

Bronnenonderzoek polyacrylamide flocculant in Noordse Leem

Auteur: Gerard A.M. Kruse
Projectnummer: Dr2017002002
Datum: 18 september 2020

Titel: Bronnenonderzoek polyacrylamide flocculant in Noordse Leem

Opdrachtgever: Graniet Import Benelux B.V. **Project:** Dr2017002002 **Kenmerk:** GKA-2020002 **Pagina's:** 17

Trefwoorden:
Noordse Leem, Granuliet, flocculant, Polyacrylamide

Versie: 1.04 **Datum:** 18-9-2020

Status: Definitief

Samenvatting

Noordse Leem bestaat uit het fijne gruis dat vrijkomt bij het nat breken en zeven van kwartsiet dan wel graniet. Het gruis wordt met een hydrocycloon, met behulp van een flocculant, geconcentreerd uit het spoelwater. Met kamerfilterpersen wordt het geconcentreerde slib tot een steekvaste grond ontwaterd. De flocculant is een anionische polyacrylamide die wereldwijd algemeen gebruikt wordt in toepassingen met grond en bij productie van gebroken steen en in de mijnbouw. De flocculant bindt zeer hecht aan de minerale korrels van de Noordse Leem en heeft een gunstige invloed op de geotechnische eigenschappen van Noordse Leem. De anionische polyacrylamide is in de concentraties waarin het voorkomt in ontwaterd slib niet schadelijk. De flocculant is zeer hecht gebonden aan grond en andere vaste stofdeeltjes en wordt in de ondergrond voornamelijk microbiel afgebroken tot kortere en tot minder actieve polymeerketens. De wijze van omzetten hangt af van lokale bodemchemische omstandigheden. Er resteren na de omzettingen van polyacrylamide en de directe afbraakproducten daarbij geen relevante concentraties milieuhygiënisch ongewenste of toxische stoffen. De beschikbare publicaties met metingen van concentraties acrylamide bij toepassingen met anionische polyacrylamide melden waarden die lager zijn dan de zeer lage waarde van 0.1µg/liter die geldt als norm voor drinkwater. Er zijn geen publicaties gevonden over de vorming van acrylamide uit anionische polyacrylamide. Eventueel gevormde acrylamide wordt samen met de eventueel aanwezige verontreiniging uit de productie van polyacrylamide in een periode van enige weken geheel microbiel gemineraliseerd in grondlichamen en oppervlaktewater. Zo is er in recente bepalingen aan Noordse granuliet geen acrylamide gedetecteerd bij een detectiegrens van 0.1 µg/liter. Opgemerkt wordt dat acrylamide zich niet ophoopt in biota.

Inhoudsopgave:

1	Inleiding	3
2	Noordse Leem	5
2.1	Algemeen.....	5
2.2	Noordse Leem in het productieproces van gebroken steen.....	5
2.3	Korrelgrootteverdeling.....	6
2.4	Samenstelling Noordse Leem.....	6
2.5	Overzicht van algemene geotechnische eigenschappen	7
3	Flocculant	8
3.1	Functie van de flocculant	8
3.2	De gebruikte flocculant	8
3.3	Afbraak polyacrylamide in grond en milieubelasting.....	9
3.3.1	Polyacrylamide omzetting.....	10
3.3.2	Acrylamide omzetting	11
3.3.3	Acrylamide en met polyacrylamide geflocculeerd slib bij grindwinning.....	11
3.3.4	Opmerkingen over milieubelasting.....	12
3.4	Effect polymeer op geotechnische eigenschappen	12
4	Bevindingen.....	14
	Literatuur.....	15

1 Inleiding

Het materiaal Noordse Leem is grond die door ontwatering van spoelwater is gevormd uit het zeer fijne gruis dat vrijkomt bij het breken van gesteente afkomstig uit kwartsiet- en granietvoorkomens in Noorwegen (groeve Bremanger, Svelgen Noorwegen), respectievelijk Schotland (groeve Glensanda ten westen van Fort William, Schotland). Het gruis van Noordse Leem is voor beide locaties afkomstig van door gletsjers en landijs geërodeerde gebieden met hard gesteente. De indertijd door de ijsmassa's losgebroken en verpulverde erosieproducten betreffen onder andere keileem zoals die in de ondergrond van Nederland wordt aangetroffen.

Vanwege de eigenschappen van Noordse Leem kan het in veel toepassingen natuurlijk gevormde grond vervangen in grond, weg- en waterbouwwerken (GWW werken) en kan daarbij een optimalisatie van een combinatie van eigenschappen betekenen, zoals een hoge sterkte gecombineerd met een zeer geringe doorlatendheid en relatief hoge volumieke massa.

In het productieproces waarbij Noordse Leem wordt gevormd wordt een flocculant, een anionische polyacrylamide, toegepast om het fijne gruis van de breker en zeefinstallaties uit het spoelwater te verwijderen. De flocculant is een anionische polyacrylamide die wereldwijd algemeen gebruikt wordt bij de productie van gebroken steen en in de mijnbouw. De kationische variant wordt algemeen gebruikt bij rioolslibontwatering en drinkwaterzuivering. De flocculant bindt zeer hecht aan de minerale korrels van de Noordse Leem en heeft een gunstige invloed op de geotechnische eigenschappen van Noordse Leem. Het hier gerapporteerde bronnenonderzoek is uitgevoerd om een breder overzicht te krijgen over de in gepubliceerde bronnen aangegeven effecten van de polymeer en de omzetting ervan in grondlichamen.

Gerard Kruse Advies heeft deze rapportage samengesteld in het kader van onderzoek naar het functioneren van Noordse Leem in civieltechnische werken en gaat in op de gebruikte flocculant en het gedrag ervan in en bij grondlichamen van Noordse Leem. Het onderzoek betreft een samenvattend bronnenonderzoek en is in opdracht van Graniet Import Benelux B.V. uitgevoerd.

In Hoofdstuk 2 hieronder wordt kort ingegaan op het productieproces, samenstelling en eigenschappen van Noordse Leem. Hoofdstuk 3 geeft een overzicht van in wetenschappelijke tijdschriften en andere wetenschappelijke bronnen gepubliceerde bevindingen over polyacrylamide zoals die voor flocculeren wordt gebruikt. Het betreft de samenstelling van de polymeer, de afbraak ervan in grondlichamen en open water en bevat een paragraaf over aanwezigheid en afbraak van acrylamide. Hoofdstuk 4 geeft een overzicht van de bevindingen.

Door Graniet Import Benelux zijn verschillende onderzoeken naar verschillende aspecten en bepalingen van polyacrylamide in Noordse Leem uitgevoerd. (De Baat 2019) gaat in op de vraag of en welk effect het gebruik van dit flocculant zou kunnen hebben op de milieuhygiënische kwaliteit van de omgeving en concludeert dat er geen effect op de omgeving is. (Op den Buijs and Schreurs 2019a) gaan in op de invloed van flocculant en proceswater op de toetsing van de milieuhygiënische kwaliteit en de bevindingen van de milieuhygiënische toetsing conform het Besluit bodemkwaliteit. (Op den Buijs and Schreurs 2019b) gaan daar nader op in en komen tot de conclusie dat Granuliet, Noordse Leem, ruimschoots voldoet aan de AW kwaliteit (vrij toepasbare grond). (Nijland 2019) rapporteert analyses van de aanwezigheid van acrylamide in de ontwaterde Granuliet en vindt een gehalte lager dan de detectielimiet van 0.1 mg/kg droge stof. (Van der Kooij 2019) geeft een overzicht van polyacrylamide en de omzetting daarvan en bevat een eenvoudige modellering van de omzetting om een indruk van de milieuhygiënische effecten voor de omgeving te geven op basis van enige aannamen. Er is een recente door SGS INTRON in 2020 uitgevoerde bepaling aan granuliet

gerapporteerd in welk onderzoek geen acrylamide is gedetecteerd bij een detectiegrens van 0.1 µg/liter (SGS INTRON 2020).

2 Noordse Leem

2.1 Algemeen

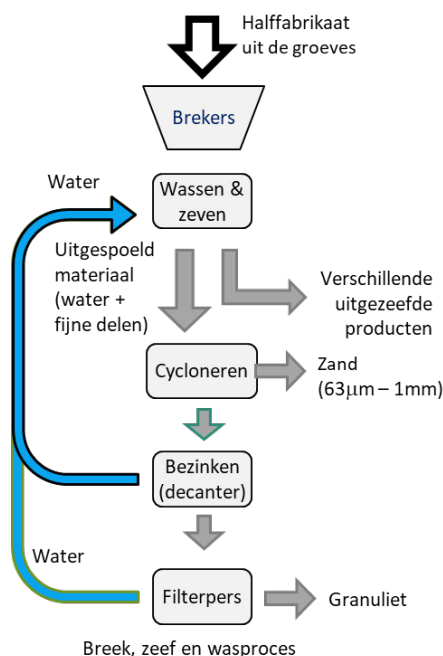
De fijne rest van het breken en zeven van graniet en kwartsiet in het spoelwater van het productieproces wordt in een groot bassin (decanter) gepompt. De bezinksnelheid van de fijne deeltjes in water is zodanig traag dat het nodig is om het bezinken te versnellen, waartoe er een flocculant aan het spoelwater wordt toegevoegd.

De flocculant hecht aan de fijne gesteentedeeltjes en doet deze daarmee samenklonteren tot vlokken (flocculeren) die snel naar de bodem bezinken. Het bezonken materiaal is vloeibaar als slib met een watergehalte van ca. 50% en wordt uiteindelijk in een zogenaamde kamerfilterpers gepompt. In de kamerfilterpers wordt er onder druk zoveel water uit het slib geperst dat het een steekvaste massa wordt met een klei-, of beter, leemachtige consistentie. Dit steekvaste materiaal wordt Noordse Leem of Granuliet genoemd (NB: Granuliet is een al bestaande naam voor een gesteentesoort die ook voor grindproductie gebruikt wordt (onder andere Duitsland) en die verwarring kan veroorzaken, reden waarom er thans over Noordse Leem gesproken wordt).

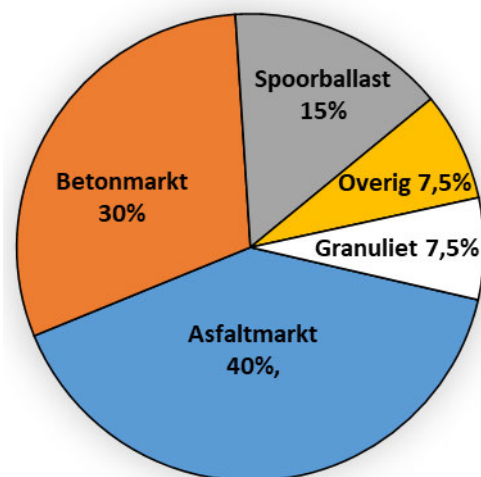
De eigenschappen van Noordse Leem bij levering worden bepaald door respectievelijk de vaste stofdeeltjes (mineraalkorrels), de flocculatie in het proceswater, de mate van compactie in de kamerfilterpers en de duur en intensiteit van de processen die optreden in het stort, zoals ontwatering in weer en wind. Al deze factoren zijn steeds hetzelfde voor Noordse Leem en resulteren in een product met in de tijd zeer geringe spreiding in materiaaleigenschappen.

2.2 Noordse Leem in het productieproces van gebroken steen

Het uit beide genoemde groeves gewonnen gebroken gesteente wordt als "halfabricaat" per schip aangevoerd naar Graniet Import Benelux locatie aan de Amerikahaven, Amsterdam, en wordt daar gebroken en gezeefd tot de gewenste grootte fracties van stenen en grind (zie Figuur 2.1).



Figuur 2.1 Het productieproces van de grind- en stenenfracties en van de Noordse Leem (Granuliet in de figuur).

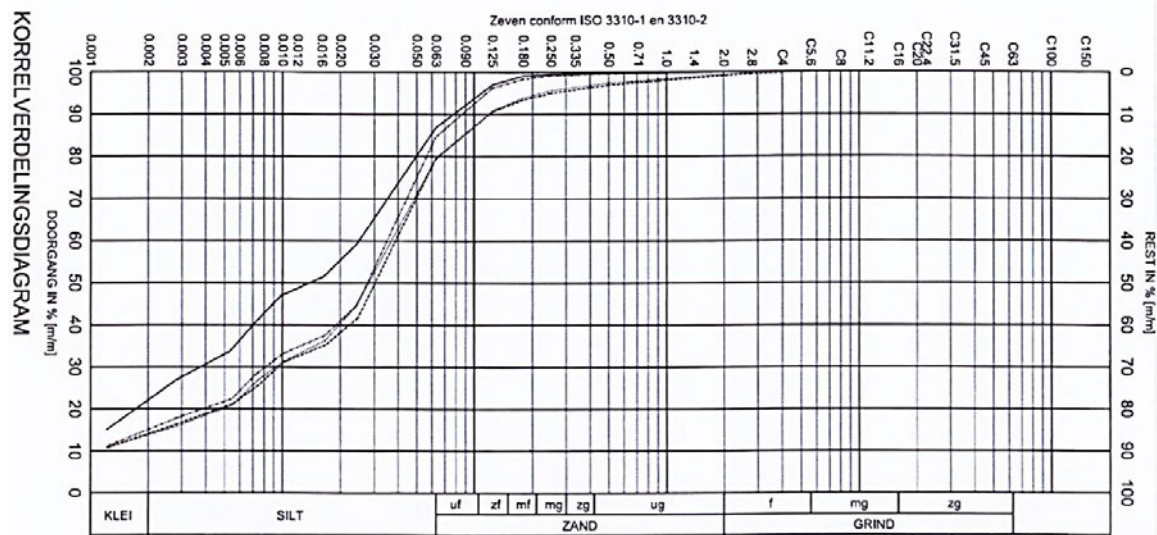


Figuur 2.2 De relatieve hoeveelheid fijnste, Granuliet-, Noordse Leemfractie in het productieproces van het grind

De verschillende stenen- en grindfracties worden na het breken met zeven gesorteerd. Bij het zeven wordt voortdurend met water gespoeld om stofvorming te vermijden en om het proces efficiënt te laten verlopen. Na het zeven van de grindfracties wordt met een hydrocycloon de zandfractie uit het spoelwater gehaald. Het spoelwater met het resterende fijnste steengruis wordt naar een bezinkbak (decanter) geleid en er wordt een flocculant aan toegevoegd om het te laten bezinken. Het bezinksel wordt vervolgens naar een kamerfilterpers gepompt waar het water er wordt uitgeperst en er steekvaste grond wordt gevormd.

2.3 Korrelgrootteverdeling

Noordse Leem bevat 10 – 20 % [M/M] lutumdeeltjes (deeltjes met een equivalent diameter fijner dan 2 μm) en 10 tot 15 % [M/M] zand (grover dan 63 μm) (zie Figuur 2.3). In termen van korrelgrootte is Noordse Leem een zwak zandige leem (NEN 5104 1989) met een d_{50} van 30 μm . In de meeste Engelstalige gebieden is het een zogenaamde *low plasticity clay* (met de code CL), wat eveneens meestal een *loam* is. Opgemerkt wordt dat in de Nederlandse civieltechnische praktijk, en ook elders, vaak over de klei of kleifracctie gesproken wordt als de groottefractie kleiner dan 2 μm wordt bedoeld, maar dat er in Noordse Leem slechts zeer weinig kleimineraal zit.



Figuur 2.3 De korrelgrootteverdeling van Noordse Leem. De lutumfractie (geen fijne kleimineralen) bedraagt 10 tot 20 % en de zandfractie 15% tot 20 %

2.4 Samenstelling Noordse Leem

De fijne gesteentedeeltjes in Noordse Leem bestaan uit voornamelijk kwarts en veldspaat en uit geringere fracties glimmers (muscoviet, biotiet) en daarnaast mineralen zoals calciet en kleimineralen, met name chloriet en gemodificeerd muscoviet. Gebruikelijk komen in graniet en kwartsiet ook geringe aantallen korrels van andere mineralen voor (titaniet, epidoot, granaat en, waarschijnlijk, hematiet en ilmeniet) (H&H 2013a), (H&H 2013b), (GMRS 2015).

De Noordse Leem die uit de kamerfilterpers komt heeft een watergehalte van 25 – 26.5 % [M/M] en dat verandert weinig op het stort op de opslaglocaties, behalve dat de buitenste decimeters enigszins drogen onder invloed van weer en wind.

In termen van civieltechnische toepassingen bevat Noordse Leem zeer weinig organisch materiaal, zoals zand uit zandwinputten, en is het chloridegehalte van Noordse Leem zeer laag.

Het watergehalte van voor grondwerken geleverde Noordse Leem betreft het proceswater met de microbiota die daarin voorkomen. In de loop van de tijd past het microbiom zich aan de in het grondlichaam heersende omstandigheden aan.

2.5 Overzicht van algemene geotechnische eigenschappen

Tabel 1 bevat een overzicht van de waarden voor een aantal parameters voor geotechnische eigenschappen van Noordse Leem. Noordse Leem is slecht doorlatend, en zeer slecht doorlatend indien verdicht. Het heeft een relatief hoge volumieke massa en een porositeit als van ophoogzand en de hoek van inwendige wrijving is eveneens als die van zand.

Parameter	Gebruikelijke waarde
natte volumieke massa	1900 kg/m ³ , (relatief hoog voor fijnkorrelige grond)
watergehalte	25 % (bij levering)
hoek van inw. wrijving	33° (als van zand)
cohesie, c'	0 kPa (als van zand)
doorlatendheid	7×10^{-9} m/s (als verdichte klei)
zandgehalte	18 %
lutumgehalte	18 %
vloeigrens	33 %
plasticiteitsindex	11 %
korrelhardheid	6 - 7

Tabel 1 Overzicht van waarden van Noordse Leem voor enige geotechnische parameters (Kruse and Venmans 2019)

3 Flocculant

3.1 Functie van de flocculant

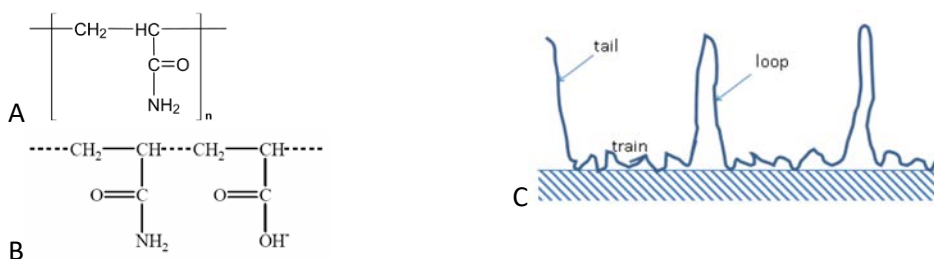
Voor het wassen van de gemalen breuksteen wordt een gesloten watersysteem gebruikt. Er wordt een flocculant ingezet om het zeer fijne gruis van de brekers en zeefinstallaties effectief tot een handelbare concentratie uit het water te verwijderen om het dan met kamerfilterpersen verder te kunnen ontwateren. De flocculant die de afgelopen ongeveer 17 jaar in het proces wordt gebruikt is een anionische polyacrylamide, met minimale aanpassingen in samenstelling en dosering in het verleden. In de paragraaf 3.2 wordt de flocculant beschreven.

De flocculant bestaat uit een polymeer, een stof van lange moleculaire ketens, die zich hechten aan het oppervlak van minerale deeltjes en deze onderling verbinden tot vlokken in het water die snel naar de bodem zakken. De flocculant wordt in de loop van jaren tot vele tientallen jaren afgebroken in de grond wat afhankelijk is van de omgevingsomstandigheden. In de paragraaf 3.3 wordt ingegaan op de omzetting van polyacrylamide in grond en water.

3.2 De gebruikte flocculant

Voor de Noordse Leem wordt thans de polymeer Ecopure P1715 als flocculant gebruikt, een polyacrylamide in de vorm van een anionische polyelectrolyet. De anionische polyacrylamide wordt betrokken van de firma Melspring te Velp. Het materiaal is wateroplosbaar. Polyacrylamide wordt voor velerlei toepassingen gebruikt, van cosmetica en babyluiers tot erosiebescherming. In Nederland wordt jaarlijks in de orde van 4000 ton polyelectrolyet, voornamelijk kationische polyacrylamide, gebruikt voor waterzuivering en voor rioolwaterzuivering (gegevens in (Korving, et al. 2016). Op basis van cijfers uit de Verenigde Staten betreft dat meer dan 70 % van de gebruikte polyacrylamide. Daarnaast wordt zo'n 20 % voor ontwateren van organische pulp in papier- en voedingsindustrie gebruikt. Zo'n 5 % wordt in de mineraalverwerking gebruikt, vooral anionische polyacrylamide, zoals ook in de productie van Noordse Leem (cijfers uit 1994, (European Commission 2002).

De Ecopure P1715 polymeer is een lange lineaire anionische polyacrylamide, PAM, (zie Figuur 3.1) met een beperkte hoeveelheid en korte zijvertakkingen en heeft relatief weinig actieve groepen. De ketenlengte van de polymeer wordt aangegeven met de atomaire massa van de keten en bedraagt $10 - 12 \times 10^6$ Da (high molecular weight). De ladingdichtheid van de actieve groepen van de ketens is relatief laag (low charge density).



Figuur 3.1: A: Een enkele eenheid, monomeer, van de polymeerketen (de n in de figuur staat voor het n x herhalen van de monomeer tot een polymeer) B: 2 eenheden van een eenvoudige anionische polymeer. C: Schets van een polymeerketen die aan een vaste stofoppervlak is geadsorbeerd. De beïnvloeding van de eigenschappen van het geflocculeerde materiaal hangen onder meer af van de sterkte van de binding van de polymeer met het vaste stofoppervlak en de lengte en flexibiliteit van het deel van de keten dat aan het oppervlak van een ander deeltje is gehecht met “loops” en “tails”. Op korrelcontacten kunnen de “trains” ook voor binding tussen deeltjes zorgen.

Ecopure 1715 wordt in Nederland gebruikt voor ontwateren van mineraal slibhoudend water, genoemd zijn kolenwassen en reinigingslib.

De Ecopure P1715 flocculant is geselecteerd op grond van milieuhygiënische afwegingen en naar optimalisatie voor snelheid van bezinken, transparantie van het effluent voor de bij Graniet Import gebruikte bezinkinstallatie met relatief hoge turbulentie. De gebruikte kamerfilterpersen kunnen het slib met EcoPure P1715 met flocculant voldoende ontwateren om het materiaal steekvast op te slaan. De dosering van de flocculant in het productieproces van Graniet Import Benelux is ca. 0.1 g/kg Noordse Leem.

De effectiviteit van de werking van de flocculant in het productieproces wordt in het laboratorium bepaald op basis van het vaste stofgehalte van het slib na toevoeging van de flocculant en uitpersen ervan met een gestandaardiseerde statische laboratorium pers. Jaarlijks worden laboratoriumtesten uitgevoerd met het steengruisslib van Graniet Import Benelux en worden de volgende factoren nagegaan, te weten: conditie van het effluent (troebelheid centraat), bezinksnelheid, droge stofgehalten en verbruik.

Volgens het Veiligheidsinformatieblad (Verordening (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) Ecopure 1715, zie (Melspring 2017) bevat Ecopure 1715 geen gevaarlijke bestanddelen overeenkomstig de EU verordening. De stof is niet persistent en niet bioaccumuleerbaar (bevat geen PBT of zPzB stoffen en is dus niet toxisch of zeer toxisch en er is geen ophoping in organismen). De anionische polymeer wordt in de loop van jaren tot tientallen jaren in de grond afgebroken (zie paragraaf 3.3). In het STOWA rapport over polyelectrolieten in rioolslibontwatering (Korving, et al. 2016) wordt vermeld dat de milieubelasting van de productie van anionische polyelectrolieten zoals Ecopure 1715 geringer is dan die van de in rioolslibontwatering gebruikte kationische polyacrylamide. Het veiligheidsblad vermeldt dat uiteraard vermeden moet worden dat Ecopure P-1715 in hoge concentratie in het oppervlaktewater of grondwater terecht komt, hetgeen in het geval van Noordse Leem productie en gebruik niet aan de orde is (kan alleen optreden bij polyacrylamide in concentraties zoals gebruikt in de olie- en gaswinning, grouten en dergelijke en bij voortdurende lozing van proceswater van rioolwaterzuivering in klein stagnant open water).

De Ecopure P1715 anionische polyacrylamide wordt bij concentraties zoals gebruikt voor het ontwateren van Noordse Leem (ca. 0.1 g/kg) geheel geadsorbeerd aan de minerale deeltjes. Uitloging ervan uit de Noordse Leem is nagenoeg nihil zoals in paragraaf 3.3 wordt besproken.

Opgemerkt wordt dat een ander type polyacrylamide, de kationische polyacrylamide die algemeen gebruikt wordt bij rioolslibontwatering en drinkwaterzuivering, in veel opzichten andere milieutechnische karakteristieken heeft dan de anionische Ecopure P1715. De kationische polyacrylamides mogen bijvoorbeeld niet gebruikt worden voor landbouwkundige en erosiebestrijdingstoepassingen (Dell'Ambrogio, Wong and Ferrari 2019).

Er wordt al geruime tijd door Graniet Import Benelux geëxperimenteerd met flocculanten gebaseerd op biologische organische stoffen, maar deze blijken, net als elders, voornamelijk niet voldoende effectief voor toepassing voor het bezinken van de fijne minerale deeltjes.

3.3 Afbraak polyacrylamide in grond en milieubelasting

Polyacrylamide wordt afgebroken door het opknippen van de koolstofketens, omzettingen, met name hydrolyse, van de zijtakken met de actieve groepen aan de koolstofketens en door gehele afbraak van de moleculen in samenstellende elementen, mineralisatie. Onder andere (Caulfield, Qiao and Solomon 2002), (Akbar, et al. 2020) en (Nyyssölä en J. 2019) geven overzichten van de betrokken reacties en condities daarvoor.

3.3.1 Polyacrylamide omzetting

Bij extreme overdosering van polymeren bij bijvoorbeeld slibontwatering is het mogelijk dat er toch polymeermoleculen in het oppervlaktewater terecht komen zoals bij de afvoerpijpen van ontwateringsinstallaties. (Xiong, et al. 2018) gaat onder meer in op de lozingen van polyacrylamide in de extreem hoge concentraties die gebruikt worden in de olie- en gaswinning, waar effecten van polyacrylamidelozing niet verwaarloosbaar zijn. Volledigheidshalve wordt opgemerkt dat anionische polymeren zoals Ecopure P-1715 veel minder toxisch zijn voor bijvoorbeeld vissen en crustaceën en microben dan kationische polymeren die in grote hoeveelheden voor ontwatering van rioolslib worden gebruikt, zoals beschreven in (STOWA 1995) en vermeld in (Murgatroyd, et al. 1996) en (Korving, et al. 2016). Zuiverings-slib met kationische polyacrylamide en oplossingen met kationische polyacrylamide om erosie en waterhoudend vermogen van landbouwgrond te verbeteren mag bijvoorbeeld niet gebruikt worden (Dell'Ambrogio, Wong en Ferrari 2019), (Fisher, et al. 2010).

Polyacrylamide wordt onder andere microbiëel afgebroken. De lange polymeerketens van polyacrylamide worden onder bepaalde omstandigheden tot kortere polymeren opgeknipt en het aantal actieve groepen (met name de amide groepen) aan de polymeren neemt zeer langzaam af in de grond onder anaerobe condities zoals gerapporteerd in onder andere (Deltares 2011). Het is bekend dat er bij omzetting van kationische polyacrylamide acrylamide monomeren (de samenstellende bestanddelen van polyacrylamide, zie Figuur 3.1) worden gevormd (onder andere (Akbar, et al. 2020), (Wang, et al. 2018)). Het afbreken van polyacrylamide tot de samenstellende monomeren, acrylamide, is in scheikundige termen energetisch ongunstig (zie onder andere (Caulfield, Qiao and Solomon 2002). In de review van (A. G. Guezennec, et al. 2015b) over toepassing van anionische polymeren bij mineraalverwerkinginstallaties en die specifiek anionische polyacrylamide betreft, wordt die omzetting ook niet geconstateerd en wordt gesteld dat eventuele acrylamide in materiaal met polyacrylamide daarom afkomstig is uit het productieproces van de polymeer (zie (Soponkanporn and Gehr 1989), (European Parliament 1999)). Acrylamide concentraties in commercieel beschikbare polyacrylamide zijn typisch lager dan 100 – 500 ppm [M/M] (0.01 – 0.05 %) naar de vereisten in de Verenigde Staten door de Food and Drug Administration (FDA), de U.S. Environmental Protection Agency (EPA) en de National Resources Conservation Services (NRCS) (Xiong, et al. 2018) en in de Europeesche Unie lager dan 0.1 % [M/M]. In paragraaf 3.3.2 wordt ingegaan op de omzetting van acrylamide in water en grond.

De microbiële afbraak van polyacrylamide betreft het aantasten van de structuur ervan, draagt bij in de mineralisatie en is zeer langzaam, zoals in de bronnen geciteerd in (A. G. Guezennec, et al. 2015b) wordt geconcludeerd. In (Li, Wang and Xu 2011) worden voor hoge concentraties polyacrylamide in water wel relevante afbraaksnelheden onder laboratoriumomstandigheden vermeld. (Yu, et al. 2015) en (Zhao, et al. 2018) beschrijven de verschillende aspecten van microbiële afbraak van kationische polyacrylamide in afvalwater onder bepaalde omstandigheden, waaruit geconcludeerd kan worden dat er relevante microbiële degradatie kan optreden onder tenminste de door hen besproken anaerobe omstandigheden. Onder de specifieke laboratoriumomstandigheden was de omzetting tientallen procenten in 10 weken. (Song, Zhang and Gao, et al. 2017) meten in laboratoriumomstandigheden (met name temperatuur van 37°C) eveneens het korter worden van de polymeerketens tot 1/3de van de oorspronkelijke ketenlengte door biodegradatie. Yu et al. (2015) komen eveneens tot microbiële aantasting van tientallen procenten van de ketens in ontwaterd rioolreinigings-slib in een week bij 30°C voor aerobe en anaerobe omstandigheden. Opgemerkt wordt dat de microbiële activiteit zeer sterk afhangt van de temperatuur en dat de afbraaksnelheid bij 10°C veel minder dan 1/10^{de} van de werking bij 30°C kan zijn. Afbraak door fotochemische reacties is efficiënt en treedt op bij toetreden van daglicht, resulterend in kortere polymeren. (Entry, Sojka and Hicks 2008) concluderen dat degradatie van polyacrylamides in de bovenste decimeter van bodems door een combinatie van omstandigheden in de orde van bijna 10% per jaar bedraagt (Idaho, VS).

(Song, Zhang and Gao, et al. 2017) en (Song, Zhang and Hossein, et al. 2020) onderzochten de biodegradatie van polyacrylamide onder aerobe en anaerobe omstandigheden. De hydrolyse van de aminogroep van de door hen onderzochte polyacrylamides was met name voor de niet zeer lange ketens veel sneller dan het opknippen van zowel de lange als de wat kortere koolstofketens. Uit de gegevens in (Hennecke, et al. 2018) volgt voor kationische polyacrylamide dat de mineralisatie ervan in 2 jaar meer dan 20 % bedroeg in de bovenste 0,1 m van agrarisch gebruikte grond. Een groot deel van de koolstofketens bleken naar hun bevindingen zeer hecht aan de gronddeeltjes zijn geadsorbeerd. Het afbreken van de polymeer betrof hydrolyse van actieve groepen en het opknippen van de koolstofketens in kortere ketens.

De afbraak van polyacrylamide in een grondlichaam en in open water is slechts rudimentair te modelleren vanwege de complexiteit van de microbiële omzetting en overige omstandigheden. De courante beschikbare modellen gaan uit van aannamen die aantoonbaar tekortschieten voor praktische doeleinden geschikte bepalingen. Ook veel van de zwaarwegende gegevens benodigd voor de berekeningen zijn niet dan bij zeer grove benadering beschikbaar. Resultaten van de berekeningen kunnen daarom slechts dienen voor nader begrip van de processen en niet als representatie van de werkelijkheid. Teneinde zekerheid te verkrijgen over aanwezigheid van acrylamide in Noordse Leem is door SGS in 2020 uitloogonderzoek uitgevoerd op monsters van Noordse Leem direct uit de productie en van ca. 2 jaar na productie. De bepalingen aan de monsters hebben geen acrylamide aangetoond boven de detectielimiet van 0.1 µg/liter (SGS INTRON 2020).

Onder omstandigheden waar er lucht in de grond kan toetreden is de verwachting van Melspring, gebaseerd op toepassingen in andere materialen, dat de Ecopure P-1715 anionische polyacrylamide in de Noordse Leem microbiëel wordt omgezet binnen enige jaren in de bovengrond. Een relevante omzetting zal in een grondlichaam vaak meerdere, wellicht vele tientallen jaren vergen.

3.3.2 Acrylamide omzetting

Eventuele acrylamide, die in zeer geringe hoeveelheid aanwezig kan zijn in Noordse Leem en als tussenproduct bij de omzetting van kationische polyacrylamide in zuiveringsslib ontstaat, wordt door voornamelijk biodegradatie binnen een paar dagen tot 2 weken geheel gemineraliseerd (European Union 2002, Xiong et al. 2018) door een reeks micro-organismen (Charoenpanich 2013). (Deltares 2011) rapporteert dat de amidegroep, zoals van acrylamide, gevoelig is voor microbiële degradatie en wordt omgezet in ammoniak en acrylzuur. Acrylzuur wordt direct omgezet in een wateromgeving. Adsorptie van acrylamide aan de vaste stof is zeer beperkt. Eventuele acrylamide in Noordse Leem komt daarom in het poriewater. Als het daar niet wordt afgebroken vanwege een te korte verblijftijd (weken tot enige jaren) kan het in het oppervlaktewater komen waar het in een periode van enige dagen geheel microbiëel wordt omgezet (Shanker, Ramakrishna and Seth 1990). Acrylamide is volledig biologisch afbreekbaar in oppervlaktewater en wordt afgebroken tot concentraties onder de detectielimiet binnen enige dagen (BUA 1993) aangehaald in (STOWA 1995)). Natuurlijk voorkomende microben in grond en water zetten acrylamide om in natuurlijke niet toxische stoffen zoals ammoniak, kooldioxide en water in een periode van dagen tot enige maanden (Xiong, et al. 2018), in open watersystemen binnen 2 weken (ibid.). Acrylamide is niet bioaccumulerend (zie ook (Korving, et al. 2016), (STOWA 1995)).

3.3.3 Acrylamide en met polyacrylamide geflocculeerd slib bij grindwinning

In (Touzé, et al. 2015) wordt genoemd dat de concentraties van acrylamide in het restwater van slibflocculatie met polyacrylamide bij zand en grindwinning ruim beneden de gehanteerde grenswaarde van 1.0 µg/l is, welke lage waarde strookt met door hen aangehaalde bronnen. In de bezinkvijvers van het met polyacrylamide geflocculeerde slib van de breker- en zeefinstallaties die zij onderzochten, was de concentratie acrylamide 0.07 – 0.08 µg/l. In het grondwater onder die bezinkvijvers was de concentratie 0.01 – 0.02 µg/l. Zowel onder aerobe als anaerobe omstandigheden wordt acrylamide in waterige oplossing relatief erg snel (halfwaardetijden 30 uur,

respectievelijk 75 uur) microbiëel afgebroken (Guezennec et al. 2015a), zowel bij 12 °C als bij 25 °C indien de acrylamide concentraties voldoende zijn om daarvoor benodigde microbiota te mobiliseren (hoger dan ca. 0.02 µg/l wordt genoemd in (Touzé, et al. 2015). In het slib werd 4 µg/kg acrylamide aangetroffen in een 2 jaar oud slibdepot. De hogere concentratie in het slib kan het gevolg zijn van een aantal mechanismen genoemd in (Touzé, et al. 2015), waaronder adsorptie-gehinderde afbraak en het vrijkomen van acrylamide geadsorbeerd aan niet volledig opgeloste polyacrylamide in het productieproces.

3.3.4 Opmerkingen over milieubelasting

De Europese Unie (European Commission 2002) concludeert dat er geen nadere informatie en testen nodig zijn voor het beperken van risico's door polyacrylamides in de grond, in oppervlaktewater anders dan toepassen van de bestaande maatregelen voor toepassingen bij slibontwatering.

Het Veiligheidsinformatieblad van de door Graniet Import Benelux gebruikte flocculant (Melspring 2017) vermeldt dat de polymeer niet gemakkelijk afbreekbaar is. Onder omstandigheden waar er lucht kan toetreden is de verwachting van Melspring, gebaseerd op toepassingen in andere processen, dat de Ecopure P-1715 polymeer in de Noordse Leem microbiëel wordt omgezet binnen enige jaren. In de voorgaande paragrafen wordt die verwachte omzetting bevestigd, maar het tempo van de degradatie is sterk afhankelijk van omstandigheden en een relevante omzetting in een grondlichaam zal vaak meerdere, wellicht tientallen jaren vergen. Het hier gerapporteerde bronnenonderzoek bevestigt dat er tijdens en na de degradatie geen milieuhygiënisch ongewenste of gevaarlijke concentraties van stoffen zijn in en bij grondlichamen van Noordse Leem. Zo is er geen acrylamide aangetoond boven de aantoonbaarheidsgrens van 0.1 µg/liter in verse Noordse Leem (granuliet) en Noordse Leem die 2 jaar op een stort lag (SGS INTRON 2020).

3.4 Effect polymeer op geotechnische eigenschappen

Flocculanten die gewoonlijk gebruikt worden voor indikking van mineraal slib beïnvloeden de mechanische eigenschappen van het slib bij transport en aanbrengen.

Het effect van het bijmengen van polyacrylamide op de civieltechnische eigenschappen van Noordse Leem betreft een aantal mechanismen, die hieronder worden toegelicht. De mechanismen hebben invloed op de functionele eigenschappen en betreffen met name:

- de samenhang tussen de minerale gruiskorrels
- het afschermen van het oppervlak van de gruiskorrels

De polyacrylamide flocculant bindt het merendeel van de gruisdeeltjes in het spoelwater van de brekers en zeven en is dus aanwezig op en tussen bijna al de deeltjes. De lange polyacrylamide ketens zijn zeer flexibel en kunnen ook bij grote rekken hun contact aan de vast stof behouden, waarbij ook verplaatsen langs het vaste stofoppervlak kan optreden. De binding tussen de gruisdeeltjes in de Noordse Leem is daardoor relatief flexibel. Daardoor is ook het deels door de polymeerketens gedragen korrelskelet van de Noordse Leem meer flexibel en plastisch dan het gruis zonder de lange ketens.

Het effect van polymeren op geotechnische grondeigenschappen is voor geconsolideerd fijnkorrelig materiaal met een lage plasticiteit, zoals Noordse Leem, onderzocht in onder andere (Reid and Fourie 2015) en wel in het kader van opslag van fijnkorrelige mine tailings (mijnbouw rest). Uit de verschillende onderzoeken komt dat bij gelijke porositeit de stevigheid (pieksterkte, samendrukbaarheid, stijfheid) van met polyacrylamide behandelde grond hoger is dan die van niet behandelde grond.

De consolidatie tot dezelfde porositeit vergde voor behandelde grond een meer dan 1.5 x hogere belasting dan de niet behandelde grond. Bij gelijke verticale of alzijdige belasting is de porositeit van

met polyacrylamide behandelde grond aanmerkelijk hoger voor de gebruikte drukken (100 tot 1000 kPa). De doorlatendheid van de niet behandelde grond was dan ook de helft van de met polyacrylamide behandelde grond die bij dezelfde belasting werd geconsolideerd. Het effect van de hogere porositeit van de behandelde grond uitte zich bijvoorbeeld ook in enigszins de gevoeligheid voor verweken. Opgemerkt wordt dat de Noordse Leem fijner is en daarmee een veel lagere specifieke doorlatendheid heeft dan de grond gebruikt in (Reid and Fourie 2015).

De resultaten vermeld in (Reid and Fourie 2015) zijn in overeenstemming met de verwachting op grond van de werking van de polymeren in grond. De polymeerketens versterken de binding tussen individuele gronddeeltjes en beperken de vervorming van het deeltjesskelet bij belasting. Daarnaast zorgen de polymeerketens ook voor een wat hogere gemiddelde afstand tussen gronddeeltjes. De polymeerketens die in de poriën kunnen steken, zijn hydrofiel, beperken de porieopeningen en daarmee de waterdoorlatendheid. Bij dezelfde belasting wordt het korrelskelet daardoor minder gemakkelijk samengedrukt en blijven ook grotere poriën open door de hogere sterkte van het deeltjesskelet.

Opgemerkt wordt dat verreweg de meeste onderzoeken naar het effect van polymeren op grond kleigrond betreft. Het oppervlak van kleimineraaldeeltjes wijkt in veel opzichten af van dat van vers gebroken steendeeltjes met dezelfde grootte. Met name is de oppervlaktelading van de vers gebroken gesteendeeltjes veel lager dan die van kleimineraaldeeltjes en is het totale oppervlak van de korrels voor de fijne deeltjes in klei veel hoger dan dat van het gruis van gebroken kwartsiet en graniet. De resultaten van studies naar polymeren in klei zijn daarom slechts als indicatie voor de werking van bepaalde mechanismen te gebruiken.

(Mao and Fahey 1999) zijn het effect van het afbreken van polymeren onder laboratoriumcondities nagegaan. Uit onder andere dit en in de volgende paragraaf genoemd onderzoek komt naar voren dat het effect van de polymeren op het uit elkaar houden van gronddeeltjes afneemt af als de polymeren in de loop der tijd worden afgebroken.

De polymeerketens bedekken een deel van het vast stofoppervlak van de grond. De chemische reacties aan het oppervlak van de deeltjes wordt daardoor beperkt. De polymeren zelf reageren in hooguit zeer beperkte mate met het oppervlak van de minerale korrels. De reacties tussen korrels die tegen elkaar aanliggen worden uiteraard gehinderd als er een polymeerketen op het deeltjescontact zit. De polymeren beperken daarom de vorming van de in het algemeen zeer sterke chemische bindingen tussen gronddeeltjes. De mate van "verstening" van de grond wordt daarmee beperkt door de polymeren. Naarmate de polymeerketens worden afgebroken zal de mate van chemische binding tussen de gruisdeeltjes toenemen. De onderlinge verhouding tussen beide processen en de resulterende eigenschappen zijn niet in laboratoriumomstandigheden voldoende te simuleren en kunnen alleen in toepassingen in werken worden nagegaan.

4 Bevindingen

Noordse Leem of Granuliet is grond die met flocculatie en ontwatering wordt geproduceerd uit het spoelwater van steenbreek- en zeefinstallaties voor specifieke graniet- en kwartsietgesteente van Graniet Import Benelux te Amsterdam. Noordse Leem wordt toegepast in beton, grof keramiek en in grond- weg- en waterbouw waarvoor het bepaalde gunstige geotechnische eigenschappen heeft. In het productieproces wordt een flocculant gebruikt (dosering 0.1 g/kg). Het is een anionische polyacrylamide met relatief weinig zijketens en met een lage lading, Melspring Ecopure P1715. De gebruikte polyacrylamide is in geheel niet toxisch voor biota in de concentraties waarin het in en rond grondlichamen van Noordse Leem voorkomt.

De polymeer hecht zeer sterk aan minerale deeltjes en uitloging van de polymeer in grondlichamen is nihil onder aerobe en anaerobe omstandigheden. In grond en in open water wordt polyacrylamide afgebroken tot kortere koolstofketens en treedt hydrolyse van actieve groepen, zoals de amide groepen. De degradatie is voornamelijk microbieel in de grond en open water, maar zonlicht kan het proces versnellen. Van de polyacrylamide in de bovenste decimeter grond wordt in 1 tot 2 jaar tijd 10- 20 % afgebroken. Dieper in de grond en onder anaerobe omstandigheden vergt die omzetting vele 10-tallen jaren.

Bij de degradatie van kationische polyacrylamide kan acrylamide worden gevormd als tussenproduct. Er zijn geen gepubliceerde onderzoeken aangetroffen die zo'n omzetting melden voor anionische polyacrylamide. Daarnaast kan er acrylamide in lage concentratie in met polyacrylamide geflocculeerd materiaal aanwezig zijn, afkomstig uit het productieproces van de polymeer. Acrylamide is biologisch volledig afbreekbaar en wordt binnen een periode van dagen tot enige weken in oppervlaktewater geheel gemineraliseerd en in grond beneden enige decimeters diepte binnen enige maanden. De actieve groepen van polyacrylamide worden in grond en oppervlaktewater gehydrolyseerd en de lange koolstofketens worden opgeknipt in kortere stukken en bij kationische polyacrylamide ontstaan daarbij ook acrylamide monomeren. Modelleren van de omzettingen van polyacrylamide en van acrylamide voor praktische toepassing is niet mogelijk met de bestaande courante modelleringsmethoden welke slechts tot globale trends en nader inzicht in de processen en het modelleren kunnen leiden. Er zijn daarom bepalingen uitgevoerd op monsters van Noordse Leem direct uit de productie en Noordse Leem die ca. 2 jaar op een stort heeft gelegen en waarbij geen acrylamide is aangetoond boven de detectielimiet van 0.1 µg/liter.

Uit onderzoek naar aanwezigheid van polyacrylamide en acrylamide bij een grindproductieinstallatie waarvoor een anionische polyacrylamide als flocculant wordt gebruikt, komt naar voren dat de concentraties van acrylamide in de bezinkvijvers en in het grondwater daaronder zeer laag zijn, respectievelijk 0.07 – 0.08 µg/l en 0.01 – 0.02 µg/l, ruim beneden de toegestane waarden voor drinkwater. Polyacrylamide is niet in het water aangetroffen. De Europese Unie vindt dat ten aanzien van het beperken van risico's door polyacrylamide in toepassingen bij slibflocculatie verdere testen en informatie dan bestaande niet nodig is. Het hier gerapporteerde bronnenonderzoek bevestigt dat er tijdens en na de degradatie geen milieuhygiënisch ongewenste of gevaarlijke concentraties van stoffen zijn in en bij grondlichamen van Noordse Leem.

Er zijn invloeden van polyacrylamide op de geotechnische eigenschappen van Noordse Leem. De effecten zijn in overeenstemming met de verwachtingen voor grond waaraan een middel is toegevoegd dat de binding tussen gronddeeltjes in algemene zin versterkt. Pieksterkte en stijfheid zijn bij gelijke porositeit hoger en de samendrukbaarheid is lager dan de onbehandelde grond.

Literatuur

- Akbar, M., Khan M.F.S., Qian L., en Wang H. 2020. „Degradation of polyacrylamide (PAM) and methane production by mesophilic and thermophilic anaerobic digestion: Effect of temperature and concentration.” *Front. Environ. Sci. Eng.* 14 (6): 1-11.
- BUA. 1993. „Berater Acrylamid (2-Propensaureamid).” In *BUA-Stoffbericht 103 (stand: August 1992)*, Gesellschaft Deutscher Chemiker, door BUA. S. Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.
- Caulfield, M.J., G. G. Qiao, en D. H. Solomon. 2002. „Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides.” *Chemical Reviews* 102 (9): 3067-3083.
- Charoenpanich, J. 2013. „Removal of Acrylamide by Microorganisms.” Editor: Y Rao en P Patil. *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*. London: IntechOpen. 101 - 121.
- De Baat, E. 2019. „Effecten gebruik flocculant bij productie van granuliet.” Royal Haskoning DHV Nederland Notitie BG7755IBNT1905291135 voor Bontrup B.V., 15 pp.
<https://www.bontrup.com/wp-content/uploads/2020/03/RoyalHaskoningDHV-Effecten-gebruik-flocculant-bij-productie-van-granuliet-29-Mei-2019.pdf>.
- Dell'Ambrogio, G., J. W.Y. Wong, en J. D. Ferrari. 2019. *Ecotoxicological effects of polyacrylate, acrylic acid, polyacrylamide and acrylamide on soil and water organisms*. Lausanne: Swiss Centre for Applied Ecotoxicology.
- Deltares. 2011. *Shale Gas and Groundwater Quality*. 202141-008-ZWS-0001, Delft: Deltares, 17.
- Entry, J. A., R. E. Sojka, en B. J. Hicks. 2008. „Carbon and nitrogen stable isotope ratios can estimate anionic polyacrylamide degradation in soil.” *GeoDerma* 145: 8 - 16.
- European Commission. 2002. „European Union Risk Assessment Report Acrylamide.” Office for Official Publications of the European Communities, CAS No: 79-06-1 EINECS No: 201-173-7, Luxembourg, 210.
- European Parliament. 1999. „Directive 1999/45/EC concerning the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the classification, packaging and labelling of dangerous preparations.” In *Official Journal of the European Union L200/1*. Brussels: European Union.
- Fisher, J., E.A. Robieto, M. Young, en D.P. Moser. 2010. „Microbially Mediated Aerobic and Anaerobic Degradation of Acrylamide in a Western United States Irrigation Canal.” *Journal of Environmental Quality* 39: 1563-1569.
- GMRS. 2015. „Report on the petrographic analysis of a sample of coarse aggregate from Glensanda Quarry (Sample, M75537).” Report 54381/K for Sandberg, Glasgow, 10 pp.
- G-Technics. 2011. „Granietgrond.” Rapport voor Graniet Import Benelux BV, 8 pp.
- Guezennec, A. G., C. Michel, K. Bru, C. Touzé, N. Desroche, M. Mnif, en M. Motelica-Heino. 2015b. „Transfer and degradation of polyacrylamide-based flocculants in hydrosystems: a review.” *Environ Sci. Pollut Res.* 22: pp.6390–6406.
- Guezennec, A.G., C. Michel, S. Ozturk, A. Togola, J. Guzzo, en N. Desroche. 2015a. „Microbial aerobic and anaerobic degradation of acrylamide in -- case study in a sand and gravel quarry.” *Environ Sci. Pollut Res.* 22: pp. 6440–6451.
- H&H. 2013a. „Petrographic analysis of a rock sample, Bremanger Quarry, Norway, Sample A.” Report HH/13/4864/T1 monster SN2855, for BAM Ritchies, Glasgow, 11.
- H&H. 2013b. „Petrographic analysis of a rock sample, Bremanger Quarry, Norway, Sample B.” Report HH/13/4864/T1 monster SN2856, for BAM Ritchies, Glasgow, 11 pp.
- Haase, H., en T. Schanz. 2016. „Compressibility and saturated hydraulic permeability of clay-polymer composites — experimental and theoretical analysis.” *Applied Clay Science* 130: pp. 62-75.
- Hennecke, D., A. Bauer, M. Herrchen, E. Wischerhoff, en F. Gores. 2018. „Cationic polyacrylamide copolymers (PAMs): environmental half life determination in sludge-treated soil.” *Environ Sci Eur* 2018: pp. 30-16.
- Kolay, P. K., B. Dhakal, K. Vijay, en S.K. Puri. 2016. „Effect of Liquid Acrylic Polymer on Geotechnical Properties of Fine-Grained Soils.” *Int. J. of Geosynth. and Ground Eng.* pp. 2-29.

- Korving, L., M. Bijleveld, N. Naber, en E. Algra. 2016. „'Groen' poly-electrolyt.” STOWA rapport 14, Amersfoort, 70 pp.
- Kruse, G. A. M., en A. Venmans. 2019. *Specificaties voor het toepassen van Noordse Leem in Weg- en Waterbouwwerken in Nederland: Inventarisatie*. Deltares rapport 11201985-002-GEO-0004 voor Graniet Import Benelux, Delft: Deltares, 42 pp.
- Li, S., L. Wang, en J. Xu. 2011. „Isolation and Identification of A Polyacrylamidedegrading Fungus and Its Degradation Characteristics.” *ICECE*. Yichang: in het Chinees met engelse abstract en bijschriften.
- Mao, X., en M. Fahey. 1999. „A method of reconstituting an aragonite soil using a synthetic flocculant.” *Géotechnique* 49 (1): 15-32.
- Melspring. 2017. *Veiligheidsinformatieblad overeenkomstig Verordening (EG) Nr. 1907/2006(REACH) Ecopure P-1715, Versienummer: 2.0, Vervangt de versie van: 04.05.2016 (1), Herziening: 17.11.2017, Eerste versie: 29.04.2016*. Velp: Melspring.
- Murgatroyd, C., M. Barry, K. Bailey, en P. Whitehouse. 1996. *A review of polyelectrolytes to identify priorities for EQS development*. WRc plc rapport voor R&D Technical report Environment Agency, Bristol: Environment Agency Foundation for Water Research, 69 pp.
- NEN 5104. 1989. *Geotechniek: Classificatie van onverharde grondmonsters*. Delft: NEN, 23 pp.
- Nijland, A. G. J. 2019. *Analyseresultaten acrylamide*. SoilConsult rapport 180619-AN voor Graniet Import Benelux, Lieshout: SoilConsult, 3 pp.
- Nyysölä, A., en Ahlgren J. 2019. „Microbial degradation of polyacrylamide and the deamination product polyacrylate.” *International Biodeterioration & Biodegradation* 139: 24-33.
- Op den Buijs, A., en J. Schreurs. 2019b. *Aanvullende informatie voor de toepassing van Granuliet*. SCHREURS MILIEUCONSULT notitie projectnummer P2019-0245, Weert: SCHREURS MILIEUCONSULT, 5 pp. https://www.bontrup.com/wp-content/uploads/2020/03/Schreurs-Milieuhygienische-toetsing-Granuliet_aanvullende-informatie-1.pdf.
- Op den Buijs, A., en J. Schreurs. 2019a. *Toetsing milieuhygiënische kwaliteit van Granuliet*. SCHREURS MILIEUCONSULT notitie projectnummer P2019-0245, Weert: SCHREURS MILIEUCONSULT, 4. <https://www.bontrup.com/wp-content/uploads/2020/03/Schreurs-Milieuhygienische-toetsing-Granuliet-20190412.pdf>.
- Reid, D., en A. Fourie. 2015. „Laboratory assessment of the effects of polymer treatment on geotechnical properties of low plasticity soil slurry.” *Canadian Geotechnical Journal* 53 (10): pp. 1718-1730.
- SGS INTRON. 2020. *uitloging acrylamide uit brekerzand*. Lieshout: SoilConsult, adviespraktijk voor bodem en milieu, 4.
- Shanker, R., C. Ramakrishna, en P. K. Seth. 1990. „Microbial degradation of acrylamide monomer.” *Arch. Microbiol.* 154: pp. 192-198.
- Song, W., Y. Zhang, A. Hossein, en M. Yang. 2020. „Biodegradation of low molecular weight polyacrylamide under aerobic and anaerobic conditions: effect of the molecular weight.” *Water Science and Technology* 81 (2): pp. 301-308.
- Song, W., Y. Zhang, Y. Gao, D. Chen, en M. Yang. 2017. „Cleavage of the main carbon chain backbone of high molecular weight polyacrylamide by aerobic and anaerobic biological treatment.” *Chemosphere* 189: pp. 277-283.
- Soponkanporn, T., en R. Gehr. 1989. „The degradation of polyelectrolytes in the environment: Insights provided by size exclusion chromatography measurements.” *Water Science and Technology* 21 (8-9): pp. 857-868.
- STOWA. 1995. *Onderzoek naar de milieubezwaarlijkheid I van polyelectrolyten in rwzi's*. STOWA rapport 95-17, Amersfoort: STOWA, 45p.
- Touzé, S., Guerin V., Guenzennec A-G., Binet S., en Togola A. 2015. „Dissemination of polyacrylamide monomer from polyacrylamide-based flocculant use – sand and gravel quarry case study.” *Environ Sci. Pollut Res* 22: pp. 6423-6430.
- Van der Kooij, L.A. 2019. *Ecopure P-1715 Beoordeling effecten op water en bodem: Evaluatie gebruik als flocculant voor de granulietproductie*. Rapport van der Kooij Clean Technology rapport

- 2019-05-24P032-1 voor Graniet Import Benelux, van der Kooij Clean Technology, 14 pp.
<https://www.bontrup.com/wp-content/uploads/2020/03/2019-06-09-Beoordelen-effecten-Ecopure-P-1715-op-water-en-bodem.pdf>.
- Wang, D., X. Liu, G. Zeng, J. Zhao, Y. Liu, Q. Wang, F. Chen, X. Li, en Q. Yang. 2018. „Understanding the impact of cationic polyacrylamide on anaerobic digestion of waste activated sludge.” *Water Research* 130: 281-290.
- Xiong, B., R. Dettam Loss, D. Shields, T. Pawlik, R. Hochreiter, A.L. Zydney, en M. Kumar. 2018. „Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems.” *Nature Partner Journ., Clean Water* pp. 1-17.
- Yu, F., C. Wuling, Y. Xie, en W. Chen. 2015. „Isolation and Characterization of Polyacrylamide-Degrading Bacteria from Dewatered Sludge.” *Intl. J. of Environmental Res. and Public Health* 12: 4214-4230.
- Zhao, L., C. Zhang, M. Bao, en J. Lu. 2018. „Effects of different electron acceptors on the methanogenesis of hydrolyzed polyacrylamide biodegradation in anaerobic activated sludge systems.” *Bioresource Technology* 247: pp. 759-768.