



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Afbraak van **polyacrylamide** en mogelijke vorming **acrylamide** in diepe plassen. Een literatuurverkenning.

Colofon

© RIVM 2023

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave.

Het RIVM hecht veel waarde aan toegankelijkheid van zijn producten. Op dit moment is het echter nog niet mogelijk om dit document volledig toegankelijk aan te bieden. Als een onderdeel niet toegankelijk is, wordt dit vermeld. Zie ook www.rivm.nl/toegankelijkheid.

DOI 10.21945/RIVM-2023-0126

M. Faber (auteur), RIVM
A. Negash (auteur), RIVM
J. Vink (auteur), Deltares
W. Verweij (auteur), Deltares
E. Brand (projectcoördinator en auteur), RIVM

Contact:
Theo Traas
Centrum voor Duurzaamheid, Milieu en Gezondheid (DMG)
theo.traas@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, directie bodem, ruimte en klimaatadaptatie in het kader van de opdracht 'Aanvullend literatuuronderzoek granuliet' (M/270089).

Dit is een uitgave van:
**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**
Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
Nederland
www.rivm.nl

en

Deltares
Postbus 177 | 2600 MH Delft
Nederland
www.deltares.nl

Publiekssamenvatting

Afbraak van polyacrylamide en mogelijke vorming acrylamide in diepe plassen. Een literatuurverkenning.

Zogeheten flocculanten worden steeds vaker gebruikt om zwevend stof en water sneller en beter van elkaar te scheiden. De flocculanten worden gebruikt om bagger, afvalwater of waswater uit (industriële) productieprocessen te verwerken. Bij dit proces ontstaan producten zoals slib- en filterkoek. Daarin kunnen nog restanten van de flocculanten zitten. De producten worden onder andere gebruikt om de bodem van diepe plassen op te hogen. Dat is nodig om het ecosysteem in de plas te herstellen nadat daar zand of grind uit is gewonnen.

Een van de gebruikte flocculanten is polyacrylamide. Als deze stof afbreekt, kan het giftige acrylamide ontstaan. Dit is een Zeer Zorgwekkende Stof (ZZS). Deze stoffen zijn gevaarlijk voor mens en milieu. De Nederlandse overheid wil daarom zo veel mogelijk voorkomen dat deze stoffen in het milieu terechtkomen. Het RIVM heeft nu in de wetenschappelijke literatuur verkend of polyacrylamide wordt afgebroken tot acrylamide in diepe plassen. Daarnaast is verkend of acrylamide kan worden afgebroken in een diepe plas.

Er blijkt nog onvoldoende bekend te zijn over de vorming en het vrijkomen van acrylamide in diepe plassen. Hierdoor is niet duidelijk of er risico's zijn voor planten en dieren die in de plassen leven. Of voor de mens als zij vis eten uit deze plassen. Wel blijkt dat acrylamide al in polyacrylamide zit en kan vrijkomen als polyacrylamide wordt gebruikt. Het is daarom niet uitgesloten dat acrylamide ook op deze manier in de plassen terecht kan komen.

Vanwege deze onzekerheden adviseert het RIVM om meer onderzoek te doen naar de vorming van acrylamide in diepe plassen. Ook moet onderzocht worden of acrylamide dat in polyacrylamide zit, vrij kan komen wanneer het in diepe plassen terecht komt. Tot slot adviseert het RIVM om voorzorgsmaatregelen te nemen als in diepe plassen producten worden gebruikt die zijn behandeld met polyacrylamide. Dat kan bijvoorbeeld door andere flocculanten te gebruiken, producten met flocculanten van te voren te onderzoeken op acrylamide of de kwaliteit van het oppervlaktewater te bepalen nadat het product erin is gebruikt.

Kernwoorden: flocculanten, polyacrylamide (PAM), acrylamide (AMD), diepe plassen, afbraak

Synopsis

Degradation of polyacrylamide and possible formation of acrylamide in deep ponds and lakes: a review of the literature.

With increasing frequency, substances known as flocculants are being used to separate solid particles from water because it is faster and more effective. Flocculants are used in sand dredging and when purifying wastewater or washings from industrial and other manufacturing processes in order to speed up the process of separation and lower the associated costs. During this process, products such as sludge cake and filter cake are formed. These may contain traces of the flocculants. Such products can be used to raise the bottom of deep ponds and lakes after sand or gravel has been excavated from them. This is done to make the bodies of water suitable for different uses, such as recreation or nature areas.

Polyacrylamide is one of the flocculants used. When polyacrylamide degrades, it can result in a toxic compound called acrylamide. Acrylamide is a Substance of Very High Concern (SVHC). Such substances are hazardous to people and the environment. For this reason, the Dutch government wants to prevent these substances from being released into the environment whenever possible. RIVM has now reviewed the scientific literature to understand whether polyacrylamide is being broken down to acrylamide in deep ponds and lakes. It has also explored whether acrylamide can further degrade in a deep pond or lake.

The results showed that too little is known about the formation and emission of acrylamide in deep bodies of water. As a result, it is unclear whether it poses a risk to the plants and animals that live in the ponds and lakes or to people, when they eat fish that lived in that water. Furthermore, there is evidence that polyacrylamide contains traces of acrylamide that may be emitted when polyacrylamide is used. It is therefore possible that acrylamide may end up in ponds and lakes via this route.

In light of this uncertainty, RIVM recommends further research into the formation of acrylamide in deep ponds and lakes. Another topic that should be studied is whether the acrylamide contained in polyacrylamide can be emitted when a polyacrylamide containing product is deposited in deep bodies of water. Lastly, RIVM recommends that precautions be taken when products that have been treated with polyacrylamide are used in deep ponds and lakes. Examples of precautionary actions are the use of other flocculants, or testing products with flocculants before use to determine whether they contain acrylamide. Another possibility is to monitor the quality of the surface water after the product has been used in a pond or lake.

Keywords: flocculants, polyacrylamide (PAM), acrylamide (AMD), deep ponds and lakes, degradation

Inhoudsopgave

Samenvatting — 9

1 Inleiding — 13

- 1.1 Aanleiding — 13
- 1.1.1 Vraagstelling — 14
- 1.1.2 Afkadering van het project — 15
- 1.2 (Poly)acrylamiden (PAM) — 15
- 1.3 Acrylamide (AMD) — 16
- 1.4 Leeswijzer — 17

2 Relevante beleids- en normenkaders — 19

- 2.1 Besluit en regeling bodemkwaliteit — 19
- 2.2 Beleid voor Zeer Zorgwekkende Stoffen — 19
- 2.3 Milieukwaliteitsnormen — 20

3 Literatuurverkenning — 23

- 3.1 Werkwijze — 23
- 3.2 Afbraak PAM en vorming AMD — 23
- 3.2.1 Thermische afbraak — 24
- 3.2.2 Fotodegradatie — 25
- 3.2.3 Chemische afbraak — 26
- 3.2.4 Biologische afbraak — 27
- 3.2.5 Andere afbraakparameters — 28
- 3.2.6 Overige studies — 28
- 3.3 Afbraak AMD — 29
- 3.4 Overige literatuur en praktijkwaarnemingen — 30

4 Discussie — 33

- 4.1 Algemeen — 33
- 4.2 Relevantie afbraakprocessen voor PAM in diepe plassen — 33
- 4.3 Afbraak AMD — 35

5 Conclusies en aanbevelingen — 37

- 5.1 Conclusies — 37
- 5.2 Aanbevelingen — 37
- 5.2.1 Aanvullend onderzoek naar afbraak PAM en vorming AMD — 37
- 5.2.2 Vrijkomen initieel residu AMD in PAM — 38
- 5.2.3 Andersoortige effecten — 38
- 5.2.4 Voorzorgsmaatregelen — 38

6 Referenties — 39

Bijlage 1 Afkortingen — 43

Bijlage 2 Zoekstrategie literatuurverkenning — 44

Samenvatting

Aanleiding

Steeds vaker worden flocculanten gebruikt voor de behandeling van watermengsels, zoals afvalwater, bagger, (zuivering)slib of waswater uit (industriële) productieprocessen. Door flocculatie wordt het water sneller en beter ontdaan van zwevend stof met als gevolg lagere proces- en verwerkingskosten voor de restproducten die hierbij ontstaan zoals slib- en filterkoek (Wei et al., 2018).

Een groep stoffen die als flocculant wordt toegepast is polyacrylamiden (PAM). De producten die ontstaan bij de behandeling van watermengsels kunnen daarmee nog PAM bevatten. Deze PAM-houdende producten kunnen een nieuwe toepassing krijgen, bijvoorbeeld ter verondieping van voormalige zand- en grindwinputten (hierna diepe plassen) of in infrastructurele werken.

Bij de verondieping van diepe plassen is het onvoldoende duidelijk of het gebruik van deze PAM-houdende producten risico's voor mens en milieu oplevert. Risico's kunnen ontstaan door het mogelijk vrijkomen van acrylamide (AMD), een monomeer met toxische eigenschappen, uit PAM.

Het doel van deze literatuurverkenning is om te bepalen of, en zo ja in welke mate, AMD gevormd wordt in de context van de toepassing in diepe plassen. Indien er op basis van beschikbare wetenschappelijk literatuur geen uitspraak kan worden gedaan over de vorming van AMD, wordt verkend welke kennislacunes er nog zijn.

Polyacrylamide en acrylamide

De term PAM is een verzamelterm voor polymeren die AMD bevatten, maar deze polymeren kunnen ook andere monomeren bevatten. Deze polymeren bevatten kleine residuen AMD afkomstig uit het productieproces. PAM is zelf weinig toxisch, maar het monomeer AMD is al bij lage concentraties toxisch. Ook bij de afbraak van PAM kan, naast andere afbraakproducten, AMD worden gevormd.

AMD is opgenomen in de lijst van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) en emissie van AMD in het milieu moet daarom zoveel mogelijk worden voorkomen. Doel van het overheidsbeleid is om deze stoffen zoveel mogelijk uit de leefomgeving te weren. Onder aerobe omstandigheden, zoals in de bodem en in actief slib, is bekend dat AMD snel afbreekt. Momenteel is het echter nog onvoldoende duidelijk of en in welke mate AMD uit PAM gevormd wordt en afgebroken wordt onder (anaerobe) omstandigheden zoals bij de verondieping van diepe plassen.

Onderzoek en conclusies

Uit literatuurverkenning blijkt dat er geen studies uitgevoerd zijn naar de vorming van AMD uit PAM in diepe plassen. Er zijn studies beschikbaar, maar de milieucondities in die studies komen niet, of niet geheel overeen met de condities die heersen in diepe plassen. In het algemeen valt het op dat de afbraakstudies erg verschillen in opzet. Er

zit veel variatie in het testmedium, de testduur en de testcondities. De meeste gepubliceerde onderzoeken hebben als doel het afbraakpotentieel en/of de afbraaksnelheid van PAM te bepalen, maar zijn niet zozeer gericht om het vrijkomen van AMD te achterhalen. In veel studies zijn er daarom geen analyses naar AMD uitgevoerd. Van de onderzoeken waar AMD wel geanalyseerd is, is in bijna alle gevallen de rapportagegrens van de gebruikte meetmethodiek onbekend. In het geval dat er geen AMD aangetroffen is, is het dan ook onbekend of AMD daadwerkelijk afwezig was of niet kon worden aangetoond op het gewenste lage concentratieniveau.

Uit de literatuurverkenning kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

1. PAM kan worden afgebroken via chemische, microbiële en thermische processen, en fotodegradatie. Dit kan zowel onder aerobe als anaerobe omstandigheden, hierbij kan AMD gevormd worden. Naast AMD kunnen ook andere afbraakproducten ontstaan.
2. Het is onbekend in welke mate de afbraak van PAM en de mogelijke vorming van AMD plaatsvinden in condities die heersen in diepe plassen. Hiervoor is in de literatuur onvoldoende informatie gevonden. Indien afbraak in diepe plassen plaatsvindt wordt verwacht dat microbiële en chemische afbraakprocessen bepalend zijn. Verondersteld wordt dat fotodegradatie in diepe plassen een beperkte rol speelt, net als thermische afbraak.
3. De gerealiseerde analytische rapportagegrens van AMD (0,1 µg/L) in water in recente onderzoeken (Arcadis, 2021) ligt ruim (een factor 10) boven de door RIVM voorgestelde indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm (i-JG-MKN)¹ (11 ng/L). Deze indicatieve risicogrens is afgeleid conform Europese methodieken en gebaseerd op de risico's door de consumptie van vis en schelpdieren door de mens. Doordat de rapportagegrens hoger is dan de i-JG-MKN kunnen risico's voor de mens niet volledig worden vastgesteld. De rapportagegrens ligt wel onder de voorgestelde i-JG-MKN voor effecten op ecologie (0,5 µg/L) en de door de Europese Commissie afgeleide risicogrens voor zoetwaterorganismen (20 µg/L).
4. AMD komt als niet-gepolymeriseerd residu voor in het product PAM en kan bij toepassingen van PAM in het milieu worden geïntroduceerd. Daarmee is de kans op de introductie en/of vorming van een Zeer Zorgwekkende Stof (ZZS) in het milieu aanwezig.

Aanbevelingen

Op basis van de resultaten uit deze literatuurverkenning worden de volgende aanbevelingen gedaan:

1. Voer aanvullend onderzoek uit naar de afbraak(snelheid) van PAM en vorming(snelheid) van AMD onder omstandigheden zoals die van toepassing zijn bij de verondieping van plassen;

¹ Het advies is uitgebracht door het RIVM en getoetst volgens interne kwaliteitsprocedures. Het advies wordt doorgaans achteraf getoetst door de Wetenschappelijke Klankbordgroep normstelling water en lucht, maar dit is tot op heden niet gedaan. Het kan zijn dat deze toetsing aanleiding geeft om het advies aan te passen.

2. Voer aanvullend onderzoek uit naar het vrijkomen van AMD bij de toepassing van PAM-houdende producten voor verschillende toepassingen en doseringen;
3. Neem voorzorgsmaatregelen bij het gebruik van PAM-houdende producten voor de verondieping van diepe plassen zoals het bevorderen van onderzoek naar en het gebruik van andere soorten flocculanten, door de samenstelling van PAM-houdende producten vooraf te onderzoeken, of door de kwaliteit van het oppervlaktewater te monitoren.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Steeds vaker worden flocculanten gebruikt om zwevend stof en water sneller en beter van elkaar te scheiden, zoals in afvalwater, bagger, (zuivering)slib of waswater uit (industriële) productieprocessen. Door flocculatie wordt het water sneller en beter ontdaan van zwevend stof met als gevolg lagere proces- en verwerkingskosten voor de producten die hierbij ontstaan zoals slib- en filterkoek (Wei et al., 2018).

Eén van de flocculanten die wordt toegepast zijn polyacrylamiden (PAM²). De producten die ontstaan bij de behandeling van het water kunnen daarmee nog PAM bevatten. Deze PAM-houdende producten kunnen een nieuwe toepassing krijgen, bijvoorbeeld als vulstof voor de verondieping van voormalige zand- en grindwinputten (hierna diepe plassen) of in infrastructurele werken.

Bij de verondieping van diepe plassen is het echter onvoldoende duidelijk of het gebruik van deze PAM-houdende producten risico's voor mens en milieu vormen. Dit komt door het mogelijk vrijkomen van acrylamide (AMD) uit PAM. AMD is een toxisch monomeer en aangewezen als ZZS (Zeer Zorgwekkende Stof). Daarom moet emissie hiervan zoveel mogelijk worden voorkomen.

Het is nog onvoldoende duidelijk of, en in welke mate, AMD uit PAM vrijkomt of wordt gevormd bij toepassing onder anaerobe omstandigheden die kunnen heersen in een plas. Hierover heeft het RIVM op de website "signalenleefomgeving"³ in 2020 al een signaal afgegeven. De aanleiding hiervoor was de maatschappelijke onrust die was ontstaan rondom het gebruik van met PAM-gebonden granuliet⁴ in een tweetal diepe plassen in het project Over de Maas. In het signaal van RIVM wordt opgemerkt dat:

"Het is nog onbekend welke invloed de natuurlijke omstandigheden in de diepe plas hebben op het gedrag van polyacrylamide en de mogelijke vorming van acrylamide op de langere termijn. Zo schrijft Arcadis⁵ dat de vorming van acrylamide niet aannemelijk is, maar dat op basis van studies de vorming van acrylamide uit polyacrylamide niet kan worden uitgesloten onder anaerobe omstandigheden".³

Om de vorming van AMD in watersystemen uit te sluiten, is het noodzakelijk om rekening te houden met de milieuomstandigheden waarin vorming en degradatie plaatsvinden. Diepe plassen zijn fysisch-chemisch complexe milieus, met potentieel sterk wisselende redox

² Hoewel polyacrylamiden een verzamelterm is en er niet één type PAM is, gebruiken we de term PAM in dit rapport in enkelvoud.

³ Het RIVM beheert in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu (hierna IenW) de website signalenleefomgeving: <https://signalenleefomgeving.nl/signalen/hergebruik-reststoffen>

⁴ In Noorwegen en Schotland worden graniet en kwartsiet gewonnen. Deze gesteenten worden gebroken om steenslag te maken dat bijvoorbeeld gebruikt wordt in asfalt of als ballastmateriaal voor spoorwegen. Tijdens het breken en wassen van de primaire gesteenten ontstaat een gruis van uiteenlopende grootte (van Tooren, 2020). Door het gruishoudend waswater te zeven en cycloneren wordt het gescheiden in verschillende fracties. Het eindproduct dat ontstaat na het persen van de fijnste fractie, kent onder andere de naam granuliet of Noordse leem. Dit is niet te verwarren met het metamorf gesteente dat ook de naam granuliet heeft.

⁵ Arcadis (2021).

omstandigheden⁶ (zowel het sediment als de waterkolom) en temperatuurgradiënten (de waterkolom).

Dit rapport beschrijft een literatuurverkenning naar de afbraak van PAM en vorming van AMD onder condities die relevant zijn voor diepe plassen. Een nadere toelichting op de omstandigheden die relevant worden geacht in diepe plassen, volgt in het tekstkader van paragraaf 3.2.

1.1.1 Vraagstelling

Het Ministerie van IenW heeft het RIVM en kennisinstituut Deltares gevraagd een literatuurverkenning uit te voeren. De vraagstelling is als volgt door het Ministerie van IenW opgesteld:

"Bij het onderzoek moet de vraag worden beantwoord of het op basis van het literatuuronderzoek aannemelijk is dat er onder anaerobe omstandigheden een relevante hoeveelheid acrylamide kan worden gevormd - uit grond of bagger waarbij polyacrylamide is gebruikt als flocculant t.b.v. ontwatering en intrinsiek onderdeel is van het steekvaste product - en onder welke omstandigheden geen of acceptabele risico's zijn te verwachten. Hierbij moet ook aandacht worden besteed aan:

- *De omstandigheden waaronder acrylamide - onder anaerobe condities - kan worden gevormd;*
- *De tijdshorizon waarin dit plaats kan vinden;*
- *De snelheid waarmee acrylamide vervolgens afbreekt/ wordt omgezet;*
- *De mogelijke effecten.*

Indien een kennisleemte wordt waargenomen, aanbevelingen voor vervolgonderzoek".

Om deze vraagstelling te kunnen beantwoorden zijn de volgende deelvragen opgesteld:

1. Wat is de gangbare concentratie PAM en/of AMD die wordt toegepast in PAM-houdende producten?
2. Welke omstandigheden zijn bepalend voor afbraak van PAM en de vorming van AMD en vervolgens de afbraak van AMD? Worden deze omstandigheden aangetroffen in diepe plassen?
3. Welke invloed hebben de volgende omstandigheden die kunnen heersen in diepe plassen op de vorming van AMD uit PAM en vervolgens de afbraak van AMD?
 - a. anaerobe omstandigheden;
 - b. temperatuur;
 - c. licht;
 - d. microbiële activiteit
 - e. samenstelling PAM-houdende producten
 - f. watercondities.
4. Als er sprake is van vorming van AMD uit PAM onder anaerobe omstandigheden, welk tijdsbestek is dan relevant?
5. Kan worden uitgesloten dat AMD wordt gevormd onder de specifieke (anaerobe) omstandigheden die heersen in diepe plassen?

⁶ De mate waarin er sprake is van aerobe of anaerobe omstandigheden.

6. Als de vorming niet kan worden uitgesloten, zijn er dan op korte of lange termijn onaanvaardbare risico's voor gezondheid of milieu te verwachten van PAM en AMD uitgaande van toepassing in diepe plassen? Welke blootstellingsroutes kunnen hierbij relevant zijn voor mogelijke gezondheidsrisico's?
7. Welke (inter)nationale risicogrenswaarden zijn er voor de voor de beoordeling van gezondheidseffecten en ecologische effecten voor PAM en/of AMD? Zijn deze nog actueel?

Het doel van deze literatuurverkenning is om te bepalen of in de context van diepe plassen, PAM wordt afgebroken en AMD wordt gevormd, en zo ja in welke mate. Indien er op basis van beschikbare wetenschappelijk literatuur geen uitspraak kan worden gedaan over de vorming van AMD, wordt verkend welke kennislacunes er zijn. Op basis hiervan kan een advies worden gegeven over een vervolgonderzoek.

1.1.2 *Afkadering van het project*

Flocculanten worden gebruikt bij het ontwateren van grond- en sediment, (industriële) processen, de zuivering van RWZI-water en bij de bereiding van drinkwater. Er zijn dan ook verschillende soorten flocculanten en doseringen die gebruikt worden. In deze literatuurverkenning wordt alleen naar de productgroep PAM en diens afbraakproduct AMD gekeken.

Er bestaan verschillende soorten PAM voor verschillende toepassingen. Naar verwachting is weinig tot geen literatuur over de afbraak van een specifiek type PAM (zie ook paragraaf 1.2 voor een verdere toelichting). Om deze reden is de literatuurverkenning breed en systematisch ingestoken naar relevante informatie over de mogelijke afbraak van PAM naar AMD. Hierbij is rekening gehouden met omstandigheden die representatief zijn voor toepassing van PAM-houdende producten die kunnen worden toegepast ter verondieping van diepe plassen.

1.2 **(Poly)acrylamiden (PAM)**

De term PAM is een verzamelterm voor polymeren die acrylamide (AMD) bevatten, maar deze polymeren kunnen ook andere monomeren bevatten (Xiong et al., 2018). Er bestaan vele verschillende soorten PAM, die elk een eigen toepassing kennen. PAM kunnen onderverdeeld worden in drie groepen, op basis van de lading. Neutraal PAM bestaat enkel uit ongeladen AMD-monomeren, terwijl anionisch (negatief geladen) en kationisch (positief geladen) PAM monomeren bevatten die het polymeer geladen maken.

Als flocculant worden veelal geladen polymeren gebruikt. Zo wordt voor de behandeling van grond en bagger anionisch polymeer gebruikt en voor de ontwatering van zuiveringsslib vaak kationisch PAM (Korving et al., 2016).

Het PAM bindt zich aan het zwevend stof in het waterige mengsel waardoor de fysische eigenschappen van het zwevend stof wijzigen. Hierdoor ontstaan er vlokken die afhankelijk van het type proces sneller bezinken of door middel van luchtballen juist naar het oppervlakte stijgen. Na afscheiding blijft er een slib- of filterkoek over.

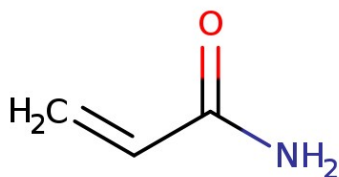
De gebruikte dosering is afhankelijk van het te behandelen watermengsel en de hoeveelheid zwevend materiaal daarin. De dosering wordt meestal niet bekend gemaakt, alleen de werkwijze wordt beschreven. De aanwezigheid van zoet of zoutwater is ook van invloed op de dosering. In zoutwater kunnen de zout ionen de PAM bezetten waardoor de dosering hoger ligt. Per gebruik kan de dosering van PAM dus verschillen. Normaliter wordt er in een laboratorium door de fabrikant van een flocculant een doseerdosis bepaald waarbij er zo kosteneffectief mogelijk zwevende stof uit het watermengsel gehaald kan worden. Vervolgens wordt deze dosering in de praktijk toegepast, waarbij de dosering vaak nog iets aanpast wordt. Dit omdat de praktijk niet altijd overeenkomt met onderzoek in het laboratorium.⁷

Het is bekend dat in ieder geval de polymeren FLOPAM FO4190 en Ecopure P1715 worden gebruikt voor o.a. baggerspecie en granuliet.

1.3 Acrylamide (AMD)

PAM zijn zelf weinig toxisch, maar één van de mogelijke degradatieproducten - monomeer AMD - is al bij lage concentraties toxisch. Daarnaast bevatten PAM nog kleine residuen AMD doordat bij de polymerisatie van het monomeer AMD tot PAM niet alle AMD wordt gepolymeriseerd. Het proces is niet 100% efficiënt.

AMD (Zie Figuur 1) is opgenomen in de lijst van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS). De stof is geclassificeerd als zowel CMR (Carcinogeen, Mutageen en Reprotoxisch) als PBT (Persistent, Bioaccumulerend en Toxisch). Het EU-Risk Assessment Report wijst op de noodzaak voor het reduceren van risico's van "acrylamide-based grouts" (EC, 2002). Aangezien AMD een ZZS is, moet emissie hiervan zoveel mogelijk worden voorkomen.



Figuur 1 Chemische structuur van AMD (ECHA, 2022).

Binnen de Europese Unie mag er maximaal 0,1% (1.000 mg/kg of 1.000.000 µg/kg) AMD in PAM voorkomen. In het geval van Ecopure P-1715 kan de concentratie AMD volgens opgave van de producent tot 150 mg/kg d.s. (150.000 µg/kg d.s.) bedragen (Arcadis, 2021). Recente metingen aan het flocculant Ecopure P1715 lieten een gemiddeld gehalte AMD van 0,33 mg/kg d.s. (330 µg/kg d.s.) zien, met een maximum van 0,41 mg/kg d.s. (410 µg/kg d.s.) (Arcadis, 2021). Van andere flocculanten met PAM kon geen informatie worden gevonden over de samenstelling met betrekking tot AMD.

Uit het bovenstaande volgt dat bij het gebruik van PAM de emissie van AMD in het milieu niet kan worden uitgesloten. Dit wordt ook bevestigd door de studie van Touzé et al. (2015) waarbij in een zand- en

⁷ Mondelinge en schriftelijke mededeling Deltares. d.d. 25-01-2023.

grindgroeve PAM is toegepast. In de studie is AMD aangetroffen in proceswater, slib uit de opslagbassins, grondwater en een nabijgelegen vijver. Factoren die van invloed zijn op de vorming en het vrijkomen van AMD zijn onder andere het soort flocculant, de dosering, toepassingsvorm en de daarbij heersende omstandigheden zoals temperatuur, licht en redox omstandigheden. Zo breekt AMD onder aerobe omstandigheden, zoals in de bodem en in actief slib, snel af (ECHA, 2022; Lande et al., 1979).

1.4 Leeswijzer

In hoofdstuk 2 worden relevante beleids- en normenkaders geschetst. De beleids- en normenkaders hebben betrekking op het verondiepen van diepe plassen, bodem- en grondgebruik, zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) en beschikbare milieukwaliteitsnormen. In hoofdstuk 3 worden de uitkomsten van de literatuurverkenning beschreven en de uitkomsten van het onderzoek worden bediscussieerd in hoofdstuk 4. Tot slot volgen in hoofdstuk 5 de conclusies en aanbevelingen.

2 Relevante beleids- en normenkaders

In dit hoofdstuk worden de relevante beleids- en normenkaders beschreven met betrekking tot het gebruik van PAM, het mogelijk vrijkomen van AMD, en de toepassing van producten die PAM of AMD bevatten.

Dit omdat het relevant kan zijn voor de verder interpretatie van de uitkomsten van de literatuurverkenning. De hier beschreven beleids- en normenkaders hebben betrekking op het verondiepen van diepe plassen, bodem- en grondgebruik, beleid voor zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) en milieukwaliteitsnormen.

2.1 Besluit en regeling bodemkwaliteit

Het verondiepen van diepe plassen valt binnen het wettelijk kader van het Besluit en de Regeling bodemkwaliteit (respectievelijk Bbk⁸ en Rbk⁹).

Bbk biedt de mogelijkheid om de gewenste ontwikkeling (verondieping) van deze plassen op efficiënte wijze met schone en herbruikbare grond en baggerspecie uit te voeren. In de Handreiking herinrichting Diepe Plassen (Ministerie IenM, 2010) wordt onderscheid gemaakt tussen nuttige toepassingen en functionele toepassingen, als uitwerking van de zorgplicht. Het Milieuhygiënisch Toetsingskader is de praktische vertaling van het advies van de commissie Verheijen, de Technische Commissie Bodem (TCB) en een beleidsmatige afweging van het milieu in relatie tot het hergebruik van grond en baggerspecie (Ministerie IenM, 2010).

Bij het toepassen van grond, baggerspecie of bouwstof dient de toepasser zorg te dragen voor de kwaliteit van het milieu. Dit wordt opgenomen in de Zorgplicht, wat voor oppervlaktewater beschreven wordt in artikel 7 van het Bbk. De zorgplicht kent een preventief en curatief aspect. Het preventief aspect richt zich op het voorkomen van bodemverontreiniging. Het curatief aspect richt zich op het ongedaan maken van de verontreiniging en het zoveel mogelijk beperken van nadelige gevolgen. Specifiek voor oppervlaktewater moet voorafgaand aan de toepassing van grond, baggerspecie of bouwstof nagegaan worden of nadelige gevolgen verwacht worden voor het oppervlaktewaterlichaam. Mocht er sprake zijn van ongewenste effecten, dan moeten deze zoveel mogelijk beperkt worden als "redelijkerwijs" verwacht kan worden.

In het Bbk en de Rbk zijn geen normen opgenomen voor PAM of AMD.

2.2 Beleid voor Zeer Zorgwekkende Stoffen

Het ZZS-beleid is relevant, omdat AMD is geïdentificeerd als Zeer Zorgwekkende Stof (ZZS). ZZS zijn stoffen die gevaarlijk zijn voor mens

⁸ Besluit bodemkwaliteit. Geldend van 06-05-2022 t/m heden.

<https://wetten.overheid.nl/BWBR0022929/2022-05-06>

⁹ Regeling bodemkwaliteit. Geldend van 01-10-2022 t/m heden.

<https://wetten.overheid.nl/BWBR0023085/2022-10-01>

en milieu omdat ze bijvoorbeeld de voortplanting belemmeren, kankerverwekkend zijn of zich in de voedselketen ophopen. Doel van het overheidsbeleid is om deze stoffen zoveel mogelijk uit de leefomgeving te weren. Daarom gelden in Nederland strenge emissie-eisen voor ZZS. De identificatie van ZZS volgt uit criteria die zijn vastgelegd in artikel 57 van de REACH Verordening (EG) 1907/2006.¹⁰

Verscheidene internationale verdragen en wettelijke kaders stellen regels voor stoffen waarvoor zorg bestaat over de risico's voor mens en milieu. De REACH verordening, het OSPAR-verdrag, de Kaderrichtlijn Water en de POP (Persistent Organic Pollutants) verordening hanteren verschillende lijsten van stoffen waarvan het gebruik en/of de uitstoot moet worden verminderd. Ter ondersteuning van het ZZS-beleid publiceert het RIVM een lijst waarin de ZZS uit deze kaders zijn gebundeld. Het beleid richt zich op het voorkomen van blootstelling aan deze stoffen door gebruik te verminderen en gebruik van alternatieven te stimuleren. Acrylamide staat op de ZZS-lijst omdat de stof kankerverwekkend en mutageen is. De stof is onder REACH geïdentificeerd als *Substance of Very High Concern* (SVHC) en staat op de kandidaatslijst van stoffen die voor autorisatie in aanmerking komen (REACH Bijlage XIV).

2.3 Milieukwaliteitsnormen

Milieukwaliteitsnormen geven aan bij welke concentratie effecten op het milieu niet uitgesloten kunnen worden. Er zijn verschillende type milieukwaliteitsnormen, elk type is gebaseerd en gericht op een specifiek beschermdoel. Voor diepe plassen zijn milieurisicogrenswaarden voor zoetoppervlaktewater het meest relevant.

Normen worden officieel door overheden vastgesteld, bijvoorbeeld nationaal of door Europa. Er bestaan ook risicogrenswaarden, ook wel risicogrenzen genoemd. Dit zijn wetenschappelijk onderbouwde concentraties die een bepaald effectniveau aangeven. Risicogrenswaarden kunnen de basis voor normen zijn, maar niet elke risicogrens wordt als norm overgenomen.

Zowel normen als risicogrenswaarden kunnen gebruikt worden om milieurisico's te duiden. Het doel van deze studie is echter niet om een compleet overzicht te geven van de milieunormen en milieurisicogrenswaarden van PAM en AMD. Hieronder wordt wel benoemd wat er bij de auteurs van dit rapport bekend is over normen en risicogrenzen voor AMD.

Voor AMD zijn er geen wettelijk of beleidsmatig vastgestelde normen voor oppervlaktewater beschikbaar, zowel in Nederland als Europa. Door de Europese Commissie is in 2002 wel een risicogrenswaarde in de vorm van een PNEC – Predicted No Effect Concentration – afgeleid voor AMD in zoet oppervlaktewater. De PNEC is de concentratie waarbij er geen

¹⁰ VERORDENING (EG) Nr. 1907/2006 VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD van 18 december 2006 inzake de registratie en beoordeling van en de autorisatie en beperkingen ten aanzien van chemische stoffen (REACH), tot oprichting van een Europees Agentschap voor chemische stoffen, houdende wijziging van Richtlijn 1999/45/EG en houdende intrekking van Verordening (EEG) nr. 793/93 van de Raad en Verordening (EG) nr. 1488/94 van de Commissie alsmede Richtlijn 76/769/EEG van de Raad en de Richtlijnen 91/155/EEG, 93/67/EEG, 93/105/EG en 2000/21/EG van de Commissie. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ%3AL%3A2007%3A136%3A0003%3A0280%3Anl%3APDF>

nadelige effecten verwacht worden op zoetwaterorganismen en is voor AMD vastgesteld op 20 µg/L (European Commission, 2002).

In het kader van het adviseren van vergunningverleners over lozingen naar oppervlaktewater, zijn er door RIVM in 2021 voorstellen gedaan voor een indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor AMD in oppervlaktewater (i-JG-MKN). Op basis van de huidige stand van zaken wordt er een jaargemiddelde concentratie voor ecologie in oppervlaktewater (i-JG-MKN_{zoet,eco}) geadviseerd van 0,5 µg/L. Voor het beschermen van de voedselketen adviseert het RIVM een concentratie (i-JG-MKN_{water, voedselketen mens}) van 11 ng/L. Deze i-JG-MKN_{water, voedselketen mens} is gebaseerd op de gezondheidkundige effecten van AMD bij mensen die kunnen worden blootgesteld via het eten van vis en wordt ook geacht beschermend te zijn voor doorvergiftiging van vogels en zoogdieren. Hierbij dient opgemerkt te worden dat deze adviezen (nog) niet formeel zijn vastgesteld als wettelijke norm.¹¹ Daarnaast ligt de i-JG-MKN_{water, voedselketen mens} naar het zich nu laat aanzien onder de gangbare rapportagegrenzen van 0,1 µg/L (Arcadis, 2021).

¹¹ Het advies is uitgebracht door het RIVM en getoetst volgens interne kwaliteitsprocedures. Het advies wordt doorgaans achteraf getoetst door de Wetenschappelijke Klankbordgroep normstelling water en lucht, maar dit is tot op heden niet gedaan. Het kan zijn dat deze toetsing aanleiding geeft om het advies aan te passen. d.d. 29 November 2022

3 Literatuurverkenning

3.1 Werkwijze

Er bestaan verschillende soorten PAM. Een exact overzicht van gebruikte PAM soorten is niet bekend en waarschijnlijk is er weinig tot geen literatuur over de afbraak van een specifiek type PAM. Om deze reden is een breed systematisch literatuuronderzoek uitgevoerd naar relevante literatuur over de mogelijke afbraak van PAM naar AMD.

In eerste instantie is de Embase database doorgezocht door gebruik te maken van een combinatie van trefwoorden gerelateerd aan afbraak, PAM en milieucondities (Bijlage 2). Deze zoekactie leverde 285 artikelen op. Op basis van de samenvattingen van de publicaties bleek dat er een beperkt aantal artikelen relevant waren voor dit onderzoek. Van deze circa 20 artikelen is de volledige inhoud doorgenomen. In meerdere van deze artikelen werd naar andere relevante studies verwezen, deze publicaties zijn ook meegenomen in het onderzoek. Mede naar aanleiding van deze aanvullende studies, is de zoekactie in Embase herhaald met een verfijnd zoekprofiel. Na introductie en weglaten van een aantal zoektermen werden in totaal 234 publicaties gevonden (Bijlage 2), waaronder 32 nieuwe publicaties ten opzichte van de eerste zoekactie. Geen van deze nieuwe artikelen bleek echter relevant voor de onderzoeksvragen. Aanvullend op het literatuurverkenning zijn ook publicaties vanuit niet-wetenschappelijke bronnen meegenomen, zogeheten grijze literatuur. Hier is geen systematische zoektocht naar uitgevoerd, enkel een beperkte zoektocht via de zoekmachines van google en google scholar.

3.2 Afbraak PAM en vorming AMD

Uit de literatuur blijkt dat er tientallen studies zijn uitgevoerd naar de afbreekbaarheid van PAM. Het betreft voornamelijk studies naar de biologische afbreekbaarheid van flocculanten. Deze studies richten zich vaak op de afbraak in afvalwater, bijvoorbeeld in een actief slib systeem, in een vergister, of met behulp van geavanceerde zuiveringstechnieken. De afbraakprocessen die hier plaats vinden worden niet relevant geacht voor afbraak in het milieu, daar de condities in bijvoorbeeld een vergister geoptimaliseerd zijn voor de afbraak van organische stoffen en de (milieu)condities en populatie micro-organismen bij deze onderzoeken afwijken van die in het milieu. Daarnaast blijkt dat de vorming van AMD vaak geen onderzoeksvraag is binnen deze studies. Het is in dat geval dus onduidelijk of er AMD gevormd wordt. Dit maakt dat deze publicaties over de afbreekbaarheid van PAM als niet-relevant beschouwd worden in de context van toepassing van PAM in diepe plassen

Een beperkt aantal studies gaat in op de afbraak van PAM in het milieu. Sommige van deze studies geven inzichten in de vorming van AMD. Er zijn echter geen studies gevonden die specifiek ingaan op de vorming van AMD uit PAM in diepe plassen. Door de beperkte beschikbaarheid van dit soort publicaties, worden alle relevant geachte publicaties in de volgende paragrafen samengevat. Waar mogelijk is aangegeven of de

milieucondities in een studie relevant worden geacht voor diepe plassen (zie ook tekstkader).

Tekstkader: Diepe plassen

Om te bepalen of de gevonden literatuur relevant is voor deze studie, is het van belang om te weten wat er wordt verstaan onder 'een diepe plas' en welke milieucondities er normaliter heersen.

Een diepe plas is gedefinieerd als een met water gevulde verdieping of put in de (water)bodem die is ontstaan als gevolg van zand-, grind-, of kleiwinning of dijkdoorbraak (Ministerie IenM, 2010). Een diepe plas heeft een diepte van meer dan 3 meter, waarbij in de waterkolom een hydrologische spronglaag (thermocline) kan optreden. Dit is een laag die zich kenmerkt door een scherpe temperatuurgradiënt, waarbij de gradiënt meer dan 1°C per meter is (Osté et al., 2010). Dit betekent dat zich een warmere bovenlaag en koudere onderlaag in een plas bevindt. Als gevolg van deze spronglaag treden periodiek of permanent zuurstofloze condities op in de onderste waterlaag. Het sediment kan een stratificatie vertonen van aerobe naar anaerobe condities. Een diepe plas maakt nadrukkelijk onderdeel uit van het compartiment grondwater (de Lange, 2011; Schmidt et al., 2015). Bij de beoordeling van de milieukwaliteit wordt tevens onderscheid gemaakt tussen vrijliggende en niet-vrijliggende plassen (Vink & Osté, 2022).

Vrijliggende diepe plassen zijn diepe plassen die niet gelegen zijn in een oppervlaktewaterlichaam in beheer bij het Rijk (Rijkswaterstaat, 2023). Deze plassen worden boven de spronglaag nauwelijks gevoed door oppervlaktewater van elders. De verblijftijd van het water is voor 90% van het jaar langer dan een maand. Als de diepe plas een gedeelte uitmaakt van een groter oppervlaktewaterlichaam wordt de rest van het oppervlaktewaterlichaam beschouwd als oppervlaktewater van elders.

Niet-vrijliggende diepe plassen zijn gelegen in een oppervlaktewaterlichaam en worden beheerd bij het Rijk. Deze plassen kunnen worden gevoed met oppervlaktewater van elders (doorstroming). Daarnaast worden alle plassen die niet binnen de definitie van een vrijliggende diepe plas vallen ook geclassificeerd als niet-vrijliggende diepe plas.

3.2.1

Thermische afbraak

Thermische afbraak is de afbraak onder invloed van warmte (of verhitting). PAM zijn tot 160-200°C thermisch stabiel (Caulfield et al., 2002; Lipp & Kozakiewicz, 2000). Substantiële afbraak van de koolstofketen van PAM vindt plaats bij temperaturen van circa 300°C (Xiong et al., 2018a). In Caulfield et al. (2002) wordt wel verwezen naar een studie waarin AMD gevormd werd bij temperaturen tot 115°C (Leung et al., 1987). Op deze resultaten wordt door Caulfield et al. (2002) echter aangemerkt dat de vorming niet onderbouwd wordt in vervolgstudies, en dat het polymeer waarschijnlijk restanten AMD bevatte. Ook in de studie van Ahn & Castle (2003), waarbij voedsel met toegevoegd PAM 15-30 minuten tot 175°C verhit werd, werd geen AMD gevonden.

Smith et al. (1996) suggereren dat AMD mogelijk ook gevormd wordt bij constante temperaturen van 37°C. Deze auteurs geven echter ook aan dat AMD bij hoge temperaturen (175-300°C) stabiel is, waardoor de kans klein is dat AMD vrijkomt bij temperaturen van 4-37°C. In de studie van Smith et al. (1996) werd PAM opgelost in gedestilleerd water (zonder micro-organismen en mineralen) en werd de concentratie AMD gemonitord over 6 weken, in het donker, bij verschillende concentraties en verschillende temperaturen (4, 25 en 37°C). In elk van de monsters werd vanaf begin van de test AMD aangetroffen. Bij 4 °C nam de concentratie AMD in eerste instantie lichtelijk¹² toe, maar bleef vervolgens stabiel over een periode van 6 weken. Bij 25 en 37°C nam de concentratie ook eerst toe, maar nam daarna af. Bij 37°C werd er na 6 weken geen AMD meer waargenomen, bij 25°C was de concentratie AMD $\geq 50\%$ lager dan de startconcentratie. Wat opvalt is dat bij de hoogste testconcentratie en 4°C er tijdens het laatste meetmoment een verhoogde concentratie waarneembaar was (circa 50% ten opzichte van de startconcentratie). Deze meting is opvallend omdat de weken ervoor nauwelijks een toename in de AMD-concentratie gevonden werd. In de studie wordt hier geen verklaring voor gegeven. Daarnaast geldt dat de resultaten van deze studie betwijfeld worden in andere studies - hier wordt verder op ingegaan in de volgende paragrafen - en dat er geen kwantificatielimiet (Limit Of Quantification; LOQ) gerapporteerd wordt. De LOQ is de laagste concentratie die nog nauwkeurig gemeten kan worden. Opmerkelijk is dat in een latere studie van dezelfde auteurs wel AMD-vorming aangetoond wordt, dit bij 25°C en onder milieurelevante condities (Smith et al., 1997). Deze studie wordt verder besproken in paragraaf 3.2.6.

Als laatste is er nog een studie van Ryles (1985) waarin de stabiliteit van verschillende PAM-oplossingen onder anaerobe omstandigheden en bij verschillende temperaturen is onderzocht. Bij 90°C bleek PAM voor 20 maanden stabiel te zijn. In de aanwezigheid van opgelost calcium bleek PAM niet thermisch stabiel te zijn bij dezelfde temperatuur en vond er hydrolyse plaats. Bij lagere testtemperaturen van 70°C en 50°C was hydrolyse gelimiteerd.

3.2.2 *Fotodegradatie*

Caulfield et al. (2002) geven aan dat PAM onderhevig is aan fotodegradatie (afbraak onder invloed van licht). De afbraak van PAM naar AMD onder blootstelling van licht is echter een onderwerp in de literatuur waarbij tegenstrijdige resultaten leiden tot een gebrek aan consensus. Zo vermelden Smith et al. (1996) en Smith et al. (1997) op basis van testresultaten dat PAM door fotolyse afgebroken wordt naar AMD. Deze resultaten werden echter in twijfel getrokken door Ver Vers (1999). Ver Vers (1999) heeft een studie uitgevoerd naar aanleiding van de resultaten van de studies hiervoor benoemd. Dit omdat de theorie achter de afbraak niet in andere literatuur gevonden kon worden en polymeerchemici van de desbetreffende organisatie (Nalco Chemical Company) de theorie niet onderschreven. In de afbraakstudie van Ver

¹² De data zijn enkel beschikbaar in grafiekvorm, welke lastig uit te lezen zijn in het originele rapport (grafiek 2 van Smith et al. (1996)). Er wordt door de auteurs van deze literatuurverkenning geschat dat in de meeste gevallen er op een willekeurig meetmoment een maximale toename is van 0-20% ten opzichte van de startconcentratie. Bij twee testoplossingen is er op 1 uit 6 meetmomenten een toename zichtbaar van 50% ten opzichte van de startconcentratie.

Vers (1999) werd geen AMD aangetroffen na blootstelling van PAM aan zonlicht (geen LOQ gerapporteerd, er wordt wel vermeld dat een rapportagegrens in $\mu\text{g/L}$ bereikt kan worden). Ver Vers (1999) toonde daarnaast aan dat met de meetmethode van Smith et al. (1996) en Smith et al. (1997) de aanwezigheid van glyfosaat en acrylzuur mogelijk ten onrechte beschouwd kunnen worden als AMD, en dat een meer robuuste meettechniek onzekerheid weg kan nemen. Ook Kay-Shoemake et al. (1998) trekken de resultaten van Smith et al. (1996) in twijfel.

In een studie van Kay-Shoemake et al. (1998) werd afbraak van PAM als gevolg van UV straling waargenomen, maar de afbraakproducten konden niet als koolstofbron gebruikt worden door bodemmicro-organismen. Op basis van een screeningtest (OECD 301D) blijkt dat AMD gemakkelijk biologisch afbreekbaar is (ECHA, 2022), en er zijn meerdere micro-organismen die AMD kunnen afbreken (zie paragraaf 3.3). Dit lijkt erop te wijzen dat er in deze studie geen AMD gevormd werd.

Woodrow et al. (2008) concludeert ook dat AMD niet vrijkomt bij het blootstellen van PAM aan zonlicht. Echter, in de aanwezigheid van licht en ijzer (Fe^{3+}) werd AMD-vorming wel waargenomen (LOQ van 0,1 $\mu\text{g/L}$). Omdat dit een vorm is van chemische afbraak, wordt dit verder besproken in paragraaf 3.2.3.

Terwijl Caulfield et al. (2002) al concludeerden dat er meer onderzoek nodig is naar de vorming van AMD onder invloed van licht, lijkt er afgelopen jaren weinig onderzoek uitgevoerd te zijn hiernaar (Xiong et al., 2018a).

3.2.3 Chemische afbraak

Uit de literatuur zijn er meerdere processen bekend waardoor PAM door chemische reacties afgebroken kan worden. Een eerdergenoemd proces is de hydrolyse van PAM. Dit kan door micro-organismen geïnitieerd worden (biologisch, zie paragraaf 3.2.4), maar ook chemisch door water, waarbij polyacrylaat en ammonium ontstaan. Hydrolyse vindt plaats bij zowel zure als alkalische condities (Kurenkov et al., 2001; Xiong et al., 2018a; Xiong et al., 2018c).

Een ander afbraakproces is oxidatie van PAM. De eerder genoemde studie van Woodrow et al. (2008) laat zien dat de vormingssnelheid van AMD toeneemt met toenemende concentraties Fe^{3+} . De vormingssnelheden varieerden van 0,001 tot 1,13 $\mu\text{g/L AMD/uur}$ bij concentraties van 0,022 tot 4,43 mg/L Fe^{3+} en continue blootstelling aan licht. De afbraak tot AMD is het gevolg van zowel gesolvateerd¹³ Fe^{3+} als gecomplexed Fe^{3+} aan PAM, en wordt door zonlicht gedreven (Woodrow et al., 2008). In het eerste geval is er sprake van directe vorming van hydroxylradicalen ($\text{HO}\cdot$). In het tweede geval is er ladingsoverdracht van Fe^{3+} naar PAM, en breekt geladen PAM af door de reactie met zuurstof. Daarbij ontstaan hydroxylradicalen, die vervolgens ook weer reageren met PAM. Een van de afbraakproducten die hierbij

¹³ Bij solvatie is een opgelost molecuul of ion min of meer gebonden (in dit geval Fe^{3+}) aan een aantal moleculen van een oplosmiddel (in dit geval water).

ontstaat is AMD. Ook andere studies benoemen het belang van ijzerionen bij de oxidatie van PAM (Ramsden & McKay, 1986; Shupe, 1981; Xiong et al., 2018b).

Naast hydroxylradicalen kunnen zuurstofradicalen ($O_2^{\bullet-}$) en peroxyradicalen (HOO^{\bullet}) PAM ook afbreken (Xiong et al., 2018b). Deze radicalen worden door allerlei stoffen in het milieu gevormd. Stoffen die PAM kunnen oxideren zijn onder meer ozon, hypochloriet, persulfaat, kaliumpermanganaat, bromide en zilvernitraat (Lipp & Kozakiewicz, 2000; Xiong et al., 2018a). Omdat door oxidatie de koolstofketen afgebroken kan worden, is het mogelijk dat AMD ontstaat.

3.2.4 *Biologische afbraak*

Polymeren kunnen niet direct opgenomen worden in de cellen van micro-organismen. Door de lange ketens van monomeren zijn de moleculen te groot om door de celmembranen heen getransporteerd te worden (Mohan, 2011). Voor veel polymeren, waaronder PAM, kunnen afbraakprocessen dus niet plaatsvinden in cellen. Er zijn echter studies bekend waarin PAM afgebroken wordt door micro-organismen. Joshi & Abed (2017) hebben een tabel uitgewerkt met studies naar microbiologische afbraak van PAM. Deze studies tonen aan dat PAM (gedeeltelijk) afgebroken wordt, onder verschillende condities en door verschillende micro-organismen. Micro-organismen scheiden hierbij extracellulaire enzymen uit om PAM af te breken buiten de cel. Afbraak kan daarbij via verschillende mechanismen plaatsvinden.

Een van de afbraakprocessen is hydrolyse van de amide groep ($-CONH_2$). Hydrolyse vindt zowel aerob als anaerob plaats onder invloed van het enzym amidase, waarbij vervolgens ammoniak ontstaat (Joshi & Abed, 2017; Kay-Shoemake et al., 1998; Nyssölä & Ahlgren, 2019; Yu et al., 2015). Bacteriën kunnen het vrijgekomen ammoniak gebruiken als stikstofbron voor de groei. Door het amidase wordt de amide groep omgezet naar een carbonzuur (Xiong et al., 2018a). Dit betekent dat het PAM omgezet wordt naar polyacrylaat. Indien er monomeren vrijkomen, dan zal in dit geval polyacrylaat vrijkomen. Nyssölä & Ahlgren (2019) beschouwen dit proces als de eerste stap in de biologische afbraak van PAM.

Een ander proces is het verbreken van koolstof-koolstofverbindingen tussen de monomeren. Als de polymeerketen aan het uiteinde wordt afgebroken, dan zouden er losse AMD-monomeren kunnen vrijkomen. De polymeerketen kan ook in kleinere ketens opgebroken worden, waar nadien AMD uit vrijkomt. Micro-organismen kunnen met behulp van enzymen PAM (gedeeltelijk) gebruiken als koolstofbron (Bao et al., 2010; Joshi & Abed, 2017; Nyssölä & Ahlgren, 2019). Het is echter veelal onduidelijk of het deels ook AMD als koolstofbron betreft, daar dit in veel studies niet geanalyseerd wordt.

Een aantal onderzoekers heeft de vorming van AMD wel onderzocht. Wen et al. (2010) hebben de afbraak van PAM door bacteriën uit actief slib en bodem gemeten, bij 30°C en onder aerobe omstandigheden. De afbraakproducten werden geïdentificeerd als niet zijnde AMD (geen LOQ gerapporteerd). AMD werd ook niet waargenomen in een studie van Bao et al. (2010), waarbij de afbraak van gedeeltelijk gehydrolyseerd

polyacrylamide (HPAM) onder zuurstofrijke condities en bij 40°C getest werd met bacteriën uit water van een oliewinningsmethode (zogenoemd 'polymer flooding'). In deze studie wordt ook geen LOQ gerapporteerd.

Er zijn wel studies bekend waar AMD geanalyseerd werd en waar het ook daadwerkelijk gevormd werd. In een anaerobe vergistingstest en bij 35 ± 1 °C werden na 26 dagen concentraties AMD gevonden van 450-500 µg/g droge stof (Dai et al., 2014). De concentratie stabiliseerde na 18 dagen, waarbij er een circa 150 keer hogere concentratie gevonden werd ten opzichte van de start van de test (geen LOQ gegeven). In Wang et al. (2018) werd een redelijk stabiele concentratie van $14,9 \pm 2,1$ mg AMD/L gemeten in een semi-continue vergister (35 ± 1 °C) tussen dag 120-180 (eerdere testdagen en LOQ niet gegeven). Het toegevoegde slib bevatte 236,7 mg PAM/L, dit komt overeen met een omzetting van circa 6,3% naar AMD. Andere afbraakproducten waren acrylzuur (9,3%) en polyacrylzuur (13,6%).

3.2.5 *Andere afbraakparameters*

In 3.2.1 wordt de studie van Smith et al. (1996) besproken, die de afbraak van PAM naar AMD volgden in de tijd bij drie verschillende temperaturen in het donker. Gelijktijdig werd eenzelfde studie uitgevoerd maar dan met toevoeging van het herbicide glyfosaat. De auteurs geven aan dat herbiciden toegepast worden in combinatie met PAM en andere organische oplosmiddelen om de oppervlakte-actieve eigenschappen van herbiciden te verhogen.¹⁴ De resultaten waren niet eenduidig. In sommige testoplossingen zonder glyfosaat was AMD stabiel, terwijl het afnam in andere oplossingen. Bij toevoeging van glyfosaat werd soms een stabiele concentratie AMD gevonden maar nam in andere gevallen de concentratie toe, ongeacht de temperatuur. Hetzelfde gold voor de afbraak van PAM naar AMD bij 25°C en een cyclus van 24 uur/dag licht, maar ook bij een cyclus van 24 uur/dag in het donker (Smith et al., 1996). Net als de resultaten benoemd in 3.2.2, werden deze resultaten ook in twijfel getrokken door Ver Vers (1999). In de studie van Ver Vers (1999) werd geen AMD gevormd uit PAM bij toevoeging van het herbicide glyfosaat. Ook biociden kunnen worden toegepast om afbraak van het polymeer te voorkomen (Yen et al., 1989). Hier zijn verder geen studies over gevonden.

Smith et al. (1996) hebben verder onderzocht of de pH (pH 5-9) invloed heeft op de AMD-concentraties over de tijd. Bij elk van de 5 geteste pH's werd geen AMD waargenomen na 4 weken incubatie bij 25°C en 12 uur licht/donker. De auteurs concluderen daarom dat de pH in het milieu geen invloed heeft op de depolymerisatie van PAM naar AMD.

3.2.6 *Overige studies*

Opvolgend op het onderzoek van Smith et al. (1996), benoemd in onder meer paragraaf 3.2.1 en 3.2.2, hebben dezelfde auteurs een vervolgonderzoek uitgevoerd naar het lot van PAM (Smith et al., 1997). Hierbij werd ook gekeken naar de interactie met het herbicide glyfosaat. De afbraak van PAM, en tegelijkertijd vorming van AMD, werd

¹⁴ Hedendaags worden polymeren voor diverse redenen gebruikt in de formulatie van pesticiden, bijvoorbeeld om het vrijkomen van pesticiden uit het inkapsel te reguleren, en de applicatie en werking van de pesticide te verbeteren (Marimuthu et al., 2022; Song et al., 2021).

gedurende 6 weken gemonitord in gedestilleerd water, grondwater (2 monsters) en oppervlaktewater (3 monsters).¹⁵ Qua testcondities gold dat de gemiddelde temperatuur 33°C was, met een minimumtemperatuur van 20°C. Per dag was er 14,1-14,6 uur zonlicht. In alle watermonsters nam de hoeveelheid AMD toe ten opzichte van de al aanwezige concentratie AMD bij start, zowel zonder als met toevoeging van glyfosaat (geen LOQ gerapporteerd). In de monsters met glyfosaat werden hogere concentraties AMD gevonden, tot wel een factor drie hoger dan de startconcentratie. Ook valt op dat er aan het eind van de testperiode (na 6 weken) de concentratie AMD dalende is. Zoals aangegeven in paragraaf 3.2.2 wordt de juistheid van de AMD-metingen echter in twijfel getrokken. Hierdoor is het onzeker of de meetresultaten kloppen.

In de studie van Bologna et al. (1999) werden PAM en AMD (LOQ van 10 µg/L) gemeten in 4 verschillende soorten gewassen, die groeiden in bodems behandeld met PAM. In geen van de gewassen was AMD aanwezig in concentraties ≥ 10 µg/L. Daarnaast bleek in een deelonderzoek AMD na toediening snel te verdwijnen in plantenweefsel. De auteurs concluderen op basis van andere literatuur dat AMD niet uit PAM gevormd wordt. Dit werd echter niet onderzocht in de studie zelf.

In de gevonden literatuur zijn geen halfwaardetijden (DT50) voor PAM in oppervlaktewater waargenomen. Hierdoor is het niet bekend hoe snel PAM afgebroken wordt, en hoe snel AMD in potentie gevormd kan worden in oppervlaktewater.

3.3 Afbraak AMD

De Europese beoordeling van AMD vermeldt een halfwaardetijd in oppervlaktewater van ca. 15 dagen (European Commission, 2002), dit is de standaardwaarde voor stoffen die gemakkelijk biologisch afbreekbaar zijn in screeningsstudies met actief slib (European Commission, 1996). In de EU-RAR¹⁶ wordt verwacht dat abiotische afbraak verwaarloosbaar is ten opzichte van biologische afbraak. AMD kan wel hydrolyseren in water, zowel onder sterke zure als alkalische condities (European Commission, 2002).

De huidige literatuurverkenning levert aanvullende informatie uit recentere studies. Brown et al. (1980) concluderen dat er geen afbraak plaats vindt onder steriele milieucondities. Er zijn wel vele bacteriesoorten die AMD kunnen afbreken, zowel in bodem als water (Joshi & Abed, 2017). De studies waarnaar wordt verwezen zijn verricht onder aerobe omstandigheden. Uit de literatuur blijkt dat er beperkt onderzoek is gedaan naar de afbraak van AMD onder anaerobe condities.

Labahn et al. (2010) onderzochten de afbraak van AMD onder anaerobe (en aerobe) omstandigheden in water en sediment uit een irrigatiekanaal. In beide media en onder beide condities waren micro-organismen in staat om AMD af te breken. Bij de aerobe test werd er na

¹⁵ Er werden aanvullend ook bodems gewassen met water met daarin AMD. Het waswater werd verzameld en geanalyseerd om de migratie van AMD door de bodems te bepalen. Deze resultaten worden niet relevant geacht en daarom niet meegenomen in de tekst.

¹⁶ European Union Risk Assessment Report.

3 dagen geen afbraak waargenomen, waarna de temperatuur verhoogd werd van 15°C naar 25°C. Bij laatstgenoemde temperatuur, gelijk aan de temperatuur van het irrigatiekanaal, werd AMD binnen 9 dagen volledig afgebroken in water en sediment. In de anaerobe test werd na 10 dagen weinig afbraak waargenomen, maar na 60 dagen bleek dat nitraat-reducerende bacteriën in staat waren om 70,3-85,0% van het AMD af te breken in water en 10,4-74,5% in sediment. Afhankelijk van de bacteriepopulatie waarmee de testmonsters werden geënt, verschilden de resultaten. Sulfaat-reducerende bacteriën en ijzer-reducerende bacteriën braken in dezelfde tijdsperiode beduidend minder AMD af, maar ook hier werd afbraak waargenomen.

De studie van Guezennec et al. (2015) toont aan dat bacteriën uit een steengroevezuivering waar PAM toegepast werd ook in staat zijn om AMD om te zetten. Deze auteurs onderzochten de afbraak van AMD (50 µg/L) in aanwezigheid van verschillende soorten gesedimenteerde modderdeeltjes bij temperaturen van 12 en 25°C onder aerobe en anaerobe omstandigheden. Onder aerobe omstandigheden werd bij 25°C geen AMD meer teruggemeten binnen 17-28 uur, bij 12°C duurde dit circa 31-36 uur. Onder anaerobe omstandigheden werd bij 25°C en met ongeconsolideerd¹⁷ slib hetzelfde resultaat behaald na circa 44 uur. Bij 12°C werd circa 50% anaerobe afbraak waargenomen in 80 uur, terwijl met geconsolideerd slib er geen afbraak werd waargenomen binnen dezelfde tijdsperiode. Op het geconsolideerd slib onder anaerobe condities na, werd onder alle omstandigheden afbraak waargenomen, waarbij afbraak sneller plaats vond bij de hogere temperatuur en onder aerobe omstandigheden.

Bovenstaande observaties zijn vergelijkbaar met uitkomsten van Lande et al. (1979) uit onderzoek naar de afbraak van AMD in bodem. Voor verschillende bodems werden halfwaardetijden (DT50) gevonden van 18-45 uur bij temperaturen van 22°C, aerobe omstandigheden en 25 mg AMD/kg bodem. Bij een temperatuur van 10°C, 22°C en 37°C werden DT50 gevonden in leem van respectievelijk 96, 18 en 9,6 uur. In de anaerobe test zijn geen halfwaardetijden afgeleid, maar na 336 uur bij 22°C bleek dat 79% van het ¹⁴C-gelabeld AMD teruggevonden werd in leem, en voor klei was dat 45%.

3.4 Overige literatuur en praktijkwaarnemingen

Naast de mogelijke vorming van het toxische AMD uit PAM-houdend product, is er in de literatuurverkenning en vanuit de praktijk ook informatie naar voren gekomen over andersoortige (nadelige) effecten van het gebruik van PAM. Hiernaar is in het kader van deze opdracht geen onderzoek gedaan, maar deze verdienen wel aandacht bij grootschalig gebruik van PAM-houdende producten in diepe plassen of baggerdepots. Concreet gaat het om:

- Het gebruik van PAM voor het versneld consolideren van baggerspecie resulteert in een andere structuur en volume van de specie, waarbij mogelijk ook de permeabiliteit wordt beïnvloed. Hierdoor verandert de doorstroming en kunnen verontreinigingen makkelijker vrijkomen uit de baggerspecie en sneller verspreid raken in het aquatisch milieu (Wijdeveld, 2022);

¹⁷ Ongeconsolideerd betekent dat het materiaal nog niet ingekrompen is, en dus nog water bevat.

- Mechanische hechting van PAM aan de kieuwen van vissen waardoor weefselaandoeningen kunnen ontstaan (Murgatroyd, 1996; Kerr et al., 2014; Korving et al., 2016).

4 Discussie

4.1 Algemeen

In dit literatuurverkenning zijn geen studies gevonden naar de vorming van AMD uit PAM in diepe plassen. Er is een beperkt aantal afbraakstudies met PAM beschikbaar, maar de omstandigheden in die studies komen niet of niet geheel overeen met de condities die heersen in diepe plassen. Daarom is het de vraag hoe relevant de uitkomsten van deze studies zijn. Ook de betrouwbaarheid van de studies is een belangrijk aspect bij het vormen van een oordeel. In het algemeen valt het op dat de afbraakstudies erg verschillen in opzet. Er zit veel variatie in testmedium, testduur en testcondities. De meeste onderzoeken hebben bovendien als doel het afbraakpotentieel en/of de afbraaksnelheid van PAM te bepalen, maar niet zozeer om het vrijkomen van AMD te achterhalen. In de meeste studies zijn er daarom geen analyses naar AMD uitgevoerd.

Van de onderzoeken waarin AMD wel werd geanalyseerd, is in bijna alle gevallen de rapportagegrens van de meetmethodiek onbekend. In het geval dat er geen AMD is aangetroffen, is het dan ook onbekend of AMD daadwerkelijk afwezig was of niet kon worden aangetoond. Daarom is het op basis van deze studies nog niet mogelijk om een antwoord te geven op de vraag of AMD uit PAM gevormd wordt bij de verondieping van diepe plassen.

4.2 Relevantie afbraakprocessen voor PAM in diepe plassen

In de navolgende tekst worden de verschillende afbraakprocessen (besproken in paragraaf 3.2) in relatie tot de milieucondities in diepe plassen besproken.

Thermische afbraak

Op basis van informatie uit de literatuur kan geconcludeerd worden dat het niet te verwachten is dat PAM thermisch afgebroken wordt onder normale milieucondities. Onder normale milieucondities worden namelijk niet de temperaturen behaald waarbij thermische afbraak (>160°C) plaatsvindt. Temperatuur heeft indirect wel effect op andere afbraakmechanismen, bijvoorbeeld biologische en chemische afbraak. Hierdoor is temperatuur alsnog een sturende parameter voor afbraak.

Fotodegradatie

Het is niet eenduidig aangetoond dat AMD gevormd wordt onder blootstelling aan licht. De studies met aanwijzingen dat afbraak van PAM naar AMD onder invloed van licht plaatsvindt, worden in twijfel getrokken door verschillende auteurs (Kay-Shoemake et al., 1998; Ver Vers, 1999). Er lijkt wel sprake te zijn van licht-geïnduceerde afbraak door de aanwezigheid van ijzer (Fe³⁺). Echter, het is niet aannemelijk dat PAM-houdende producten na toepassing in diepe plassen blootgesteld wordt aan licht, gezien de diepte waarop het product ligt en de aanwezigheid van een afdeklaag boven op het product, welk geen licht doorlaat.

Biologische afbraak

Uit de literatuur komt naar voren dat in sommige biologische afbraakstudies van PAM er AMD aangetroffen wordt. De resultaten van deze studies tonen aan dat PAM (gedeeltelijk) afgebroken wordt, onder verschillende condities, en door verschillende micro-organismen. Deze resultaten worden echter behaald bij condities die niet representatief zijn voor de omstandigheden in diepe plassen. Dit betreft studies waarbij AMD gevormd wordt in vergisters. Vergisters zijn geoptimaliseerd voor de afbraak van organische stof. Zowel de micro-organismen als andere milieucondities (onder andere temperatuur) wijken af van de condities in diepe plassen, al betreft het in beide gevallen wel anaerobe omstandigheden. In de meeste andere studies werd er geen AMD aangetroffen.

Chemische afbraak

Er zijn aanwijzingen dat door hydrolyse van PAM andere afbraakproducten ontstaan dan AMD. Chemische hydrolyse kan zowel bij zure als alkalische condities plaats vinden. In het milieu zal hydrolyse ook geïnitieerd worden door micro-organismen, onder invloed van het enzym amidase. Door oxidatie kan AMD ontstaan. Vooral in de aanwezigheid van ijzer kunnen radicalen ontstaan, waardoor afbraak van de koolstofketen geïnitieerd wordt. Het is mogelijk dat AMD middels dit proces gevormd wordt in diepe plassen.

Andere afbraakparameters

De invloed van enkel de pH op afbraak lijkt gering te zijn. Indirect kan de pH afbraak wel beïnvloeden. Het heeft bijvoorbeeld uitwerking op de chemische afbraak (zie hierboven) of op de aanwezigheid van micro-organismen die PAM kunnen afbreken.

Overige studies

Er zijn een tweetal studies beschikbaar waarbij AMD-vorming waargenomen wordt onder gecontroleerde omstandigheden (Smith et al., 1996, 1997). Onder verschillende condities (duur, temperaturen, licht/donker, aanwezigheid glyfosaat of niet) werd een toename van AMD in watermonsters met PAM waargenomen over de tijd. De resultaten van de studies worden door verschillende auteurs echter in twijfel getrokken (Kay-Shoemake et al., 1998; Ver Vers, 1999). Hierbij betreft het twijfel of daadwerkelijk gevormd AMD gemeten wordt of dat het andere chemische stoffen betreft. Het is daarmee onduidelijk of de resultaten betrouwbaar zijn en er kan niet met zekerheid gezegd worden dat AMD onder deze condities gevormd wordt.

Voor deze literatuurverkenning is ook contact opgenomen met een polymeerchemicus van de Rijksuniversiteit Groningen (RUG)¹⁸ om informatie in te winnen over de mogelijke vorming van AMD uit PAM in diepe plassen. De polymeerchemicus gaf aan dat het niet met zekerheid te stellen is dat AMD gevormd wordt uit PAM in diepe plassen. Daarop aanvullend werd door hem aangegeven dat er weinig literatuur hierover te vinden is.

¹⁸ Schriftelijk contact d.d. 16-09-2022 met Prof. dr. C.E. Koning – Honorary Professor Rijksuniversiteit Groningen.

4.3 Afbraak AMD

AMD is in screeningsstudies makkelijk biologisch afbreekbaar. Op basis hiervan is in de Europese beoordeling van AMD gerekend met een halfwaardetijd in oppervlaktewater van circa 15 dagen (European Commission, 2002). Uit de recentere literatuur die in het huidige onderzoek is gevonden, blijkt ook dat AMD onder aerobe condities snel afbreekt, zeker bij hogere temperatuur. Onder anaerobe condities in combinatie met lage temperatuur is de afbraak echter veel langzamer en soms zelfs nagenoeg afwezig. De omstandigheden in deze studies zijn echter niet vergelijkbaar met die in diepe plassen. En omdat het in deze studies micro-organismen uit de bodem en actief slib betrof, is het niet duidelijk of dit ook voor micro-organismen uit oppervlaktewater geldt. Of en hoe snel afbraak van AMD plaatsvindt in diepe plassen, is dan ook lastig te zeggen. Dit hangt af van de milieucondities en de populaties aan micro-organismen. Daarbij moet wel worden opgemerkt dat micro-organismen zich in het algemeen makkelijk kunnen aanpassen aan een (nieuwe) voedselbron.

Mocht AMD gevormd worden uit PAM in diepe plassen, dan zou het kunnen zijn dat AMD net zo snel weer afgebroken wordt. In dat geval zal de blootstelling van organismen aan AMD laag en tijdelijk zijn. Mocht de afbraak van AMD echter langzamer gaan dan vorming ervan, dan kan zelfs een klein verschil in vormings- en/of afbraaksnelheid al leiden tot grote hoeveelheden AMD in het milieu, en mogelijk overschrijding van milieukwaliteitsnormen. Dit vanwege de in potentie grote hoeveelheden PAM-houdende producten dat wordt toegepast bij een verondieping van in diepe plassen. Dit zal per locatie verschillen. Daarbij moet worden opgemerkt dat in PAM-houdende producten met geringe microbiële activiteit de afbraak van zowel PAM als ook AMD beperkter zal zijn. Het is daarmee ook niet duidelijk of AMD sneller afbreekt dan dat PAM afbreekt.

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

Deze literatuurverkenning is gericht op de mogelijke vorming van het monomeer AMD als gevolg van de afbraak van PAM. Uit deze verkenning kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

1. PAM kan worden afgebroken via chemische, microbiële en thermische processen, en fotodegradatie. Dit kan zowel onder aerobe als anaerobe omstandigheden. Hierbij kan AMD gevormd worden. Naast AMD kunnen ook andere afbraakproducten ontstaan.
2. Het is onbekend in welke mate de afbraak van PAM en de mogelijke vorming van AMD plaatsvinden in condities die heersen in diepe plassen. Hiervoor is in de literatuur onvoldoende informatie gevonden. Indien afbraak in diepe plassen plaatsvindt dan wordt verwacht dat microbiële en chemische afbraakprocessen bepalend zijn. Verondersteld wordt dat fotodegradatie in diepe plassen een beperkte rol speelt en dat thermische afbraak onwaarschijnlijk is.
3. De gerealiseerde analytische rapportagegrens van AMD (0,1 µg/L) in water in recente onderzoeken (Arcadis, 2021), ligt ruim (een factor 10) boven het door RIVM voorgestelde i-JG-MKN¹⁹ (11 ng/L). Deze indicatieve risicogrens is afgeleid conform Europese methodieken en gebaseerd op de risico's door de consumptie van vis en schelpdieren door de mens. Doordat de rapportagegrens hoger is dan de i-JG-MKN kunnen risico's voor de mens niet volledig worden vastgesteld. De rapportagegrens ligt wel onder de voorgestelde I-JG-MKN_{zoet,eco}¹¹ voor effecten op ecologie (0,5 µg/L) en de door de Europese Commissie afgeleide risicogrens voor zoetwaterorganismen (20 µg/L).
4. AMD komt als monomeer residu voor in het product PAM en kan bij toepassingen van PAM-houdende producten in het milieu worden geïntroduceerd. Daarmee is de kans op de introductie en/of vorming van een Zeer Zorgwekkende Stof (ZZS) in het milieu aanwezig.

5.2 Aanbevelingen

5.2.1 *Aanvullend onderzoek naar afbraak PAM en vorming AMD*

Op basis van deze literatuurverkenning kan geen eenduidige uitspraak worden gedaan over eventuele risico's voor mens of milieu als gevolg van de toepassing van PAM in diepe plassen. Er is onvoldoende bekend over de afbraak van PAM en de mogelijke vorming van AMD onder condities die representatief zijn voor diepe plassen. Om uitsluitsel te krijgen over de afbraak(snelheid) van PAM en vorming(snelheid) van AMD in diepe plassen, en de verhouding tussen de twee, is aanvullend onderzoek nodig. Dit kan bijvoorbeeld door laboratoriumonderzoek, veldtesten en/of monitoring van praktijktoepassingen uit te voeren, waarbij de condities van een diepe plas gesimuleerd worden.

¹⁹ Het advies is uitgebracht door het RIVM en getoetst volgens interne kwaliteitsprocedures. Het advies wordt doorgaans achteraf getoetst door de Wetenschappelijke Klankbordgroep normstelling water en lucht, maar dit is tot op heden niet gedaan. Het kan zijn dat deze toetsing aanleiding geeft om het advies aan te passen.

5.2.2 *Vrijkomen initieel residu AMD in PAM*

Eerder is geconcludeerd dat het monomeer AMD als residu in het product PAM voorkomt en bij toepassingen van PAM-houdende producten in het milieu kan worden geïntroduceerd. Omdat dit buiten de initiële onderzoeksopdracht van afbraak van PAM en de vorming van AMD viel, is in deze studie geen onderzoek gedaan naar het vrijkomen van AMD uit PAM.

Toch zijn er aanwijzingen dat afhankelijk van de dosering en het gebruiksproces, AMD bij de toepassing van PAM kan worden aangetoond in het behandelde materiaal en milieu (Touzé et al., 2015). Gelijktijdig is in een recent Nederlands onderzoek geen AMD aangetroffen in met PAM-gebonden producten (Arcadis, 2021).

Omdat de doseringen van PAM per toepassing kunnen verschillen, alsmede het aandeel AMD per flocculant en de in potentie grote hoeveelheden PAM-houdend product kan worden toegepast in diepe plassen, wordt aanbevolen om het vrijkomen van AMD als residu bij gebruik van PAM onder verschillende doseringen en toepassingen nader te onderzoeken.

5.2.3 *Andersoortige effecten*

In de literatuurverkenning is ook informatie gevonden over andersoortige effecten van PAM in diepe plassen of baggerdepots. Specifiek ging het hierbij om het effect op de permeabiliteit van baggerspecie in depots, met als mogelijke gevolgen de verspreiding van verontreinigingen in het aquatisch milieu en de hechting van PAM aan de kieuwen van vissen. Hiernaar is in het kader van deze opdracht geen onderzoek gedaan, maar deze effecten verdienen wel aandacht bij de afweging voor het grootschalig gebruik van PAM in diepe plassen.

5.2.4 *Voorzorgsmaatregelen*

Uit de literatuurverkenning blijkt dat er geen definitieve conclusie kan worden getrokken over de mate waarin AMD uit PAM gevormd wordt onder omstandigheden die representatief zijn voor de toepassing in diepe plassen. Wel is bekend dat AMD als residu in PAM kan worden geïntroduceerd in het milieu.

Omdat AMD geïdentificeerd is als Zeer Zorgwekkende Stof (ZZS) gelden er strenge emissie-eisen. Geadviseerd wordt om de blootstelling aan deze stoffen zo laag mogelijk te houden door gebruik van deze stoffen te verminderen en de ontwikkeling en het gebruik van alternatieven te stimuleren.

Gezien de onzekerheden zoals benoemd in deze literatuurverkenning, de publieke aandacht voor het onderwerp en het toenemende gebruik van flocculanten (waaronder PAM), wordt ook aanbevolen om voorzorgsmaatregelen te nemen in aanvulling op het hierboven genoemde vervolgonderzoek. Hierbij valt te denken aan het vooraf onderzoeken van partijen toe te passen PAM-houdend product en monitoring van de concentraties AMD in het oppervlaktewater na toepassing van het product.

6 Referenties

- Ahn JS, Castle L. 2003. Tests for the depolymerization of polyacrylamides as a potential source of acrylamide in heated foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (23): 6715-6718.
- Arcadis. 2021. REVIEW-ONDERZOEK GRANULIET OVER DE MAAS - Eindrapport.
- Bao M, Chen Q, Li Y, Jiang G. 2010. Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. *Journal of Hazardous Materials* 184 (1-3): 105-110.
- Bologna LS, Andrawes FF, Barvenik FW, Lentz RD, Sojka RE. 1999. Analysis of residual acrylamide in field crops. *Journal of chromatographic science* 37 (7): 240-244.
- Brown L, Rhead M, Bancroft K, Allen N. 1980. Model studies of the degradation of acrylamide monomer. *Water Research* 14 (7): 775-778.
- Caulfield MJ, Qiao GG, Solomon DH. 2002. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. *Chemical reviews* 102 (9): 3067-3084.
- Dai X, Luo F, Yi J, He Q, Dong B. 2014. Biodegradation of polyacrylamide by anaerobic digestion under mesophilic condition and its performance in actual dewatered sludge system. *Bioresource technology* 153: 55-61.
- de Lange WJ. 2011. Geologische beoordeling bij herinrichting van diepe plassen. Deltares report 1203224, Utrecht.
- ECHA. 2022. Registration Dossier Acrylamide. <https://echa.europa.eu/nl/registration-dossier/-/registered-dossier/15534>. Geraadpleegd: 23-09, 2022.
- European Commission. 1996. TECHNICAL GUIDANCE DOCUMENT IN SUPPORT OF COMMISSION DIRECTIVE 93/67/EEC ON RISK ASSESSMENT FOR NEW NOTIFIED SUBSTANCES AND COMMISSION REGULATION (EC) No 1488/94 ON RISK ASSESSMENT FOR EXISTING SUBSTANCE PART II, Luxemburg.
- European Commission. 2002. European Union Risk Assessment Report - ACRYLAMIDE - RISK ASSESSMENT. Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau (ECB)
- Guezennec A-G, Michel C, Ozturk S, Togola A, Guzzo J, Desroche N. 2015. Microbial aerobic and anaerobic degradation of acrylamide in sludge and water under environmental conditions—case study in a sand and gravel quarry. *Environmental Science and Pollution Research* 22 (9): 6440-6451.
- Joshi SJ, Abed RM. 2017. Biodegradation of polyacrylamide and its derivatives. *Environmental Processes* 4 (2): 463-476.
- Kay-Shoemaker JL, Watwood ME, Lentz RD, Sojka RE. 1998. Polyacrylamide as an organic nitrogen source for soil microorganisms with potential effects on inorganic soil nitrogen in agricultural soil. *Soil Biology and Biochemistry* 30 (8-9): 1045-1052.

- Kerr JL., Lumden JS, Russell SK, Jasinka EJ, Goss GG, (2014). Effects of anionic polyacrylamide products on gill histopathology in juvenile rainbow trout. *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (7): 1552-1562.
- Korving L, Bijleveld M, Naber N, Algra E. 2016. 'GROEN' POLY-ELEKTROLYT. STOWA. Rapport nr. 2016-14.
- Kurenkov V, Hartan H-G, Lobanov F. 2001. Alkaline hydrolysis of polyacrylamide. *Russian Journal of Applied Chemistry* 74: 543-554.
- Labahn SK, Fisher JC, Robleto EA, Young MH, Moser DP. 2010. Microbially mediated aerobic and anaerobic degradation of acrylamide in a western United States irrigation canal. *Journal of environmental quality* 39 (5): 1563-1569.
- Lande SS, Bosch SJ, Howard PH. 1979. Degradation and leaching of acrylamide in soil. Wiley Online Library. Rapport nr. 0047-2425.
- Leung W, Axelson D, Van Dyke J. 1987. Thermal degradation of polyacrylamide and poly (acrylamide-co-acrylate). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 25 (7): 1825-1846.
- Lipp D, Kozakiewicz J. 2000. Acrylamide polymers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Marimuthu S, Pavithran P, Gowtham G. 2022. Polymeric Systems for the Delivery of Herbicides to Improve Weed Control Efficiency. *Pesticides-Updates on Toxicity, Efficacy and Risk Assessment*. IntechOpen.
- Ministerie IenM. 2010. Handreiking voor het herinrichten van diepe plassen, versie 1 december 2010. Implementatieteam Bbk (Rijksoverheid, IPO, VNG, Unie van waterschappen).
- Mohan K. 2011. Microbial deterioration and degradation of polymeric materials. *Journal of Biochemical Technology* 2 (4): 210-215.
- Murgatroyd C, M Barry, K Bailey, P Whitehouse. 1996. A Review of Polyelectrolytes to Identify Priorities for EQS Development, commissioned by the UK Environment Agency, R&D Technical Report P21
- Nyyssölä A, Ahlgren J. 2019. Microbial degradation of polyacrylamide and the deamination product polyacrylate. *International Biodeterioration & Biodegradation* 139: 24-33.
- Osté A, Jaarsma N, van Oosterhout F, van der Linden M, van Weeren B-J. 2010. Een heldere kijk op diepe plassen: kennisdocument diepe meren en plassen: ecologische systeemanalyse, diagnose en maatregelen. STOWA. Rapport nr. 2010-38.
- Ramsden D, McKay K. 1986. The degradation of polyacrylamide in aqueous solution induced by chemically generated hydroxyl radicals: Part II—Autoxidation of Fe²⁺. *Polymer degradation and stability* 15 (1): 15-31.
- Rijkswaterstaat. 2023. Welke toepassingswaarden gelden bij het toepassen van PFAS-houdende grond en baggerspecie in diepe plassen? <https://www.bodemplus.nl/onderwerpen/wet-regelgeving/bbk/vragen/grond-baggerspecie-pfas-handelingskader/faq/welke-toepassingswaarden-gelden-toepassen-pfas-0/>. Geraadpleegd: 20-02-2023,
- Ryles R. 1985. Chemical stability limits of water-soluble polymers used in oil recovery processes. *SPE International symposium on oil field and geothermal chemistry*.

- Schmidt CA, Vink JPM, Comans RNJ, Lamers LPM, Postma JF, Lijzen JPA, Osté LA, Verbeek S. 2015. Milieuhygiënisch toetsingskader voor grootschalige bodemtoepassingen in diepe plassen. Voorstel voor beoordeling van partijen grond en bagger. Den Haag: Ministerie IenM.
- Shupe RD. 1981. Chemical stability of polyacrylamide polymers. *Journal of Petroleum Technology* 33 (08): 1513-1529.
- Smith EA, Prues SL, Oehme FW. 1996. Environmental degradation of polyacrylamides. 1. Effects of artificial environmental conditions: temperature, light, and pH. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 35 (2): 121-135.
- Smith EA, Prues SL, Oehme FW. 1997. Environmental degradation of polyacrylamides. 2. Effects of environmental (outdoor) exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 37 (1): 76-91.
- Song Y, Huang G, Zheng L, Huang Q, Cao L, Li F, Zhao P, Zhang L, Cao C. 2021. Polymer additives regulate the deposition behavior of pesticide droplets on target plants. *Polymer Testing* 93: 106958.
- Touzé S, Guerin V, Guezennec A-G, Binet S, Togola A. 2015. Dissemination of acrylamide monomer from polyacrylamide-based flocculant use—sand and gravel quarry case study. *Environmental Science and Pollution Research* 22 (9): 6423-6430.
- van Tooren M. 2020. Mineralogische samenstelling van de grondstoffen van Graniet Import Benelux. TU Delft.
- Ver Vers LM. 1999. Determination of acrylamide monomer in polyacrylamide degradation studies by high-performance liquid chromatography. *Journal of chromatographic science* 37 (12): 486-494.
- Vink JPM, Osté L. 2022. Afleiding kwaliteitsnormen voor metalen en fosfaat in grond en bagger. Achtergronden en overwegingen bij het Milieuhygiënisch Toetsingskader en de inbedding in de Regeling Bodemkwaliteit. Deltares report 11208090, Utrecht.
- Wang D, Liu X, Zeng G, Zhao J, Liu Y, Wang Q, Chen F, Li X, Yang Q. 2018. Understanding the impact of cationic polyacrylamide on anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research* 130: 281-290.
- Wei H, Gao B, Ren J, Li A, Yang H. 2018. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: a review. *Water Research* 143: 608-631.
- Wen Q, Chen Z, Zhao Y, Zhang H, Feng Y. 2010. Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 175 (1-3): 955-959.
- Wijdeveld, A. (2022). Invloed flocculant op sedimentatie en consolidatiegedrag van slib uit de Averijhaven. Deltares, Delft, Nederland. Rapport 11208394,
- Woodrow JE, Seiber JN, Miller GC. 2008. Acrylamide release resulting from sunlight irradiation of aqueous polyacrylamide/iron mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (8): 2773-2779.
- Xiong B, Loss RD, Shields D, Pawlik T, Hochreiter R, Zydny AL, Kumar M. 2018a. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. *NPJ Clean Water* 1 (1): 1-9.

- Xiong B, Miller Z, Roman-White S, Tasker T, Farina B, Piechowicz B, Burgos WD, Joshi P, Zhu L, Gorski CA. 2018b. Chemical degradation of polyacrylamide during hydraulic fracturing. *Environmental science & technology* 52 (1): 327-336.
- Xiong C, Wei F, Li W, Liu P, Wu Y, Dai M, Chen J. 2018c. Mechanism of polyacrylamide hydrogel instability on high-temperature conditions. *ACS omega* 3 (9): 10716-10724.
- Yen WS, Coscia AT, Kohen SI. 1989. Polyacrylamides. *Developments in Petroleum Science*. 17. Elsevier.
- Yu F, Fu R, Xie Y, Chen W. 2015. Isolation and characterization of polyacrylamide-degrading bacteria from dewatered sludge. *International journal of environmental research and public health* 12 (4): 4214-4230.

Bijlage 1 Afkortingen

AMD	Acrylamide
Bbk	Besluit bodemkwaliteit
CMR	Carcinogeen, mutageen en reprotoxisch
DT50	Halfwaardetijd of tijd waarbij de helft van een chemische stof is afgebroken of omgezet in andere stoffen.
ECHA	European chemicals agency/Europees agentschap voor chemische stoffen
EG	Europese gemeenschap
GC	Gaschromatografie
i-JG-MKN	Indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor oppervlaktewater
LC	Liquid (vloeistof) chromatografie
LOQ	Limit of quantification/kwantificatielimiet
Ministerie IenM	Ministerie van Infrastructuur en Milieu (Voorloper Ministerie van IenW)
Ministerie van IenW	Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OSPAR-verdrag	OSPAR is de samenvoeging van 'Oslo' en 'Parijs' omdat het OSPAR-verdrag het zogenoemde Oslo-verdrag en Parijs-verdrag vervangt. Het heeft betrekking op de bescherming van het mariene milieu in het noordoostelijk deel van de Atlantische Oceaan
PAM	Polyacrylamide(n)
PBT	Persistent, Bioaccumulerend en Toxisch
pH	Zuurgraad
PNEC	Predicted No Effect Concentration/concentratie waarbij geen effect wordt verwacht
POP	Persistente organische verontreinigende stoffen
Rbk	Regeling bodemkwaliteit
REACH	Registratie, Evaluatie, Autorisatie en restrictie van Chemische stoffen
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
RUG	Rijksuniversiteit Groningen
SVHC	Substance of Very High Concern
TCB	Technische Commissie Bodem
UV-straling	Ultraviolette straling
ZZS	Zeer Zorgwekkende Stof

Bijlage 2 Zoekstrategie literatuurverkenning

Eerste zoekstrategie (laatste update: 05-08-2022)

No.	Query	Results
#18	#13 OR #16 OR #17	285
#17	#11 AND #15	221
#16	#11 AND #14	221
#15	'waste and waste related phenomena'/exp	348941
#14	'water and water related phenomena'/exp	810724
#13	#11 AND #12	167
#12	'pollution and pollution related phenomena'/exp	616497
#11	#5 AND #10	578
#10	#6 OR #7 OR #8 OR #9	422680
#9	'degrad*':ti OR 'biodegrad*':ti OR 'photodegrad*':ti OR 'bioremediat*':ti OR 'depolymerizat*':ti OR 'transform*':ti OR 'aerob*':ti OR 'anearob*':ti OR 'life-cycle*':ti OR 'flocculat*':ti OR 'coagulat*':ti	322077
#8	'bioremediation'/exp	35130
#7	'biodegradation'/exp	57639
#6	'degradation'/exp	66881
#5	#1 OR #2 OR #3 OR #4	12375
#4	'polyacrylate':ti	487
#3	'acrylamide polymer*':ti OR 'acryl-amide polymer*':ti	35
#2	'polyacrylami*':ti OR 'poly-acrylami*':ti OR 'poly-acryl-ami*':ti	7122
#1	'polyacrylamide'/exp	6348

Tweede zoekstrategie (laatste update: 16-08-2022)

No.	Query	Results
#29	#23 NOT #28	234
#28	#24 OR #25 OR #26 OR #27	2324001
#27	'filtration'/exp OR 'water filtration'/exp	87773
#26	'biofilm react*':ti OR 'biofilm reactor'/exp	2496
#25	'metal*':ti,ab OR 'metal'/exp	2095983
#24	'composit*':ti OR 'composite'/exp	173607
#23	#18 OR #19 OR #20 OR #21 OR #22	308
#22	#11 AND #16	74
#21	#11 AND #15	165
#20	#11 AND #14	208
#19	#11 AND #13	205
#18	#11 AND #12	163
#16	'soil and soil related phenomena'/exp	254054

No.	Query	Results
#15	'environmental aspects and related phenomena'/exp	2084487
#14	'waste and waste related phenomena'/exp	349617
#13	'water and water related phenomena'/exp	812132
#12	'pollution and pollution related phenomena'/exp	617559
#11	#5 AND #10	556
#10	#6 OR #7 OR #8 OR #9	406419
#9	'degrad*':ti OR 'biodegrad*':ti OR 'photodegrad*':ti OR 'bioremediat*':ti OR 'depolymerizat*':ti OR 'depolymerisat*':ti OR 'transform*':ti OR 'aerob*':ti OR 'anaerob*':ti OR 'life-cycle*':ti OR 'flocculat*':ti	307845
#8	'bioremediation'/exp	35230
#7	'biodegradation'/exp	57767
#6	'degradation'/exp	67049
#5	#1 OR #2 OR #3 OR #4	12395
#4	'polyacrylate':ti	487
#3	'acrylamide polymer*':ti OR 'acryl-amide polymer*':ti	35
#2	'polyacrylami*':ti OR 'poly-acrylami*':ti OR 'poly-acryl-ami*':ti	7129
#1	'polyacrylamide'/exp	6358

Uitleg syntax embase:

- * vervangt 1 of meer letters.
i.e. immun* vangt hits met immune, immunity, etc.
- NEAR/n De woorden moeten niet meer dan n woorden uit elkaar staan
i.e. immune NEAR/2 reaction vangt hits met reaction of the immune system, maar bijv. niet reaction of scientists on current knowledge immune system
- /exp Dit wordt gebruikt met Embase trefwoorden. Embase trefwoorden bestaan uit een boom- structuur. Explode geeft aan dat ook onderliggende trefwoorden meegenomen moeten worden.
i.e. "immune system/exp" neemt ook literatuur mee met het trefwoord "t lymphocyte"
- /mj Dit wordt gebruikt met Embase trefwoorden. Ieder artikel voegt een hiërarchie toe aan de trefwoorden. 1 of meer trefwoorden zijn de major focus van het artikel (het hoofdonderwerp). Andere trefwoorden zijn relevant, maar niet het hoofdonderwerp. Deze worden dus geëxcludeerd met /mj.
- x:ti,ab Dit zoekt naar woord x in de titel en abstract. Er kan ook gezocht worden in alleen titel, of alleen abstract.

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

en

Deltares

Postbus 177 | 2600 MH Delft
Nederland
www.deltares.nl

april 2023

De zorg voor morgen
begint vandaag