actief chloor

<sup>3</sup> Uitgedrukt als actief broom

### 3 INVENTARISATIE KOELWATERLOZINGEN MAAS

Op basis van de gegevens die de projectgroep op aanvraag zijn verstrekt door de Franse, Waalse en Nederlandse autoriteiten kan het volgende overzicht worden gegeven.

**Tabel 2 Grote koelwaterlozingen in het Maasstroomgebied**

LOZER	PLAATS	MAX. LOZINGSDEBIET [M <sup>3</sup> /S]	OPMERKINGEN
EdF-kerncentrales	Chooz (F)	2,4	Spuidebiet recirculatiekoelsysteem Totaal vermogen 2900 Mwe (2 eenh.)
Electrabel-kerncentrales	Tihange (B)	112	Totaal vermogen 2907 Mwe (3 eenh.)
Centrale de Awirs	Flemalle (B)	30,5	
Centrale TGV	Seraing (B)	8,0	
Centrale de Bressoux	Liège (B)	5,4	
Intradel	Herstal (B)	1,5	
DSM	Geleen (NL)	0,4	Lozing via AWZI op zijrivier Maas
EZH-centrale	Maasbracht (NL)	50,0	
EZH/Demkolec-centrales	Buggenum (NL)	18,6	
EZH-centrale	Geertruidenberg (NL)	59,5	Thermoshock (géén chemicaliën)
AVI-centrale	Moerdijk (NL)	11,8	Thermoshock (géén chemicaliën)

Uit tabel 2 kan bij wijze van rekenvoorbeeld worden afgeleid dat een permanente dosering van slechts 1 mg/l koelwateradditief in al deze centrales/industrieën zou leiden tot een geaccumuleerde vracht van 0,3 g/s oftewel ca. 9500 ton/jaar aan de benedenloop van de Maas. Daarbij is verondersteld dat de koelwaterdebieten altijd maximaal zijn en geen afbraak van het additief in de rivier optreedt. Beide veronderstellingen zijn weinig realistisch, maar dat is geen bezwaar voor een eerste grove schatting van het risicopotentieel van grootschalige koelwaterconditionering in het Maasstroomgebied.

De in tabel 2 vermelde maximale koelwaterdebieten zijn afgeleid uit de lozingsvergunningen van de betreffende elektriciteitscentrales resp. industriebedrijven. In de praktijk zal dit maximale debiet slechts incidenteel optreden (bij piekbelasting). Bovendien zijn vrijwel alle moderne centrales uitgerust met een recirculatiekoelsysteem (Chooz) of met koeltorens. In het laatste geval bevatten de lozingsvergunningen voorschriften m.b.t. het koeltorengebruik, afhankelijk van factoren als het debiet van de Maas en de maximaal toegestane opwarming ( $\Delta T$ ) van het Maaswater. Of en zo ja



op welke wijze het koelwater in deze centrales geconditioneerd wordt, kon de projectgroep slechts in een aantal gevallen achterhalen. In de kerncentrales van Chooz worden tot nu toe in het geheel geen chemicaliën gebruikt, maar het massale optreden van pathogene amoeben in het koelwater heeft ertoe geleid dat thans een chloordosering wordt overwogen. Van de Nederlandse centrales is bekend dat voor de aangroeibestrijding vooral thermoshock en oxidatieve biociden op chloorbasis (met name chloorbleekloog) worden toegepast.

Alle in tabel 2 genoemde elektriciteitscentrales langs de Maas maken gebruik van doorstroomkoeling (uitzondering: Chooz). In het algemeen worden niet-biocide koelwateradditieven in deze doorstroomsystemen niet of nauwelijks toegepast. Hieruit volgt dat de kleinschaligere doch veel talrijkere recirculatiekoelsystemen vermoedelijk de belangrijkste bijdrage aan de belasting van de Maas leveren. Kwantitatieve gegevens hieromtrent (aantal systemen, lozingsdebieten, aard en hoeveelheid van aldaar toegepaste additieven) ontbreken echter nagenoeg volledig.



#### 4 GEBRUIKSGEGEVENS VAN NIET-BIOCIDE KOELWATERADDITIEVEN

Indien het koelwater wordt geconditioneerd, blijft dit in doorstroomsystemen doorgaans beperkt tot de dosering van biociden. In deze systemen wordt er algemeen naar gestreefd het optreden van corrosie al bij voorbaat te minimaliseren door toepassing van hoogwaardige, corrosievaste materialen en afzettingen worden primair voorkomen door een juiste dimensionering van het systeem (vermijden van dode hoeken en handhaven van een afdoende stroomsnelheid). In recirculatiesystemen worden daarentegen veelal behalve biociden ook middelen toegevoegd om corrosie en de vorming van afzettingen tegen te gaan. Hiervoor worden tegenwoordig vaak organische additieven zoals fosfonaten, acrylaten en gesulfoneerde copolymeren gebruikt (RIZA 1992).

Het totale gebruik van niet-biocide koelwateradditieven zoals corrosieremmers, hardheidsstabilisatoren en dispergeermiddelen is in Nederland geschat op 1500-1800 ton per jaar (BLOEMKOLK 1995). Bijlage 1 geeft een opsomming van stoffen die bij een RIZA-inventarisatie werden aangetroffen in geformuleerde koelwateradditieven. Deze lijst is enigszins "ingedikt" door weglating van triviale anorganische chemicaliën zoals zoutzuur en metaalzouten. Tabel 3 geeft een overzicht van de belangrijkste niet-biocide koelwateradditieven. De gebruikshoeveelheden zijn geschat op basis van de door leveranciers van deze middelen verstrekte informatie.

**Tabel 3 Belangrijkste niet-biocide koelwateradditieven in de Beneluxlanden**

STOF(GROEP)	GESCHAT GEBRUIK TONNEN/JAAR
FOSFONATEN	
Fosfonobutyltricarboxylzuur (PBTC)	10
1-Hydroxyethaan-1,1-difosforzuur (HEDP)	50-100
Hydroxyfosforazijnzuur	10
Aminotri(methyleenfosforzuur) (ATMP)	10
Tetrafosfonaat	10
POLYMEREN	
Acrylaat copolymeer (AA/HPA)	20-50
Acrylaat copolymeer (HPS I)	50-100
Acrylaat copolymeer (HPS II)	10-20
Polyacrylzuur (PAA)	20-50
Polymaleïnezuur (PMA)	10
Polyoxyethyleen-polyoxypropyleen	10

## TOXICITEITSGEGEVENS NIET-BIOCIDE KOELWATERADDITIEVEN

De projectgroep heeft een beknopt literatuuronderzoek verricht naar de toxiciteit van een aantal gangbare koelwateradditieven. In de onderzochte literatuur worden doorgaans de volgende toxiciteitsgegevens vermeld:

LD<sub>50</sub> = stofdosis die na een bepaalde blootstellingsduur 50% van de testorganismen doodt [mg/kg lichaamsgewicht]

LC<sub>50</sub> = stofconcentratie die na een bepaalde blootstellingsduur 50% van de testorganismen doodt [mg/l]

EC<sub>50</sub> = stofconcentratie die na een bepaalde blootstellingsduur een bepaald effect (b.v. verminderde groei of voortplanting) heeft op 50% van de testorganismen [mg/l]

NOEC = stofconcentratie die na een bepaalde blootstellingsduur geen waarneembaar effect (b.v. verminderde groei of voortplanting) heeft op de testorganismen [mg/l]

Een belangrijk onderscheid dat hierbij gemaakt wordt is dat tussen acute toxiciteit (korte blootstellingsduur) en chronische toxiciteit (lange blootstellingsduur). De toxiciteit van een stof kan als volgt worden geclassificeerd (GROSHART & BALK., 1998):

Aquatische toxiciteit (volgens indeling RIZA)

	Acuut	Chronisch
zeer toxisch	LC <sub>50</sub> <1 mg/l	LC <sub>50</sub> <0,01 mg/l
matig toxisch	LC <sub>50</sub> 1-10 mg/l	LC <sub>50</sub> 0,01-0,1 mg/l
weinig toxisch	LC <sub>50</sub> 10-100 mg/l	LC <sub>50</sub> 0,1-1 mg/l
zeer weinig toxisch	LC <sub>50</sub> >100 mg/l:	LC <sub>50</sub> >1 mg/l:

Toxiciteit (expert judgement)

zeer toxisch	LD <sub>50</sub> <200 mg/kg
matig toxisch	LD <sub>50</sub> 200-2000 mg/kg
weinig toxisch	LD <sub>50</sub> >2000 mg/kg

### 5.1. Fosfonaten

Aan de databank ISIS van Haskoning konden de volgende gegevens m.b.t. de toxiciteit van HEDP en ATMP voor zoogdieren worden ontleend:

HEDP:	Rat LD <sub>50</sub>	2100 mg/kg; niet carcinogeen/mutageen;
ATMP:	Rat LD <sub>50</sub>	2100 mg/kg; niet carcinogeen/mutageen.

Voor de aquatische toxiciteit van HEDP vermeldt deze databank:

Watervlo ( <i>Daphnia</i> )	24hLC <sub>50</sub>	165 mg/l
Vis ( <i>Leuciscus idus</i> )	48hLC <sub>50</sub>	207 mg/l

De hierna volgende aanvullende gegevens over de toxiciteit van de fosfonaten zijn ontleend aan VAN GENDEREN-TAKKEN, 1997.

De acute toxiciteit van HEDP en ATMP voor waterorganismen is doorgaans zeer gering, d.w.z. >100 mg/l bij vissen en ongewervelde dieren. De gevoeligste ongewervelde organismen zijn schelpdieren, omdat zij voor de groei van hun schelp afhankelijk zijn van de afzetting van  $\text{Ca}^{2+}$ -ionen, die door de fosfonaten worden gecomplexeerd. Voor HEDP is de NOEC voor de oester *Crassostrea virginica* 51,7 mg/l. De  $\text{EC}_{50}$  voor deze oester bedraagt 89 mg/l voor HDEP en 201 mg/l voor ATMP.

Voor de chronische toxiciteit voor de regenboogforel *Oncorhynchus mykiss* worden de volgende waarden genoemd:

14dNOEC	60 mg/l voor HEDP
96hLC <sub>50</sub>	368 mg/l voor HEDP resp. 160 mg/l voor ATMP
60dNOEC	23 mg/l voor ATMP
60dEC <sub>50</sub>	47 mg/l voor ATMP

voor de watervlo *Daphnia magna*:

28dNOEC	12 mg/l voor HEDP resp. 25 mg/l voor ATMP
48hEC <sub>50</sub>	527 mg/l voor HEDP resp. 297 mg/l voor ATMP

en voor de alg *Selenastrum*:

96hNOEC	1,3 mg/l voor HEDP resp. 7,4 mg/l voor ATMP
96hEC <sub>50</sub>	3 mg/l voor HEDP resp. 19,6 mg/l voor ATMP.

De resultaten voor algen worden sterk beïnvloed door de complexerende werking van de fosfonaten voor metaalionen, waardoor de biobeschikbaarheid van deze ionen, nodig voor de algengroei, wordt verlaagd.

Voor de aardworm *Eisenia foetida*, de kwartel *Colinus virginianus* en de wilde eend *Anas platyrhynchos* worden toxiciteitswaarden van >1000 mg HEDP/kg lichaamsgewicht (aardworm) resp. >2510 mg HEDP of ATMP/kg lichaamsgewicht (kwartel, eend) gerapporteerd.

Samenvattend lijkt dus zowel de acute als de chronische toxiciteit van fosfonaten mee te vallen. Er dient nog wel een slag om de arm te worden gehouden, daar niet van alle toegepaste fosfonaten gegevens konden worden gevonden en er geen humane toxiciteitsgegevens bekend zijn. De meest toegepaste fosfonaten lijken ook slechts geringe bioaccumulatie te vertonen. Dit is in overeen-



stemming met de lage octanol-water verdelingscoëfficiënten van deze goed in water oplosbare verbindingen.

### 5.2. Tolyltriazol

Gegevens over de toxiciteit van tolyltriazol zijn zeer schaars. Volgens de ISIS-databank is de stof matig toxisch ( $LD_{50}$  van 675 mg/kg voor ratten). Daarnaast is de stof volgens deze bron niet carcinogeen of mutageen. Op grond van deze beperkte informatie kan echter geen betrouwbare uitspraak worden gedaan over de toxiciteit van tolyltriazol.

### 5.3. Polymeren

De aquatische milieutoxiciteit van watergedragen polymeren is recentelijk besproken in BREEDVELD & VAN LOON 1997. In het algemeen is geen sprake van carcinogeniteit of mutageniteit. Gezien het hoge gemiddelde molecuulgewicht van deze polymeren zal er ook geen sprake zijn van bioaccumulatie. De polymeren zijn slecht afbreekbaar in het aquatische milieu. Met betrekking tot de toxiciteit voor aquatische organismen is een beperkte set gegevens bekend in de literatuur, voornamelijk gebaseerd op proeven met watervlooien en vissen. Voor een goede beoordeling van de toxiciteit voor het aquatische milieu moeten meer gegevens beschikbaar komen, onder andere ook voor algen en bacteriën. Uit de beschikbare literatuurgegevens blijkt, dat kationische polymeren toxischer zijn dan anionische of non-ionische polymeren, waarschijnlijk door interacties met de celmembranen van de betrokken organismen.

De in koelwateradditieven toegepaste polymeren zijn voornamelijk anionisch van aard, zodat verwacht mag worden dat de aquatische toxiciteit waarschijnlijk laag zal zijn.

Voor toxiciteitsgegevens van koelwaterbiociden wordt verwezen naar de overzichten in BALTUS & BERBEE 1996 en GROSHART & BALK 1998. Recent RIZA-onderzoek (BALTUS et al. 1999) leidde tot de conclusie “dat directe lozing van (met biociden behandelde) koelwater-effluenten tot grote problemen in het oppervlaktewater aanleiding kan geven”, waarbij vooral de hoge toxiciteit voor aquatische organismen zorgen baart.

## 6 PRIORITAIRE NIET-BIOCIDE KOELWATERADDITIEVEN

Aan de hand van de beschikbare toxiciteits- en verbruiksgegevens, het verwachte gedrag in de drinkwaterzuiveringsprocessen en het eerder aangetoond zijn van een stof in oppervlaktewater of drinkwater in Rijn, Maas of IJsselmeer (VAN GENDEREN & NOORDSIJ 1998) heeft de projectgroep een prioriteitsstelling uitgevoerd om te komen tot een selectie van niet-biocide stoffen waarvoor bezien zou moeten worden of er analysemethoden beschikbaar zijn of kunnen worden ontwikkeld. Deze selectie is weergegeven in Tabel 4.

**Tabel 4**      **Lijst van aandachtsstoffen**

CAS-NUMMER	STOFNAAM	TOXI- CITEIT <sup>1</sup>	AANGETROFFEN IN RIJN-, MAAS- EN/OF DRINKWATER	GEBRUIK TON/JAAR
37971-36-1	Fosfonobutyltricarboxylzuur (PBTC)	Laag	-	10
2809-21-4	1-Hydroxyethaan-1,1-difosfonzuur (HEDP)	Laag	-	50-100
23783-26-8	Hydroxyfosforazijnzuur	Laag	-	10
6419-19-8	Aminotri(methyleenfosfonzuur) (ATMP)	Laag	-	10
38820-59-6	Tetrafosfonaat	Laag	-	10
29385-43-1	Tolyltriazol (TTA) <sup>2</sup>	Matig?	Rijn: <1 µg/l (1988/89)	?

Fosfonaten zijn in de drinkwaterzuivering redelijk tot goed verwijderbaar m.b.v. de coagulatie die vrijwel overal wordt toegepast (KLINGER et al. 1998). De verwachte concentraties in het oppervlaktewater liggen bovendien ver beneden 1 mg/l, eerder in de orde van grootte van µg/l. Over het gedrag van tolyltriazol in de drinkwaterzuivering is niets bekend; gezien de goede oplosbaarheid in water mag niet worden uitgesloten dat de verwijderbaarheid slecht is. Vanuit de drinkwatervoorziening geredeneerd, vormen de in koelwateradditieven toegepaste polymeren geen probleem, daar zij naar verwachting goed verwijderd worden in de waterzuivering.

<sup>1</sup> Voor zoogdieren

<sup>2</sup> Vooral geselecteerd als frequent genoemd bestanddeel van producten voor koelwaterbehandeling (zie Bijlage 1)

## 7 ANALYSEMETHODEN NIET-BIOCIDE KOELWATERADDITIEVEN

De in Bijlage 1 opgenomen lijst van (niet-biocide) koelwateradditieven bevat voornamelijk polaire verbindingen en polymeren. Dit zijn in het algemeen moeilijk analytisch-chemisch in water te bepalen stoffen. Een ander probleem wordt gevormd door de triviale naamgeving en door de omstandigheid dat veruit de meeste van deze stoffen ook niet voorkomen in de NIST-database, d.w.z. er zijn geen GC-MS of LC-MS gegevens van bekend.

In het kader van het gelijktijdig met deze studie door het RIZA verrichte onderzoek naar de acute toxiciteit van koelwaterlozingen van recirculatiesystemen (BALTUS et al. 1999) werden monsters genomen en geconserveerd, in afwachting van de evaluatie van de analysemogelijkheden voor en de relevantie voor de drinkwatervoorziening van de geselecteerde koelwateradditieven. In samenwerking met RIZA en Kiwa Onderzoek en Advies is gezocht naar analysemethoden voor de geselecteerde prioritaire additieven. Ook werd navraag gedaan bij de leveranciers. Er bleken geen kant en klaar beschikbare methoden te bestaan, anders dan voor controle van de formuleringen. Deze methoden zijn volstrekt onvoldoende gevoelig om de additieven te kunnen bepalen in oppervlaktewater of koelwaterlozingen. Om meer kwantitatieve informatie te vergaren, zouden dus eerst nieuwe analysemethoden moeten worden ontwikkeld.

## 8 DISCUSSIE

Vanuit de drinkwatervoorziening geredeneerd lijkt het gebruik van de in deze studie geselecteerde (niet-biocide) koelwateradditieven weinig problematisch, gelet op hun betrekkelijk geringe zoogdiertoxiciteit. Fosfonaten komen in lage concentraties (orde van grootte maximaal enkele  $\mu\text{g/l}$ ) in het oppervlaktewater voor en zijn redelijk tot goed te verwijderen in de drinkwaterzuivering. Een probleem wordt echter gevormd door de omstandigheid dat de fosfonaten kunnen worden omgezet in AMPA. Omdat AMPA tevens een metaboliet is van het herbicide glyfosaat zal het onder de werking van de nieuwe Europese drinkwaterrichtlijn en de daarop gebaseerde herziene nationale regelgevingen mogelijk gebonden worden aan een norm van  $0,1 \mu\text{g/l}$  in drinkwater. Er is dus alle aanleiding voor de drinkwatersector om het vóórkomen van AMPA in het oppervlaktewater terug te dringen.

Van de gebruikte polymeren is het beeld ten aanzien van de toxiciteit onvollediger, maar de in koelwateradditieven toegepaste verbindingen zijn naar alle waarschijnlijkheid weinig-toxisch voor de mens en laten zich makkelijk verwijderen tijdens de drinkwaterbereiding. Vanuit het oogpunt van de bescherming van het aquatisch milieu dient er wel meer onderzoek te komen naar de ecotoxiciteit van deze polymere verbindingen.

Door het gebrek aan gegevens over de verwijderbaarheid en de toxiciteit van tolyltriaazol kan geen eindconclusie worden getrokken, maar op grond van de zeer lage concentraties van deze stof in het oppervlaktewater ( $<1 \mu\text{g/l}$ ) is het niet aannemelijk dat dit een probleemstof voor de drinkwatervoorziening is.

Gezien het beschikbare budget bestond de mogelijkheid om Kiwa te vragen een methode voor één van de stoffen van de prioritaire lijst te ontwikkelen en deze vervolgens te laten bepalen in de door het RIZA verzamelde monsters. Hierbij moet dan in eerste instantie worden gedacht aan een LC-MS-MS methode. Gelet op het voorgaande en de met methodenontwikkeling gepaard gaande kosten en tijdsbeslag, is hiervan afgezien.



## 9 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

De risico's van het gebruik van de in dit rapport besproken niet-biocide koelwateradditieven voor de kwaliteit van het oppervlaktewater vanuit het perspectief van de drinkwatervoorziening lijken gering, met uitzondering van de omstandigheid dat fosfonaten kunnen worden omgezet in AMPA. Er is geen aanleiding voor het ontwikkelen van aanvullende analysemethoden of het opnemen van bepaalde verbindingen in het RIWA-meetnet. Wél dient de drinkwatersector zich te bezinnen op mogelijkheden om het vóórkomen van fosfonaten in het aquatisch milieu terug te dringen, temeer omdat deze stofgroep een zeer breed toepassingsspectrum heeft.

## LITERATUUR

- BALTUS, C.A.M. & R.P.M.BERBEE 1996, Het gebruik van biociden in recirculatiekoelsystemen. RIZA-Rapport 96.036, Lelystad
- BALTUS, C.A.M., L.C.M. KERKUM, & P.G.M. KIENHUIS 1999, Acute toxiciteit van koelwaterlozingen van recirculatiekoelsystemen. Resultaten van veld- en laboratoriumonderzoek. RIZA-Rapport 99.025, Lelystad
- BERBEE, R.P.M. 1997, Hoe omgaan met actief chloor in koelwater? RIZA-Rapport 97.077, Lelystad
- BLOEMKOLK, J.W. 1995, Industriële koelwaterlozingen. Koelsystemen en emissies. RIZA-Rapport 95.050, Lelystad
- BREEDVELD, L.W. & W.M.G.M. van LOON 1997, Watergedragen polymeren: een probleem voor het aquatisch milieu? H<sub>2</sub>O, **30**, nr. 21, p. 649-651
- GENDEREN-TAKKEN, H. van 1997, Phosphonates in domestic laundry and cleaning agents - Environmental fate, behaviour and ecotoxicology (draft). Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, Zeist
- GENDEREN, J. van & A. NOORDSIJ 1998, Aandachtstoffen voor nader toxicologisch onderzoek. Een keuze uit de verbindingen die zijn gevonden in oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater. RIWA, Amsterdam
- GROSHART, C.P. & F. BALK 1998, Biociden. RIWA-Stofstudies, Amsterdam
- HOPMAN, R., E.F. BEERENDONK & L.M. PUIJKER 1995, Glyfosaat en AMPA bij de drinkwaterbereiding. Concentratie in ruw water en de invloed van de zuivering. Kiwa-rapport SWE 95.026, Nieuwegein
- KLINGER, J., F. SACHER, H. BRAUCH, D. MAIER & E. WORCH 1998, Verhalten organischer Phosphonsäuren bei der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wasser, **91**, p. 15-27

MEERKERK, M.A. & L.M. PUIJKER 1997, Onderzoek naar de herkomst van AMPA in het oppervlaktewater. RIWA, Amsterdam

RIZA 1992, Industriële koelsystemen: milieuaspecten en kosten. RIZA-Rapport 92.005, Lelystad

TAS, J.W., M. MONTFORTS, B.C. RADEMAKER & R. LUTTIK 1996, De milieu-evaluatie van organische niet-landbouwbestrijdingsmiddelen met USES 1.0. RIVM-rapport nr. 679101026, Bilthoven

VROM 1996, Brief van de Minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer aan de Tweede Kamer betreffende het Beleidsplan Niet-Landbouwbestrijdingsmiddelen. 's-Gravenhage

# BIJLAGE 1

## Actieve stoffen in 73 in Nederland toegelaten producten voor de koelwaterbehandeling (benamingen volgens productinformatie van de producenten)

ACTIEVE STOF/SAMENSTELLING	CAS-NR.
2-Amino-2-methyl-1-propanol (75%)	124-68-5
5-Carboxy-4-hexyl-2-cyclohexene-actanoic acid	
Acrylaat copolymeer	78266-09-8
Acrylamide	
Acrylamide Na-acrylaat copolymeer	25987-308
Acrylfosfono-copolymeer	
Acrylzuur	
Acrylzuur/1-allyloxy-2-hydropropylsulfonaat	78266-098
Acrylzuur-acrylamidesulfonzuur copolymeer	
Acrylzuur-hydroxylpropylacrylzuur-copolymeer, natrium	
Acrylzuur copolymeer	97953-25-8
Alkylfenoethoxylaar	
Aminomethyleentrfosfonzuur	6419-19-8
Benzotriazol	
Benzyl-diethyl[(2,6-xylyl-carbamoyl)ether]-ammoniumbenzoate	3734-33-6
Blokpolymeer propyleenoxide en ethyleenoxide (10%prop.eth.ox.)	
Blokpolymeer propyleenoxide en ethyleenoxide (80%prop.eth.ox.)	
Butyldiglycol	
Cationische polyamine	
Copolymeer acrylzuur-acrylamido-propaansulfonzuur	
Copolymeer van maleïnezuur en acrylzuur	
Copolymeer van maleïnezuur en allylsulfonaat	
Copolymeer van methacrylzuur en acrylamidesulfonzuur	
Cyclohexylamine	
Diethanolamine	111-42-3
Diethyleen-triaminepenta(methyleenfosfonzuur)	
Dioctylnatriumsulfosuccinaat	
EDTA-tetra-Na-zout	

ACTIEVE STOF/SAMENSTELLING	CAS-NR.
Fosfaatester	58855-63-3
Fosfonaat	
Fosfonobutyltricarboxylzuur	37971-36-1
Fosfonzuur	
Fosfonzuurderivaat	2809-21-4
Geethoxyleerd carbonzuur	
Geethoxyleerde ethercarbonzuren	
Geethoxyleerd nonylfenol (7EO)	
Geethoxyleerd nonylfenol (9EO)	
Gemodificeerde zure fosfaatester	
Gesulfoneerd copolymeer van styreen en maleïnezuur	
Gesulfoneerd polyacrylaat	
Gesulfoneerd styreen maleïnezuuranhydride	68037-40
Gesulfoneerd styrol copolymeer	
HEDP (hydroxyethaandifosforzuur)	2809-21-4
Hexamethyleentetra(methyleen)fosfonzuur	38820-59-6
Hydrazine-oplossing (15%)	
Hydrochinon	
Hydroxyethaan-1,1-difosforzuur	2809-21-4
Hydroxyethyleendicarbonzuur (60%)	2809-21-4
Hydroxyfosfoazijnzuur	
Hydroxyfosfonotricarbonzuur	13147-57-4
Hydroxyphosphoncarbonzuur	37971-36-1
Hydroxyphosphonocarbonzuur	13147-57-4
Hydroxyethyleenfosfonzuur	
Isopropanol	
Methyl-1-H-benzotriazol	29385-43-1
Methyldiglycol	
N,N-diethylhydroxylamine (85%)	3710-84-7
N,N-dimethylformamide	68-12-2
N,N-dimethyltalloil fatty acid	
n-gesubst. Alkanolamine	
Na-EDTA	



ACTIEVE STOF/SAMENSTELLING	CAS-NR.
Natrium polyacrylaat (55%)	
Natrium polymethacrylaat	25086-62-8
Natriumlignosulfonaat	
Natriummethylcocyltauraat	
Natriumpolyacrylaat	
Natriumtolyltriazol	41253-36-5
Natriumtriazol	
Nitrioltrimethyltrifosforzuur	6419-19-8
Organocarbonzuren	
Organofosfaten	
Organofosfonzuur	
Paraffinische minerale olie	
Phosfonobutaan-tricarbonzuur (50%)	37971-36-1
Polyacrylaat, Na-zout	25987-30-8
Polyacrylzuur	68979-09-4
Polyalkyleenglycol	
Polyamido-epichloorhydrine polymeer (20%)	25988-07-0
Polycarbonzuur	
Polycarboxylzuren	
Polydimethylsiloxaan	
Polyfosforester van triethanolamine	
Polyhydrische alkohol, non-ionogeen	
Polyoxyethyleen-oleaat	
Polyoxyethyleen (5)sorbitansequiolaat	
Polyoxyethyleenpolyoxypropyleen(30)polymeer	
Polyoxyethyleenpolyoxypropyleen(56)polymeer	
Propanol-2	
Propyleenoxide-ethyleenoxide blokcopolymeer	
Siliconenolie	63148-55-0
Sodiumlignosulfate	8061-51-6
Sorbitansequioleaat	
Sulfaminezuur	5329-14-6
Sulfaten en polyformamide verbindingen	

ACTIEVE STOF/SAMENSTELLING	CAS-NR.
Thiosuccinaat	
Tolyltriazol	29385-43-1
Tricarbonzuur	
Vetalkoholalkoxylaar	





### **Colofon**

Uitgever	Vereniging van Rivierwaterbedrijven - RIWA
Omslag en druk	B.V. Drukkerij De Eendracht, Schiedam

RIWA	Postbus 57212
	NL - 1040 BC Amsterdam
	Telefoon +31 (0)20 - 5840 666
	Fax +31 (0)20 - 688 1641





C 215