



Advies i-MKN voor Polyacrylzuur

Aanvrager	Waterschap Limburg
Projectnummer RIVM	M/270103/22/AS
Dossiercode	16114
Rapportnummer	2023-1014
Datum aanvraag	14-02-2023
Datum rapportage	versie 00: 03-03-2023 versie 01: 04-07-2023
Auteur(s)	Els Smit
Toetsers, datum	Eric Verbruggen, 17-02-2023
Goedkeuring, datum	Maikel de Potter, 28-02-2023
Versie en status RIVM-advies	Dit is een update van de rapportage van 03-03-2023. Deze versie is getoetst volgens interne RIVM-procedure en besproken in <i>Wetenschappelijke Klankbordgroep normstelling water en lucht</i> . Naar aanleiding van deze bespreking zijn enkele tekstuele aanpassingen gedaan, de conclusie is niet veranderd.

Inhoud

1	Inleiding	2
1.1	Vraagstelling	2
1.2	Werkwijze	2
2	Informatie over de stof	2
2.1	Kenmerken van de stof	2
2.2	Milieuedrag	3
3	Indicatieve normen voor oppervlaktewaterkwaliteit	3
3.1	Voedselketenroute	3
3.2	Ecotoxiciteit	3
4	Conclusies	5
5	Status van dit advies/disclaimer	5
	Referenties	5
	Bijlage 1. Overzicht van ecotoxiciteitsgegevens	6

1 Inleiding

1.1 Vraagstelling

Waterschap Limburg heeft het RIVM verzocht om indicatieve normen voor oppervlaktewater af te leiden voor het natriumzout van polyacrylzuur (Na-PAA; CAS 9003-04-7). De aanvraag betreft een indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm en een maximaal aanvaardbare concentratie voor zoet oppervlaktewater (i-JG-MKN_{zoet, eco} en i-MAC-MKN_{zoet, eco}). De corresponderende waarden voor zout oppervlaktewater zijn ook afgeleid.

1.2 Werkwijze

De afleiding van de indicatieve risicogrenzen voor oppervlaktewater is beschreven in de online handleiding voor het afleiden van indicatieve milieukwaliteitsnormen op de website Risico's van Stoffen¹. Deze handleiding is gebaseerd op de Europese en nationale werkwijze voor het afleiden van gedegen waterkwaliteitsnormen voor de Kaderrichtlijn water (KRW). Aangezien de gegevensbronnen van de handleiding geen bruikbare informatie opleverden, is gebruik gemaakt van een rapport dat is opgesteld in het kader van het project "Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products" (HERA, 2014). Het HERA-project is een initiatief van de fabrikanten van schoonmaakproducten en de chemische industrie².

2 Informatie over de stof

2.1 Kenmerken van de stof

Polyacrylaten worden ondermeer gebruikt als waterontharder. Het zijn homopolymeren van acrylzuur, die doorgaans als natriumzout worden toegepast (HERA, 2014). De onderstaande tabel geeft een overzicht van de CAS-nummers van belangrijkste polyacrylaten in deze groep.

Tabel 1. Overzicht van CAS-nummers voor de belangrijkste polyacrylaten (HERA, 2014)

CAS No.	CAS Name
9003-01-4	2-Propenoic acid, homopolymer
9003-04-7	2-Propenoic acid, homopolymer, sodium salt
25549-84-2	2-Propenoic acid, sodium salt, homopolymer
28603-11-4	2-Propenoic acid, homopolymer, sodium salt, isotactic
68479-09-4	2-Propenoic acid, telomere with sodium hydrogen sulphite, sodium salt

De groep van lineaire Na-PAA homopolymeren beslaat verschillende producten met een molecuulgewicht (MW) tussen 1000 en 78000 g/mol. Het meest gebruikte polymeer heeft een MW van rond de 4500 g/mol.

¹ <https://rvs.rivm.nl/onderwerpen/normen/milieu/handleiding-normafleiding>

² <https://www.heraproject.com/Index.cfm>

In tabel 2 staat een samenvatting van de identiteit en classificatie van Na-PAA.

Tabel 2. Identiteit en Classificatie

Stofnaam	natrium polyacrylaat
IUPAC-naam	2-Propenoic acid, homopolymer, sodium salt
Synoniemen	sodium polyacrylate; polyacrylzuur, natriumzout
CAS-nummer	9003-04-7
Geharmoniseerde classificatie	geen geharmoniseerde classificatie genotificeerde classificatie H319 (Eye Irr. 2)
REACH / Zeer Zorgwekkende Stof ³	niet geregistreerd onder REACH; niet opgenomen op de lijst van (p)ZZS
Molecuulformule	$[-CH_2-CH(CO_2Na)-]_n$
Structuurformule	$- \left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ COOH(Na) \end{array} \right]_n -$

2.2 Milieugedrag

Na-PAA (MW 4500) is goed oplosbaar (>400 g/L) en stabiel in water. Uit testen met Na-PAA's van diverse molecuulgewichten blijkt dat stoffen met een MW <2000 g/mol enigszins biologisch afbreekbaar zijn, maar dit geldt niet voor Na-PAA's met een hoger molecuulgewicht (HERA, 2014; Barbon et al., 2022). In testen met actief slib varieert het verwijderingspercentage, de verwijdering wordt toegeschreven aan adsorptie en/of neerslag. HERA gaat uit van een verwijderingsrendement in de rioolwaterzuivering van 25% door sorptie aan actief slib (HERA, 2014).

3 Indicatieve normen voor oppervlaktewaterkwaliteit

3.1 Voedselketenroute

De voedselketenroute is niet relevant omdat de polyacrylzuur-moleculen zo groot zijn dat ze niet worden opgenomen door vissen.

3.2 Ecotoxiciteit

In de reguliere gegevensbronnen zijn geen experimentele gegevens gevonden over de effecten van Na-PAA voor waterorganismen. Daarom is gebruik gemaakt van het overzicht van ecotoxiciteitsstudies in HERA

³ De lijst van pZZS en ZZS wordt twee keer per jaar bijgewerkt. De status van een stof kan veranderd zijn sinds de publicatie van dit advies. De actuele status is te vinden via <https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/>

(2014). Een kopie is opgenomen in Bijlage 1. Er zijn acute en chronische studies met diverse soorten vissen, met de watervlo *Daphnia magna* en twee soorten algen. De studies zijn uitgevoerd volgens standaard richtlijnen met Na-PAA's met molecuulgewichten tussen 1000 en 78000 g/mol.

In vrijwel alle acute studies was er bij de hoogste testconcentratie minder dan 50% effect. Uitzondering zijn acute testen met de algen *Raphidocelis subcapitata* (voorheen *Selenastrum capricornutum*; EC₅₀ 40 mg/L; MW 8000) en *Desmodesmus subspicatus* (voorheen *Scenedesmus subspicatus*; EC₅₀ 44 mg/L; MW 78000) en een studie met de watervlo *Daphnia magna* (EC₅₀ 276 mg/L; MW 78000). Omdat er gegevens zijn voor vissen, kreeftachtigen en algen en het aannemelijk is dat gevoelige soorten zijn getest, kan de i-MAC-MKN_{zoet, eco} worden afgeleid met een veiligheidsfactor van 10 op de laagste EC₅₀. Dit levert dit een i-MAC-MKN_{zoet, eco} van 4,0 mg/L. De i-MAC-MKN_{zout, eco} wordt afgeleid met een extra veiligheidsfactor van 10 en bedraagt 0,40 mg/L.

De laagste NOEC is 5,6 mg/L voor *Daphnia magna* (MW 4500) uit een publicatie van Freeman & Bender (1993). Voor het afleiden van de PNEC (*Predicted No Effect Concentration*) gebruikt HERA (2014) de hogere NOEC van 12 mg/L, omdat de betrouwbaarheid van de andere studie niet kan worden geverifieerd. De NOEC van 5,6 mg/L wordt echter ook genoemd in SDA (1996) en voor het afleiden van de i-JG-MKN_{zoet, eco} gaan we uit van de laagste chronische waarde. Er zijn chronische studies met vissen, kreeftachtigen en algen en de acuut gevoeligste soort is chronisch getest. Daarom kan een veiligheidsfactor van 10 worden toegepast, dit levert een i-JG-MKN_{zoet, eco} van 0,56 mg/L. De i-JG-MKN_{zout, eco} wordt afgeleid met een extra veiligheidsfactor van 10 en bedraagt 0,056 mg/L.

HERA (2014) merkt op dat er grote variatie is in de NOEC's voor *Daphnia* en stelt dat er bij de relatief lage NOEC's waarschijnlijk sprake is van een fysisch effect. Dit heeft te maken met de precipitatie van onoplosbaar polymeer door de aanwezigheid van relatief veel calcium en magnesium in het testwater. Mogelijk speelt iets soortgelijks bij algen. De verwachting is dat dit soort effecten in het milieu niet optreedt. Omdat polyacrylzuur slecht afbreekt (zie 2.2) gaan we ervan uit dat dit niet te wijten is aan afbraak tot acrylzuur. Het is wel mogelijk dat acrylzuur als onzuiverheid aanwezig is en dat de variatie in toxiciteit te maken heeft met verschillen in zuiverheid tussen geteste batches. Afhankelijk van het productieproces, kan Na-PAA sporen van acrylzuur (en natriumzouten daarvan) bevatten in gehalten van 0,1 tot 0,5%. De JG-MKN van acrylzuur is 3,0 µg/L⁴. Als we uitgaan van een maximale onzuiverheid van 0,5%, zou een i-JG-MKN_{zoet} voor Na-PAA ten hoogste $3,0 \times 100/0,5 = 0,60$ mg/L mogen zijn om te beschermen tegen effecten van de onzuiverheid acrylzuur. Dit komt goed overeen met hierboven afgeleide i-JG-MKN_{zoet, eco} van 0,56 mg/L.

⁴ [acrylzuur | Risico's van stoffen \(rivm.nl\)](http://acrylzuur.risico's.van.stoffen.rivm.nl)

4 Conclusies

In dit advies zijn indicatieve MKN's afgeleid voor het natriumzout van polyacrylzuur. De MKN's zijn gebaseerd op gegevens van polymeren met verschillende molecuulgewichten, waarbij wordt aangenomen dat deze representatief zijn voor de stof die wordt geloosd. Details over de lozing zijn niet bekend bij het RIVM. De afgeleide waarden zijn samengevat in onderstaande tabel.

Tabel 3. Afgeleide indicatieve waterkwaliteitsnormen voor Na-PAA. Waarden in mg/L, geldig voor opgeloste en totaal concentraties.

Stof	zoet		zout	
	i-JG-MKN	i-MAC-MKN	i-JG-MKN	i-MAC-MKN
Na-PAA	0,56	4,0	0,056	0,40

5 Status van dit advies/disclaimer

Dit advies is opgesteld naar aanleiding van een vraag in de context van een vergunningverlening/ontheffingsaanvraag. Het advies is getoetst volgens de interne RIVM-kwaliteitsprocedures en door de Wetenschappelijke Klankbordgroep normstelling water en lucht. Het voorstel wordt als advies aangeboden aan het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, dat verantwoordelijk is voor het vaststellen van normen. Deze vaststelling heeft nog niet plaatsgevonden.

Referenties

- Barbon SM, Carter MCD, Yin L, Whaley CM, Albright III VC, Tecklenburg RE. 2022. Synthesis and biodegradation studies of low-dispersity poly(acrylic acid). *Macromol Rapid Commun*, 43: 2100773. <https://doi.org/10.1002/marc.202100773>.
- Freeman MB, Bender TM. 1993. An environmental fate and safety assessment for a low molecular weight polyacrylate detergent additive, *Environmental Technology*, 14:2, 101-112.
- HERA. 2014. Polycarboxylates used in detergents (Part I). Polyacrylic acid homopolymers and their sodium salts (CAS 9003-04-7). January, 2014. Version 3.0. Beschikbaar via <https://www.heraproject.com/RiskAssessment.cfm?SUBID=32>
- SDA. 1996. Polycarboxylates. The Soap and Detergent Association. Beschikbaar via [Polycarboxylates.pdf \(aciscience.org\)](#)

Bijlage 1. Overzicht van ecotoxiciteitsgegevens

Onderstaande tabellen, inclusief de betrouwbaarheidsscore zijn overgenomen uit HERA (2014), tabel 7 en 8.

Mean MW (g/mol)	Test species	Method	LC/EC ₅₀ [mg/l] Exposure time	Reliability	Reference
Acute Toxicity to Fish					
1,000	<i>Brachydanio rerio</i>	OECD 203 (range finding)	> 200 (96 h)	1	Procter & Gamble, 1983g
1,000	<i>Salmo gairdneri</i>	Standard method for acute toxicity tests	> 1,000 (96 h)	1	Rohm & Haas, 1983a
1,200	<i>Leuciscus idus</i>	DIN 38412 part 15	> 500 (96 h)	1	BASF AG, 1987a
2,000	<i>Brachydanio rerio</i>	OECD 203 (range finding)	> 200 (96 h)	1	Procter & Gamble, 1983g
2,500	<i>Leuciscus idus</i>	DIN 38412 part 15	> 500 (96 h)	1	BASF AG, 1987b
4,500	<i>Brachydanio rerio</i>	US and European guidelines	> 200 (96 h)	4	Freeman et al., 1993
4,500	<i>Lepomis macrochirus</i>	OECD 203	> 1,000 (96 h)	1	Procter & Gamble, 1984d
4,500	<i>Lepomis macrochirus</i>	Standard method for acute toxicity tests	> 1,000 (96 h)	1	Rohm & Haas, 1983 b
4,500	<i>Salmo gairdneri</i>	US and European guidelines	700 (96 h)	4	Freeman et al., 1993
8,000	<i>Leuciscus idus</i>	DIN 38412 part 15	> 500 (96 h)	1	BASF AG, 1987c
10,000	<i>Lepomis macrochirus</i>	US EPA, 1975	> 1,000 (96 h)	1	Procter & Gamble, 1983h
15,000	<i>Leuciscus idus</i>	DIN 38412 part 15	> 10,000 (96 h)	1	BASF AG, 1987d
78,000	<i>Brachydanio rerio</i>	ISO 7346/3	> 400 (96 h)	2	Henkel KGaA, 1987
Acute Toxicity to Aquatic Invertebrates					
1,000	<i>Daphnia</i>	OECD 202	> 200 (48 h)	1	Procter &

	<i>magna</i>		h)		Gamble, 1983i
1,000	<i>Daphnia magna</i>	Standard method for acute toxicity tests	> 1,000 (48 h)	1	Rohm & Haas, 1983 c
2,000	<i>Daphnia magna</i>	OECD 202	> 200 (48 h)	1	Procter & Gamble, 1983i
4,500	<i>Daphnia magna</i>	OECD 202	> 200 (48 h)	1	Procter & Gamble, 1984e
4,500	<i>Daphnia magna</i>	Standard method for acute toxicity tests	> 1,000 (48 h)	1	Rohm & Haas, 1983d
78,000	<i>Daphnia magna</i>	OECD 202	276 (24 h)	2	Henkel KGaA, 1987
Acute Toxicity to Algae					
8,000	<i>Selenastrum capricornutum</i>	US EPA TSCA 797.1050	40 (72 h)	1	BASF Corp., 1989
78,000	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	OECD 201	44 (96 h)	2	Henkel KGaA, 1987

Mean MW (g/mol)	Test species	Method	NOEC [mg/l] Exposure time	Reliability	Reference
Chronic Toxicity to Fish					
4,500	<i>Pimephales promelas</i>	TSCA 797.1600, Early lifestage	56 (32 days)	2	Rohm & Haas, 1991a
4,500	<i>Brachydanio rerio</i>	OECD 204	> 450 (28 days)	1	Procter & Gamble, 1986a
78,000	<i>Brachydanio rerio</i>	OECD 204	> 400 (14 days)	2	Henkel KGaA, 1987
Chronic Toxicity to Aquatic Invertebrates					
4,500	<i>Daphnia magna</i>	US and European guidelines	5.6 (21 days)	4	Freeman et al, 1993

4,500	<i>Daphnia magna</i>	OECD 202	450 (21 days)	1	Procter & Gamble, 1989a
4,500	<i>Daphnia magna</i>	TSCA 797.1330	58 (21 days)	1	Rohm & Haas, 1991 e
4,500	<i>Daphnia magna</i>	OECD 202	12 (21 days)	2	Rohm & Haas, 1991 b
78.000	<i>Daphnia magna</i>	OECD 202 (Life-Cycle)	100 (21 days)	2	Henkel KGaA, 1987
Chronic Toxicity to Algae					
4,500	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	OECD 201	180 (96 h)	2	Hennes, 1991
78,000	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	OECD 201	32.8 (96 h)	2	Henkel KGaA, 1987