

VERVOLGONDERZOEK MILIEUASPECTEN INSTROOIRUBBER

verouderingsonderzoek en veldonderzoek

eindrapport

Opdrachtgever / Client

Kenniscentrum Leiden
t.a.v. de heer A.J. Verhoef
Postbus 33
2300 AA LEIDEN

RecyBEM
t.a.v. de heer drs. C. van Oostenrijk
postbus 418
2260 AK LEIDSCHENDAM

Ons kenmerk / Our reference

A924220/R20070368/UHo/UHo

Autorisatie / Authorisation

ir. R. van Selst

Datum / Date

31 maart 2008

Auteur / Author

dr. U. Hofstra



INHOUDSOPGAVE

Pagina

SAMENVATTING	4
1. INLEIDING	8
1.1. Aanleiding	8
1.2. Doel	8
1.3. Werkzaamheden	9
1.4. Toetsingskader	9
1.5. Recent Europees onderzoek	11
1.6. Leeswijzer	12
2. VEROUDERING VAN RUBBER	13
2.1. Introductie	13
2.2. Veroudering van rubber	13
2.3. Bandenmengsels	13
2.4. Veroudering door ozon en zuurstof	14
2.5. Norm ISO 1431	15
2.6. Veroudering door UV	16
2.7. Uitloging van beschermingsmiddelen	16
2.8. Conclusie en consequentie voor de verouderingsproef	16
2.9. Literatuur veroudering rubber	17
3. VEROUDERINGSONDERZOEK	18
3.1. Monsterneming en samenstelling mengmonsters	18
3.2. Karakterisering vers onderzoeksmateriaal	18
3.3. Adsorptie van zink aan lava	19
3.4. Verouderingsproeven	20
3.5. Discussie verouderingsproef	23
3.5.1. Berekening van de cumulatieve uitloging van zink	23
3.5.2. Vergelijking lysimeterproef en kolomproef	25
3.5.3. Berekening van de cumulatieve uitloging uit het kunstgrassysteem	26
4. PRAKTIJKONDERZOEK OP DE VELDEN	29
4.1. Velden	29
4.2. Meetwaarden zink in drainagewater	29
4.3. Discussie veldonderzoek	32
5. BEOORDELING VAN DE UITLOGING VAN ZINK	34
5.1. Zink in het kunstgrassysteem na 10 jaar veroudering	34
5.2. Gehalte opgelost zink in het drainagewater	35

5.3. Ophoping van het zink in de onderlagen lava en zand.....	36
6. CONCLUSIES	37
7. AANBEVELING VOOR EEN EUROPEES AANVAARD TESTREGIME	40
BIJLAGE A BESCHRIJVING WERKWIJZE VEROUDERINGSPROEF.....	42
BIJLAGE B VELDEN.....	48
BIJLAGE C KARAKTERISERING MATERIALEN	54

SAMENVATTING

In 2006 en 2007 is een breed opgezet onderzoek uitgevoerd naar de milieu- en gezondheidsrisico's van het gebruik van instrooirubber van gerecyclede autobanden op kunstgrasvelden. Het bleek dat er geen sprake was van significante milieu- en gezondheidsrisico's met een mogelijke uitzondering voor de milieurisico's door de uitloging van zink op lange termijn uit het rubber. Dit was aanleiding voor een vervolgonderzoek.

Het doel van dit vervolgonderzoek is om de vraag te beantwoorden of er op lange termijn sprake is van een te hoge milieubelasting door de uitloging van zink uit instrooirubber.

Het onderzoek is uitgevoerd door INTRON te Sittard in samenwerking met TNO Quality Services in opdracht van Vereniging VACO en Vereniging Band en Milieu en in overleg met het Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM) en het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM).

Opzet van het onderzoek

In het onderzoek zijn twee lijnen gevolgd, te weten een laboratoriumonderzoek en een veldonderzoek.

In het laboratorium zijn in lysimeteropstellingen in een klimaatkamer verouderingsproeven uitgevoerd op kunstgrassystemen met instrooirubber van autobanden. Hiermee werd de veroudering van het rubber versneld om het effect van de veroudering op de uitloging van zink te kunnen meten. De zinkuitloging is gemeten voor instrooirubber van personenautobanden, en voor instrooirubber van bedrijfsautobanden.

Zowel systemen zonder onderlaag als met lava onderlaag (10 cm dikke laag) zijn onderzocht. De uitloging uit een systeem met zandpakket (40 cm dikke laag) is berekend met een op literatuurgegevens gebaseerde adsorptiecoëfficiënt van zand.

In het veldonderzoek zijn op zes kunstgrasvelden drainagewatermetingen gedaan om vast te stellen hoeveel zink daadwerkelijk uitloopt uit een kunstgrasveld dat is ingestrooid met rubbergranulaat van autobanden.

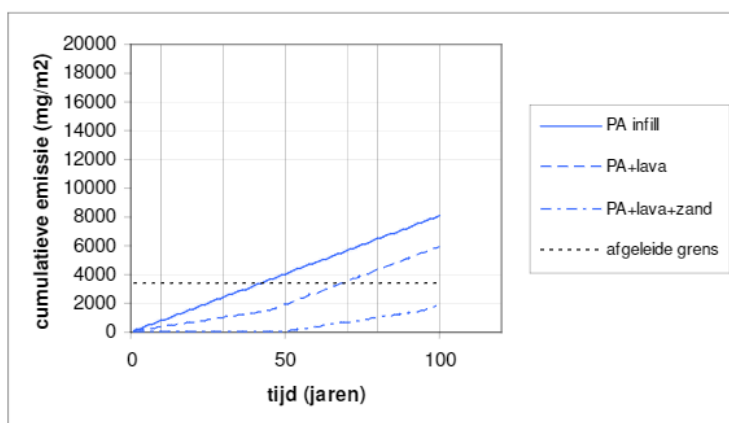
Verouderingsonderzoek

Ozon is in combinatie met verhoogde temperatuur het belangrijkste degradatiemechanisme voor autobandenrubber. Uit het onderzoek in de lysimeteropstellingen blijkt dat onder invloed van een ten opzichte van de buitenlucht 15 keer verhoogde concentratie ozon de zinkuitloging toeneemt en daarna constant blijft.

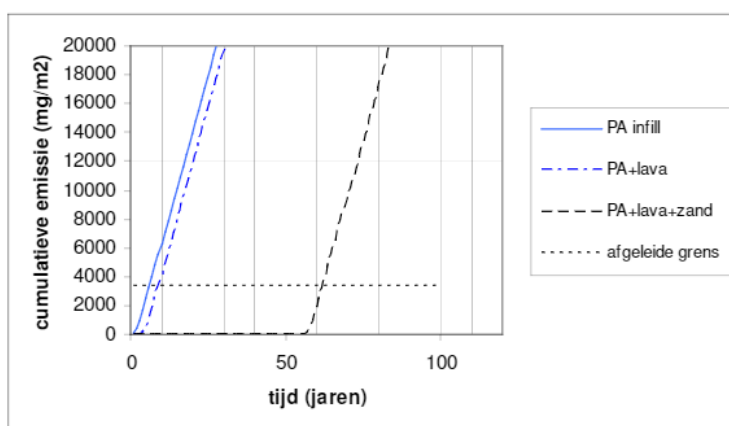
De uitloging van zink uit kunstgras met rubber van bedrijfsautobanden is twee keer zo hoog als de uitloging uit kunstgras met rubber van personenautobanden.

De uitloging van zink is gemeten in het percolatiewater in de lysimeter en door middel van een kolomproef op het in de lysimeter verouderd rubbergranulaat. Op basis van de data uit deze beide uitloogmethoden is de cumulatieve uitloging van het hele kunstgrassysteem, inclusief onderlagen van lava en drainagezand berekend en geëxtrapoleerd over een periode van enkele tientallen jaren.

De horizontale stippellijn in de grafieken is de beleidsnorm voor de immissie van zink in de bodem, die is afgeleid uit het Besluit Bodemkwaliteit.



Figuur 1a. Cumulatieve uitloging van zink uit kunstgras met rubber van personenautobanden (PA infill), PA infill + kunstgras + lava en PA infill + kunstgras+lava +zand, berekend uit de data van de lysimeter



Figuur 1b. Cumulatieve uitloging van zink uit kunstgras met rubber van personenautobanden (PA infill), PA infill + kunstgras +lava en PA infill +kunstgras+lava +zand, berekend uit de data van de kolomproef

Conclusie verouderingsonderzoek

Uit de figuren 1a en 1b blijkt dat uitloging van zink uit het kunstgrassysteem (kunstgrasveld met instrooirubber+lava+zand) leidt tot een overschrijding van de beleidsnorm voor de immissie van zink in

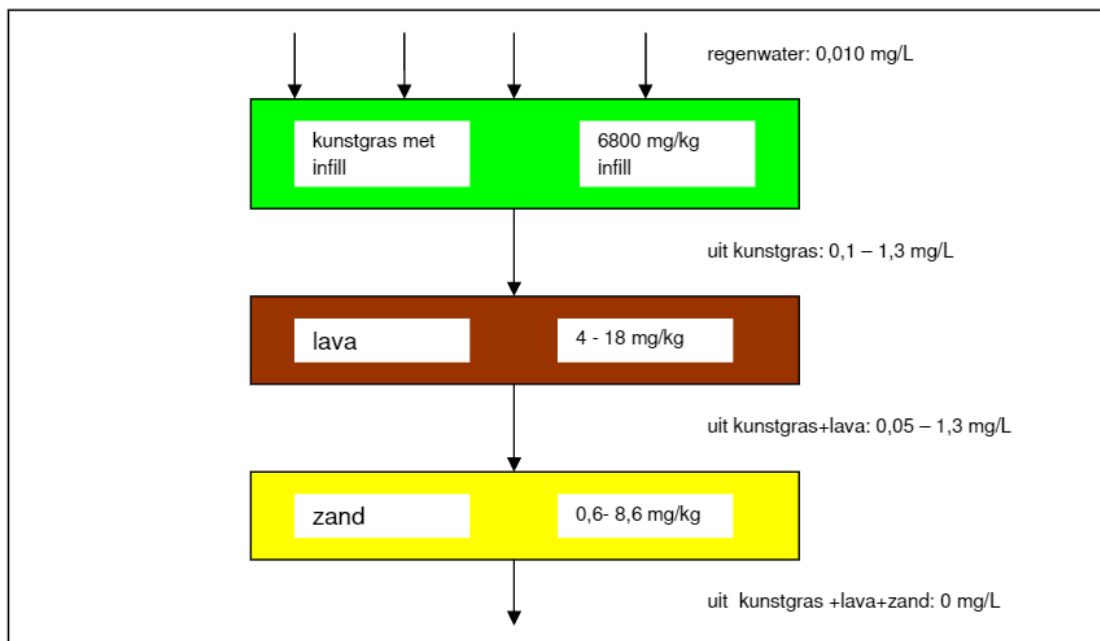
de bodem voor personenautobanden na 60 jaar tot > 100 jaar. Voor rubber van bedrijfsautobanden is dit enkele jaren eerder. De bandbreedte in deze resultaten is afhankelijk van de gehanteerde uitloogproef (kolomopstelling of lysimeteropstelling).

Veldmetingen

De veldmetingen zijn uitgevoerd op drainagewater van vijf kunstgrasvelden van 5 tot 6 jaar oud. De velden hebben een kunstgras met instrooirubber van personenautobanden of van bedrijfsautobanden, een lava onderlaag en een drainagesysteem aan de onderkant van de zandlaag. Het gehalte zink in het drainagewater (gemiddeld 0,016 mg/l) is op alle velden lager dan het gehalte zink in het regenwater in dezelfde periode (gemiddeld 0,033 mg/l). Als dit drainagewater in oppervlaktewater wordt geloosd, blijft het gehalte zink in het oppervlaktewater ruim beneden de ecotoxicologische grenswaarde voor het gehalte toegevoegd opgelost zink in oppervlaktewater (MTT-waarde). Het lage gehalte zink dat wordt gemeten in het drainagewater van de velden is in overeenstemming met de berekende uitloging uit een kunstgrassysteem inclusief onderlagen op basis van de laboratoriumproeven.

Zinkverdeling in het systeem

Het gehalte zink in het regenwater draagt bij aan het zink, dat uit het kunstgras in de onderlagen percoleert. De totale belasting aan zink na een gebruikperiode van 10 jaar is weergegeven in de onderstaande figuur voor rubber infill van personenautobanden.



Figuur 2. Gehalte zink in de verschillende compartimenten van een kunstgrassysteem en in het drainagewater na 10 jaar.

Het blijkt dat de uitloging van zink niet leidt tot een significante vervuiling van de beide onderlagen lava en zand. Na doorslag van het zandpakket is het gehalte opgelost zink in het drainagewater 0,14 tot 1,3 mg/l. De bandbreedte in dit zinkgehalte is afhankelijk van de gehanteerde test methode (respectievelijk lysimeteropstelling of kolomproef).

Eindconclusie

Het zinkgehalte in het drainage water van 5 tot 6 jaar oude velden is lager dan het zinkgehalte in regenwater. De norm voor toegevoegd opgelost zink in oppervlakte water wordt bij de metingen in het veld niet overschreden..

De uitloging van zink uit een kunstgrassysteem (kunstgrasveld met lava/zand ondergrond) dat is ingestrooid met infill van autobanden leidt op lange termijn (60 tot meer dan 100 jaar) tot een overschrijding van de beleidsnorm voor de immissie van zink in de bodem en na 50 tot 95 jaar tot een overschrijding van de MTR voor toegevoegd opgelost zink in het oppervlaktewater. De uitloging van zink uit het rubberinfill leidt niet tot een significante vervuiling van de beide onderlagen lava en drainagezand.

De uitloging van zink uit het rubbergranulaat, afkomstig van gerecyclede autobanden, leidt voor het aangelegde systeem onder invloed van de veroudering van het rubbergranulaat gedurende de technische levensduur van een kunstgrasveld (circa 10 tot 15 jaar) niet tot een overschrijding van de grenswaarden voor opgelost zink in oppervlaktewater of van de afgeleide grenswaarde uit het Besluit Bodemkwaliteit voor de immissie van zink in de bodem.



1. INLEIDING

1.1. Aanleiding

In 2006 en 2007 is een breed opgezet onderzoek uitgevoerd naar de milieu- en gezondheidsrisico's van het gebruik van instrooirubber van geshredderde autobanden op kunstgrasvelden. Het bleek dat er geen sprake was van significante milieu- en gezondheidsrisico's met een mogelijke uitzondering voor de milieurisico's door de uitloging van zink op lange termijn uit het rubber¹. Bij gebruikmaking van de analogie van het Bouwstoffenbesluit, dat formeel op deze rubbergranulaten niet van toepassing is, werd berekend, dat na 3 tot 20 jaar waarschijnlijk een overschrijding van de beleidsnorm voor de immissie van zink plaatsvindt. Een onzekerheid die uit dit onderzoek resteerde is de milieubelasting door de uitloging van zink uit instrooirubber op lange termijn in de praktijk.

Vanwege deze resterende vraag hebben Vereniging VACO Bedrijfstakorganisatie voor de Banden- en Wielenbranche en Vereniging Band en Milieu, die invulling geeft aan de uitvoering van het Besluit beheer autobanden aan INTRON opdracht gegeven voor een vervolgonderzoek naar de lange termijn uitloging van zink.

Het onderzoek is uitgevoerd door dr. U. Hofstra van INTRON en is begeleid door een begeleidingscommissie, die heeft ingestemd met het eindrapport en de conclusies. De begeleidingscommissie had de volgende samenstelling:

- de heer ir. M. Pruijn, namens het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM)
- mevrouw ir. A.J. Verschoor, namens het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)
- de heer dr.ir. R. Cleven, namens het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)
- de heer A. Verhoef, namens Vereniging VACO en Vereniging Band en Milieu
- de heer drs. F. Kempeneers, namens Vereniging VACO en Vereniging Band en Milieu

1.2. Doel

Onderstaande onderzoeksvragen en de onderzoeksopzet zijn in overleg met de begeleidingscommissie opgesteld:

- Hoe verloopt de emissie van zink uit het instrooirubber in de tijd onder invloed van verwerking, na welke gebruikperiode is er sprake van een overschrijding van milieunormen, rekening houdend met praktijkomstandigheden?
- Hoe hoog is de immissie ten gevolge van zink uit het systeem? Komt de zink wel in het omringende milieu of blijft ze binnen het systeem (rubber, kunstgras en onderlaag) binnen de gebruikperiode van dit systeem?

¹ INTRON rapport A833860/R20060318. U. Hofstra (2007)

- Is er in het veld sprake van een meetbaar verhoogd gehalte zink in de bodem, grondwater en drainagewater en leidt dit tot een milieurisico?

1.3. Werkzaamheden

De uitloging naar de omgeving van zink uit instrooirubber is het onderwerp van dit onderzoek. Het onderzoek is langs twee lijnen uitgevoerd:

1. verouderingsonderzoek naar de uitloging van zink uit instrooirubber in een kunstgrassysteem, dat onder gecontroleerde condities in het laboratorium is verouderd; hierbij zijn kunstgrassystemen met instrooirubber van personenautobanden en van bedrijfswagenbanden onderzocht met en zonder sporttechnische onderlaag. De veroudering is uitgevoerd in een klimaatkamer met een temperatuurscyclus, een beregeningscyclus, een continue UV-belasting en een ozonbelasting.
2. metingen van het gehalte zink in drainagewater onder kunstgrasvelden in de praktijk. Hierbij zijn een vijftal kunstgrasvelden van 5 tot 6 jaar oud gedurende een aantal maanden op een vijftal tijdstippen onderzocht op het gehalte zink in het drainagewater. Ter controle is ook het regenwater onderzocht op het zinkgehalte.

Het verouderingsonderzoek in het laboratorium is ondersteund met materiaalmetingen, waaronder kolomproeven en schudproeven bij wisselende pH, voor en na de veroudering. Tevens is de adsorptie van zink aan de lava onderlaag onderzocht. Ook is onderzocht of er sprake is van uitloging van minerale olie om vast te stellen of de olie, die zoals bekend in het rubber aanwezig is, aanleiding zou kunnen geven tot een milieurisico vanwege de uitloging ervan. In het vorig onderzoek was deze parameter niet onderzocht vanwege de vrijstelling in het Bouwstoffenbesluit voor het gehalte minerale olie van bouwstoffen met een organische matrix.

1.4. Toetsingskader

Het Bouwstoffenbesluit wordt voor toepassingen op de bodem vanaf 1 juli 2008 vervangen door het Besluit Bodemkwaliteit ². De regels daarin zijn van toepassing voor bouw materiaal, dat wordt gedefinieerd als "materiaal waarin de totaalgehalten aan silicium, calcium of aluminium tezamen meer dan 10 gewichtsprocent van dat materiaal bedragen...". Voor anorganische parameters zoals zink zijn voor deze bouwstoffen maximale emissiewaarden gegeven³. Voor zink bedraagt de maximale emissiewaarde 4,5 mg/kg. Om te bepalen of een materiaal aan deze waarde voldoet wordt de kolomproef NEN 7373 voorgeschreven. Rubbergranulaat van autobanden valt niet onder de definitie van bouw materiaal volgens het Besluit Bodemkwaliteit. Hoewel formeel dus niet van toepassing wordt

² VROM (2007) Besluit van 22 november 2007, houdende regels inzake de kwaliteit van de bodem (Besluit bodemkwaliteit). Staatsblad 469.

³ VROM (2007) Regeling van 13 december 2007, houdende regels voor de uitvoering van de kwaliteit van de bodem, Staatscourant 20 december 2007, nr 247.



in dit rapport ter beoordeling van het milieurisico de zinkuitloging uit rubberinfill van autobanden getoetst aan de normen voor zinkuitloging van bouwmaterialen conform het Besluit Bodemkwaliteit.

Het Besluit Bodemkwaliteit geeft emissiegrenswaarden. Dit is de uitloging uit de bouwstof. Hieruit kan een immissiewaarde in de bodem worden afgeleid. Een immissiewaarde is een directere manier om de toelaatbare belasting van de bodem uit te drukken, omdat hierin materiaal-specifieke factoren een geringere rol spelen. De emissiegrenswaarde uit het Besluit Bodemkwaliteit van 4,5 mg Zn/kg komt overeen met een immissie van 3400 mg/m²/100 jaar voor steenachtige bouwstoffen. ($\kappa=0,28$, hoogte = 0,5 m, infiltratie = 300 mm/jaar). Deze afgeleide immissiegrenswaarde kan gebruikt worden voor een indicatieve toetsing van de zinkuitloging uit rubber. Bij deze immissiegrenswaarde is de toevoeging van zink in de bodem zodanig dat geen nadelige effecten voor het grondwater, het oppervlaktewater en de bodem worden verwacht.

De regels voor steenachtige bouwstoffen zijn afgeleid voor een hoogte van 0,5 m. Een correctie voor kleinere laagdiktes is in principe niet toegestaan, om te voorkomen dat zwaar verontreinigd materiaal in dunne lagen toch toegepast kan worden.

Bij een mogelijke overschrijding van de toelaatbare emissiewaarde uit het Besluit Bodemkwaliteit is er de mogelijkheid om door middel van een betere risicoanalyse aan te tonen, dat het risico voor bodem, oppervlaktewater en grondwater aanvaardbaar is. Dit onderzoek is een risicoanalyse voor de uitloging van zink uit instrooirubber.

Voor stoffen die van nature ook al in het milieu voorkomen (een achtergrondconcentratie hebben), zoals zink, worden de effecten afgemeten aan de zogenaamde maximaal toelaatbare toevoeging. Deze wordt afgeleid uit de maximaal toelaatbare risico-concentratie:
MTR = MTT + de achtergrondconcentratie.

Voor zink worden de volgende kwaliteitsdoelstellingen en achtergrondconcentraties gehanteerd.

	Oppervlaktewater $\mu\text{g/L}$		Bodem (mg/kg)
	totaal zink	opgelost zink	totaal zink
Achtergrond	12	2.8	140
MTT	28	6.6	16

Wettelijk normen voor zink in bodem, grondwater en oppervlaktewater zijn te vinden op <http://www.rivm.nl/rvs/normen>.

1.5. Recent Europees onderzoek

In 2007 zijn twee buitenlandse onderzoeken afgerond naar het vrijkomen van stoffen uit kunstgrassystemen met daarop verschillende typen instrooirubbers. Het onderzoek is in beide gevallen uitgevoerd met een zogenaamde lysimeteropstelling. Hierin wordt in de buitenlucht een gecontroleerd systeem aangebracht, dat wordt beregend. Het water, dat door het systeem is gelopen wordt opgevangen en hierin wordt het gehalte van de te onderzoeken stoffen gemeten. In dit rapport beperken we ons tot de resultaten van deze onderzoeken inzake de uitloging van zink.

Het eerste onderzoek is uitgevoerd door Aliapur in Frankrijk⁴. Er is zowel een veldstudie uitgevoerd, waarbij een lysimeter was ingebouwd in een kunstgrasveld (in situ meting), als een laboratoriumonderzoek.

Er is een kunstgrassysteem onderzocht bestaande uit een kunstgrasmat met daarin 17,5 kg zand per m² en 15 kg rubbergranulaat per m². De tijdsduur van het onderzoek was 11 maanden. Er is in het laboratoriumonderzoek geen versnelde veroudering toegepast.

De concentratie zink in de in situ meting was 0,07 tot 0,5 mg/l. De laatste waarde is in de allerlaatste meting van de in situ meting na 11 maanden gemeten. Deze verhoging aan het eind van de proef komt overeen met de waarneming uit het eigen onderzoek, dat na veroudering de uitloging van zink uit instrooirubber toeneemt. Helaas zijn er geen gegevens bekend uit dit onderzoek over nog langere termijn.

Het tweede onderzoek betreft een Zwitsers onderzoek van de Arbeitsgruppe Kunststoffsportplatzbeläge⁵, die werd ingesteld door het Zwitserse Bundesamt für Sport (BASPO). Er is een onderzoek uitgevoerd met lysimeters uit de lysimeteropstellingen van Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon (ART). De kunstgraslaag met de instrooilagen (12 kg instrooirubber/m²) in de lysimeters ligt op grind, waarop soms ook nog een asfaltfilter ligt. Gedurende een jaar is er ca. 1100 liter/m² regenwater opgevallen. De meetwaarden voor zink liggen voor alle lysimeters rond de 0,003 tot 0,03 mg/l. Significante veranderingen konden gedurende de test niet worden vastgesteld. Een mogelijke reden hiervoor is de adsorptie van het opgeloste zink aan de grind onderlaag. Er is een laag van 40 cm grind aanwezig (600 kg/m²). De adsorptiecapaciteit is dan ruim groot genoeg om gedurende lange tijd de uitlogende zink te binden.

Voor het instrooirubber van bedrijfswagenbanden werd op basis van schudproeven met water (L/S ratio 25) in deze proef een uitloging verwacht van 250 mg zink/kg granulaat. Dit komt neer op 3000 mg/m² gedurende de proef. Voor niet verouderde monsters is dit in vergelijking met vorig INTRON-onderzoek een erg hoge waarde. Het is ook een uitbijter ten opzichte van andere onderzoeken¹. Overleg met de proefuitvoerders is nodig om na te gaan of hier een verklaring voor is, bijvoorbeeld door een afwijkende pH tijdens de proef. Het effect van veroudering is in deze proeven niet beoordeeld.

⁴ dr. Robert Moretto (EEDMS), Environmental assessment of the use of elastomer granulates (virgin and from used tyres) as filling in third-generation artificial turf, ADEME/ALIAPUR/FIELDTURF TARKETT, 2007

⁵ dr. Edwin Müller (BAFU Bern), Untersuchungen über das Verhalten von Kunststoffsportplatzbelägen von natürlichen Witterungsverhältnissen, (2007)

1.6. Leeswijzer

In hoofdstuk 2 geven we achtergrondinformatie over de verouderingsmechanismen van rubber. Dit hoofdstuk is opgesteld door rubbertecnoloog dhr. B. van Baarle (TNO Quality Services BV). In hoofdstuk 3 geven we de resultaten van het laboratoriumonderzoek met een interpretatie van deze gegevens. In hoofdstuk 4 geven we de resultaten van de praktijkmetingen op de velden.

2. VEROUDERING VAN RUBBER

2.1. Introductie

Uit het vorige onderzoek (2006-2007) is gebleken, dat de veroudering van instrooirubber van belang is voor de mate van uitloging van zink uit rubber. Zink is een element dat deel uit maakt van de verbinding zinkoxide dat bij het vulkanisatieproces van rubber als activator wordt gebruikt. Door veroudering van rubber degradeert het polymeer waardoor het zinkoxide meer in contact kan komen met regenwater en in oplossing kan gaan. Om de verouderingsproef goed te kunnen uitvoeren en de resultaten ervan goed te kunnen interpreteren, is het van belang te weten wat de belangrijkste parameters zijn die de veroudering van het rubber kunnen beïnvloeden. De parameters, die in het algemeen van belang zijn voor de veroudering van polymeren zijn, temperatuur, tijd, waterbelasting, UV-belasting, oxiderende stoffen in de atmosfeer en met name het ozongehalte in de lucht. Het is daarom van belang te weten, wat de waarde van deze parameters gemiddeld in de buitenlucht is om de versnellingsfactor van de verouderingsproef te kunnen vaststellen.

2.2. Veroudering van rubber

Ieder (polymeer)materiaal is aan veroudering onderhevig, zo ook rubber. In de literatuur zijn diverse onderzoeken gepubliceerd over veroudering van rubber, enkele reviews zijn vermeld in paragraaf 2.9.

De gevoeligheid voor veroudering van rubber wordt bepaald door het polymeer type. De polymeren kunnen worden ingedeeld in twee groepen.

- a) Verzadigde polymeren, die geen dubbele binding in de moleculaire structuur bezitten en daarom niet met zwavel kunnen worden gecrosslinked
- b) Onverzadigde polymeren die een dubbele binding in de moleculaire structuur bezitten en wel met zwavel kunnen worden geïmkaniseerd.

Onder deze onverzadigde groep elastomeren behoren o.a. natuurrubber (NR), styreen-butadiënrubber (SBR) en polybutadiënrubber (BR). De hier genoemde elastomeren worden met name gebruikt voor het vervaardigen van personenwagenbanden, vrachtwagenbanden en vliegtuigbanden. De verhoudingen van de verschillende elastomeren verschillen per toepassing.

2.3. Bandenmengsels

In bandenmengsels worden de (rij)eigenschappen bepaald door de verhoudingen van de verschillende elastomeren, vulstoffen (roet) en weekmaker (olie). Het vulkanisatiegedrag wordt bepaald door het vulkanisatiemiddel (zwavel), versnellers (sulfenamiden) en activatoren zoals zinkoxide en stearinezuur. De vulkanisatiegraad wordt bepaald door temperatuur en tijd.



Tijdens het vulkanisatieproces worden bij hoge temperatuur bindingen (polysulfidische crosslinks) gevormd en wordt het plastisch bandenmengsel omgezet in een stabiel elastisch netwerk. Tijdens het vulkanisatieproces worden ook reactieproducten gevormd; hierbij wordt een deel van het zinkoxide (ZnO) omgezet in zinksulfide (ZnS).

Bij het bepalen van de concentratie zink is dat op zich niet van belang, echter zinksulfide heeft een factor 10 lagere oplosbaarheid in water. Zink(oxide) wordt in rubber (banden)mengsels altijd in overmaat toegevoegd.

De veroudering van bandenrubber wordt tegengegaan door het toevoegen van o.a. paraffine wassen (statische bescherming) en antidegradanten (dynamische bescherming) zoals antioxidanten en antiozonanten.

2.4. Veroudering door ozon en zuurstof

Tijdens oxidatie door zuurstof ontstaan primaire en secundaire verouderingsprocessen. Hierbij worden hydroperoxiden en vrije radicalen gevormd die kunnen leiden tot ketenbreuk als ook vulkanisatiereacties. Deze reacties zijn sterk gerelateerd aan primaire oxidatiereacties en hangen sterk af van de oxidatiegevoeligheid van het elastomeer. Om nu het elastomeer te beschermen tegen oxidatie worden antioxidanten toegevoegd, die als scavenger (radicaalvanger) fungeren. De meest bekende scavenger is op basis van hydroquinoline.

In de hogere luchtlagen op ca. 20 km hoogte bedraagt de ozonconcentratie ca. 2000 ppb en diffundeert door bewegingen in de lucht naar het aardoppervlak tot een concentratie van ca. 20 - 30 ppb. De gemeten gemiddelde concentratie in Nederland gedurende de laatste jaren is ca. 20 ppb⁶. Bij de reactie van rubber (onder rek) met ozon wordt door ozongas de dubbele band van de crosslink gebroken (ketenbreuk). Hierbij wordt ozongas omgezet in actieve zuurstof $O_3 \rightarrow O_2 + O$. Dit resulteert bij relatief hoge rekken op korte termijn in haarscheurtjes loodrecht op de spanningrichting, die ook zichtbaar worden op langere termijn bij lagere rekken. Globaal kan worden gesteld dat er een lineair verband is tussen de logaritme van de rek en de logaritme van de blootstellingstijd. Voor onverzadigde elastomeren is geen ondergrens (threshold strain) van de rek. D.w.z. dat altijd een mogelijke aantasting door ozongas aanwezig is als rubber niet wordt beschermd. Deze beschermingsmiddelen (antiozonanten) zijn meestal op basis van secundaire aminen. Ten aanzien van oxidatie door ozongas in het granulaat (geen deformatie) is de reactie een versnelde oxidatie door zuurstof.

Onder rek wordt rubber aangetast door scheurvorming, de dubbele band wordt spontaan gebroken. Bij de toepassing van granulaat (instrooirubber) is geen deformatie aanwezig. Zonder rek wordt een ozonide (een intermediate met een covalent gebonden -O-O-O-groep) gevormd, die wordt omgezet in actieve zuurstof (oxidatie). Daarom zal als gevolg van de reactie van ozongas naar zuurstof rubber versneld degraderen. Instraling door de zon kan de temperatuur aan het oppervlak van het instrooirubber doen oplopen tot boven de 40 °C, dit versnelt tevens de veroudering van het rubber. De temperatuur van het aardoppervlak speelt hierbij dus een actieve rol. Ook zonder rek vindt er versnelde veroudering plaats onder invloed van ozon.

⁶ RIVM rapport 680704002 "Jaaroverzicht luchtkwaliteit 2003-2006"

De aantasting van rubber door ozon is afhankelijk van de ozonconcentratie. Bij een hogere concentratie verloopt de reactie sneller dan bij een lagere concentratie. De afhankelijkheid van de concentratie is niet precies bekend, maar als eerste orde benadering kan gerekend worden met een lineaire afhankelijkheid van de ozonconcentratie.

De versnellingsfactor bij een hogere temperatuur is afhankelijk van de activeringsenergie van het rubber. Voor onverzadigde rubber wordt gerekend met een activeringsenergie van 20 kcal/mol⁷. Het verschil in reactiesnelheid kan berekend worden met behulp van de Arrhenius vergelijking. Globaal kan gesteld worden dat voor onverzadigd rubber de reactiesnelheid per 20°C ongeveer een decade (factor 10) toeneemt.

$$F_{temp} = \frac{k_{ref}}{k_{act}} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{ref}}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{act}}\right)} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{act}}\right)\right)$$

Arrhenius vergelijking

waarin:

- F_{temp} = correctiefactor voor de invloed van temperatuur
- k_{act} = reactiesnelheid onder proefomstandigheden (bv. dag⁻¹)
- k_{ref} = reactiesnelheid voor de referentiesituatie (bv. dag⁻¹)
- A = frequentiefactor specifiek voor elke reactie
- E_a = activeringsenergie (joules/mol)
- R = gasconstante (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹)
- T_{act} = temperatuur onder proefomstandigheden (K)
- T_{ref} = temperatuur voor de referentiesituatie (K)

Het is bekend, dat degradatie door ozon het snelst verloopt bij een temperatuur van 40 °C. Bij hogere temperaturen vindt ozonafbraak plaats en neemt de degradatiesnelheid door ozon weer af.

Zuurstof dringt door tot ca. 0,2 mm, dus granulaat met een diameter van 0,5 mm zal vanaf alle zijden worden belast. Van de dikkere korrels zal de belasting beperkt blijven tot de buitenkant.

2.5. Norm ISO 1431

In deze norm wordt de weerstand tegen veroudering door ozongas beschreven. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat de aantasting door ozon altijd plaatsvindt onder rek. De ozontest wordt gebruikt voor producten die in de praktijk onder spanning komen te staan, zoals snelbinders, banden, maar ook drukbelasting bv. brugoplegblokken hebben een zekere rekbelasting component. De ozontest wordt uitgevoerd in een gesloten kabinet met een vaste (instelbare) ozonconcentratie. Lucht of zuurstof wordt door een ozonizator geleid waarin deze wordt omgezet in ozongas. Afhankelijk van de verzadiging van het polymeer kan een ozonconcentratie worden ingesteld. Voor onverzadigde polymeren (rubbers) zoals NR en SBR, die bij lage omgevingsconcentraties als product worden toegepast, wordt een concentratie aanbevolen van 250 ppb ± 50 ppb.

⁷ B. van Baarle, TNO Quality Services, eigen data

2.6. Veroudering door UV

Een belangrijke pro-oxidant is ultraviolet (UV) licht. In rubber vulkanisaten wordt de zuurstofabsorptie sterk verhoogd door expositie aan UV-licht, met name bij niet zwarte rubbers. Vulstoffen zoals zinkoxide, krijt en in het bijzonder roet verlagen de opname snelheid door zuurstof (roet staat bekend als een beschermmiddel tegen UV-veroudering van polymeren). Bandenrubber bevat een hoge concentratie (ca. 25% roet) om de weerstand tegen slijtage te verbeteren. Voor specifieke UV-bescherming is een laag roet gehalte (< 1%) al voldoende. Derhalve is UV voor zwart rubber granulaat geen verouderende parameter.

2.7. Uitloging van beschermingsmiddelen

Door contact met water kunnen beschermingsmiddelen in rubber zoals antioxidanten en antiozonanten worden uitgewassen. Uit niet gepubliceerd onderzoek⁸ blijkt dat bij buitenexpositie van relatief dun plaatmateriaal (vergelijkbaar met de 'dikte' van het granulaat) na ca. twee jaar het degradatiemechanisme op gang komt als de concentratie beschermingsmiddelen tot ca. 20 % is gedaald..

2.8. Conclusie en consequentie voor de verouderingsproef

We concluderen, dat de veroudering van rubbergranulaat in een kunstgrasveld wordt veroorzaakt door de ozonbelasting in combinatie met een verhoogde temperatuur en het uitlogen van beschermingsmiddelen.

Voor een beoogde levensduur van 10 jaar (3650 dagen) in de buitenlucht (ozonconcentratie 20 ppb), zou de concentratie ozon in de klimaatkamer (test van 132 dagen), dus ca. 550 ppb moeten zijn. Dit is meer dan 2 keer zo hoog als bij standaard ozonbelastingstesten (250 ppb). Bij deze hoge concentratie bestaat echter ook een aanzienlijk risico op aantasting van andere materialen in de klimaatkamer en wordt de MAC waarde sterk overschreden. De MAC-waarde is 60 ppb, de maximale aanvaardbare concentratie bij een blootstelling van 15 minuten is 300 ppb. De concentratie ozon in de klimaatkamer is daarom vastgesteld op 300 ppb. De versnellingsfactor is dan een factor 15.

In de verouderingsproef is een temperatuurscyclus gebruikt met temperaturen van -5 °C tot + 40 °C (zie bijlage 1). De cyclus is afkomstig van de FIFA-proef voor de beoordeling van de duurzaamheid van kunstgras, maar wordt ook algemeen gebruikt voor de beoordeling van kunststoffen, bijvoorbeeld coatings. Rubber is niet gevoelig voor bevriezing en voor temperatuurswisselingen. Wel verlopen de reacties sneller bij hogere temperatuur. In paragraaf 2.4 hebben we gezien, dat dit een factor 10 is voor het verschil tussen 20 °C en 40 °C. In de cyclus is de temperatuur 55% van de tijd op 40 °C. Dit betekent dan een versnelling van een factor 5. Het is onbekend hoe de ozonconcentratie en de temperatuur op elkaar inwerken.

⁸ B. van Baarle, TNO Quality Services, eigen data

De FIFA-proef kent ook een UV-belasting als verouderingscomponent. De UV-belasting kan een direct effect hebben op de degradatie, wat zoals in 2.6 beschreven, hier niet verwacht wordt, en kan een indirect effect hebben vanwege de vorming van ozon onder invloed van UV-licht.

2.9. Literatuur veroudering rubber

- 1). Onderzoek naar factoren die de ozonbestendigheid van natuurrubbervulcanisaten beïnvloeden. Proefschrift B.I.C.F. van Pul (1956)
- 2). Ageing and weathering of Rubber. J.M. Buist (1956)
- 3). Oxidative ageing. D. Bernard and P.M. Lewis. Natural Rubber Science and Technology.(1988)
- 4). N.M. Huntink, Durability of rubber products. development of new antidegradants for long-term protection. Ph.D. Thesis, Universiteit van Twente, Enschede (2003)
- 5). Li, G.-Y., Koenig, L (2005) A review of rubber oxidation, Rubber Chemistry and technology, 77 (3), pp 355-390 (2005)
- 6). Rubber vulcanizates degradation and stabilization. R.N. Datta of Teijin Twaron BV, Arnhem and A.G. Talma of Akzo Nobel Polymer Chemicals, Arnhem. Rubber Chemistry and Technology, Vol 80, (2007).
- 7). ISO 1431-1: 1989 (E) Rubber, vulcanized or thermoplastic – Resistance to ozone cracking- Part 1: Static strain test

3. VEROUDERINGSONDERZOEK

3.1. Monsterneming en samenstelling mengmonsters

INTRON heeft in juli 2007 bij 3 bedrijven rubbergranulaat bemonsterd. Het rubbergranulaat van Granuband (Amsterdam) is door INTRON bemonsterd uit de voorraadsilo en gemengd tot één mengmonster M2. Het rubbergranulaat van Rumal (Weert) is bemonsterd door Rumal en de 5 zakken van 10 kg zijn afgehaald door INTRON op de productielocatie en gemengd tot één mengmonster, M4. Het rubbergranulaat van RE-TYRE (Lommel) is bemonsterd uit een big bag depot. Er zijn 5 big bags bemonsterd, waaruit één mengmonster M3 is samengesteld.

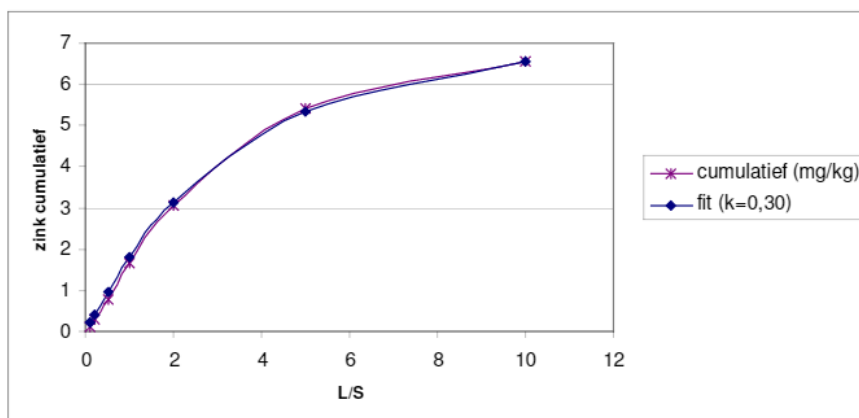
Het monster van Rumal is gebruikt als monster rubber infill van bedrijfsautobanden. Een 1:1 mengmonster van RE-TYRE en Granuband is gebruikt als mengmonster personenautobanden (M5).

3.2. Karakterisering vers onderzoeksmateriaal

Het rubbergranulaat heeft een korrelgrootte 0,5 – 2 mm. De gedetailleerde korrelverdeling is opgenomen in bijlage C1.

De beide mengmonsters rubbergranulaat voldoen aan de grenswaarden voor zink uit de DIN V 18035-7 (zie bijlage C2).

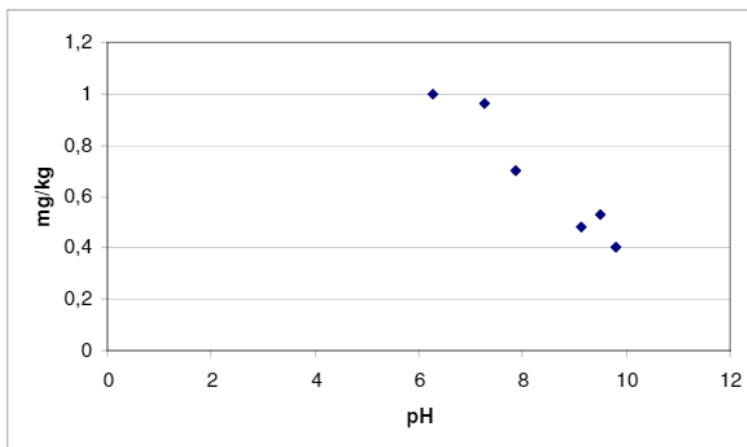
De uitloging is ook gemeten met de kolomproef conform NEN 7373. In deze kolomproef worden 7 eluaat fracties gemeten (zie bijlage C3). De resultaten van de kolomproef zijn weergegeven in de grafiek met een fit van de data van de parameter κ , die een maat is voor de snelheid van uitloging.



Figuur 1. Uitloging van zink als functie van de L/S verhouding

De uitloging uit de kolomproef als functie van de L/S verhouding kan goed gefit worden met een κ -waarde van $\kappa = 0,30$. Dit komt goed overeen met de κ -waarde van 0,28 die in het vorig onderzoek is gebruikt en die is opgenomen in de Regeling Bodemkwaliteit. Voor de interpretatie van de onderzoeksresultaten van de verouderingsproef is de κ -waarde echter niet geschikt, omdat de invloed van de veroudering hierin niet tot uitdrukking komt. De κ -waarde is alleen geschikt voor de extrapolatie van de emissies van een niet-veranderend materiaal.

De uitloging is onderzocht als functie van de pH met een korte uitloogproef. De pH is niet gebufferd, waardoor de uiteindelijk gemeten pH van het eluaat hoger is dan de pH van het eluens (zie bijlage C4).



Figuur 2. Uitloging van zink in 6 schudproeven als functie van de eind-pH

In het pH-gebied van pH = 5 tot pH = 9,5 blijkt de uitloging een factor 2 af te nemen. Als we ter vergelijking kijken naar andere (steenachtige) bouwstoffen dan is de relatie tussen uitloging en pH meestal sterker.

3.3. Adsorptie van zink aan lava

De lava en het instrooizand zijn gekarakteriseerd met hun korrelverdeling (zie bijlage C5).

De adsorptie van zink aan lava is gemeten door een oplossing van zink met bekende concentratie in contact te brengen met een bekende hoeveelheid lava. De schudproef is uitgevoerd met L/S = 10 (zie bijlage C6).

In de proef blijkt, dat de pH afhangt van de toegepaste startconcentratie. Lava heeft initieel een hoge pH, resulterend in een hoge adsorptie, op termijn zal de lava waarschijnlijk neutraliseren. Bij pH = 7 kan een $K_d = 10$ worden afgeleid. Hiermee wordt gerekend.

3.4. Verouderingsproeven

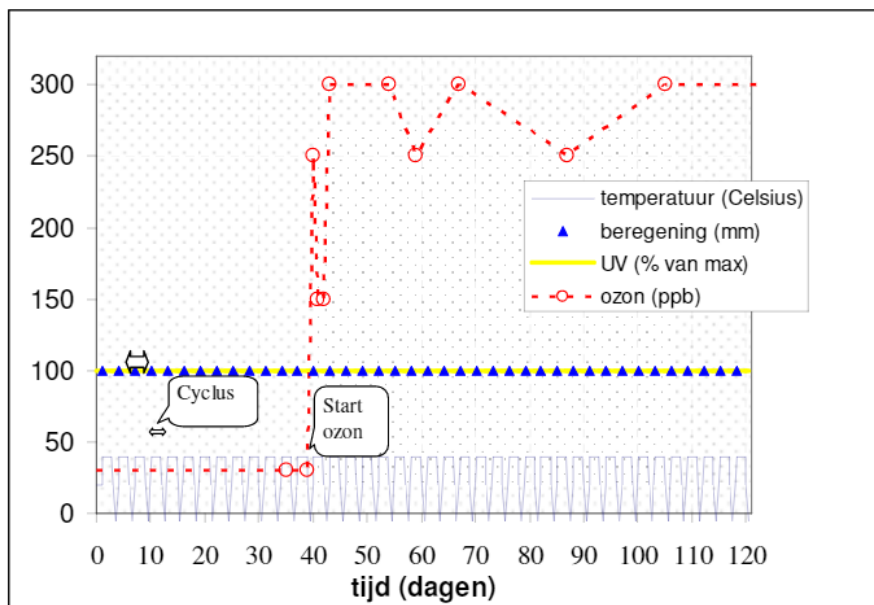
De uitvoering van de verouderingstesten is beschreven in bijlage A.

De proefbakken hebben de volgende opbouw:

- opstelling 1: kunstgras + geotextiel + instrooizand + instrooirubber (bedrijfsauto's)
- opstelling 2: kunstgras + geotextiel + instrooizand + instrooirubber (pers.auto's)
- opstelling 3: kunstgras + geotextiel + instrooizand + instrooirubber (duplo van bak 2)
- opstelling 4: kunstgras + geotextiel + instrooizand + lava (zonder rubber)
- opstelling 5: kunstgras + geotextiel + instrooizand + instrooirubber (pers.auto's) + lava

De ingeregelde parameters van de klimaatkamer (temperatuur, beregening, UV-licht, ozon) staan weergegeven in bijlage A. Er wordt een 3-daagse cyclus gehanteerd met een temperatuurverloop tussen -5 en +40 °C. In elke cyclus vindt een beregening plaats van 100 mm demiwater/m². Na elke cyclus vindt een monsterneming plaats van het percolaatwater uit de opstelling.

Uit de ozonmetingen in de klimaatkamer bleek, dat de ozonconcentratie in de klimaatkamer ondanks de voortdurende UV-belichting niet hoger was dan 30 ppb. Er is daarom een ozongenerator in de klimaatkamer geplaatst. Na toepassing van de ozongenerator werd het gehalte ozon in de lucht in de klimaatkamer vanaf dag 40 ca. 300 ppb. De ingeregelde parameters van de klimaatkamer (temperatuur, beregening, UV-licht, ozon) staan weergegeven in de onderstaande grafiek.



Figuur 4. Experimentele parameters in de verouderingsproef.

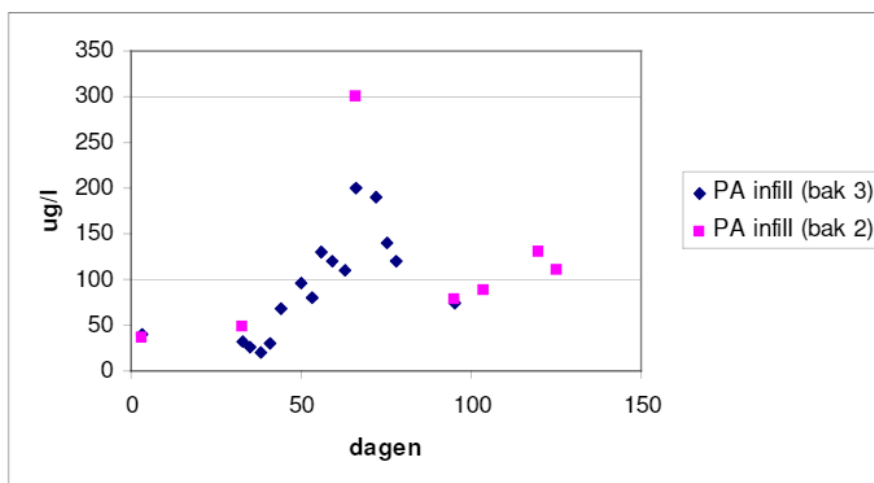
Op de linker-as staat het gehalte ozon (in ppb), de UV-output (in % van maximum), de temperatuur (in °C), de beregening (in mm per dag)

De resultaten van de zinkanalyses in de eluaten van de lysimeteropstellingen op 4 tijdstippen zijn als volgt:

Tabel 1. Gehalte zink in het percolaat van de lysimeteropstellingen bak 1 tot bak 5

bak	na eerste cyclus	na 33 dagen	na 66 dagen	na 95 dagen	na 120 dagen
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
bak 1	0,024	0,053	0,64	0,16	0,26
bak 2	0,036	0,048	0,30	0,079	0,13
bak 3	0,041	0,033	0,20	0,074	
bak 4	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
bak 5	< 0,02	< 0,02	0,039	0,040	0,036

De duplo's (bak 2 en bak 3) komen dus goed overeen. Voor bak 3 zijn ook de tussenliggende beregningsperiodes geanalyseerd. De resultaten hiervan staan in de onderstaande figuur:



Figuur 5. Gehalte zink in het percolaatwater van de lysimeteropstellingen bak 3 en bak 2 (kunstgras met instrooirubber van personenautobanden); bak 3 is afgebroken na dag 95 vanwege de analyses van de verouderde rubber

Er vindt dus een aanzienlijke toename plaats van de uitloging van zink van 33 dagen tot 66 dagen, na verhoging van de concentratie ozon in de klimaatkamer. Door veroudering neemt de uitloging van zink toe. Daarna neemt het gehalte zink weer af tot een constante uitloging van circa 100 $\mu\text{g/l}$, zijnde het gemiddelde van de laatste vier meetwaarden uit figuur 5.

Na 95 dagen is van het instrooirubber van personenautobanden opnieuw de zinkuitloging bepaald met de schudproef en met de kolomproef. De zinkuitloging met de schudproef blijkt te zijn toegenomen van $E_{L/S=10} [Zn] = 0,7 \text{ mg/kg ds}$ na 0 dagen tot $E_{L/S=10} [Zn] = 15 \text{ mg/kg ds}$ na 95 dagen.

De zinkuitloging met de kolomproef blijkt te zijn toegenomen van $E_{L/S=10} [Zn] = 6,5 \text{ mg/kg ds}$ na 0 dagen tot $E_{L/S=10} [Zn] = 51 \text{ mg/kg ds}$ na 95 dagen. Deze waarde komt goed overeen met de waarden die zijn gevonden in het vorige onderzoek aan instrooirubber van velden van 3 tot 5 jaar oud.

Tabel 2. Uitloging zink uit instrooirubber van personenautobanden voor en na de verouderingsproef

	tijd	voor proef		na proef	
		(mg/kg ds)	pH	(mg/kg ds)	pH
schudproef	24 uur	0,7	7,9	15	7,5
kolomproef	24 dagen	6,5	7,3	51	7,0

Het verschil tussen de schudproef en de kolomproef is waarschijnlijk niet gelegen in de pH, omdat uit figuur 2 blijkt, dat de uitloging van zink niet sterk afhankelijk is van de pH. Blijkbaar is de tijd een belangrijke factor. De diffusie van het zink naar de buitenkant van het granulaatdeeltje is dan de snelheidsbepalende factor.

Het gehalte zink in het instrooirubber van personenautobanden in bak 3 is na 95 dagen in de proef gemeten als 6600 mg/kg. Het gehalte zink bij de start van de proef was 6800 mg/kg ds. Dit is geen significant verschil.

De totale uitloging van zink in de verouderingsproef (bak 3) na 95 dagen is cumulatief 17 mg/kg ds. Dit betekent, dat er 0,25% van de aanwezige zink is uitgelooft in de proef. Dus de massabalans van de verouderingsproef klopt.

Bij de monsterneming is ook het gehalte minerale olie (na 66 dagen) en het gehalte koper (na 95 dagen) in het eluaat bepaald.

Tabel 3. Gehalte minerale olie en koper in het eluaat

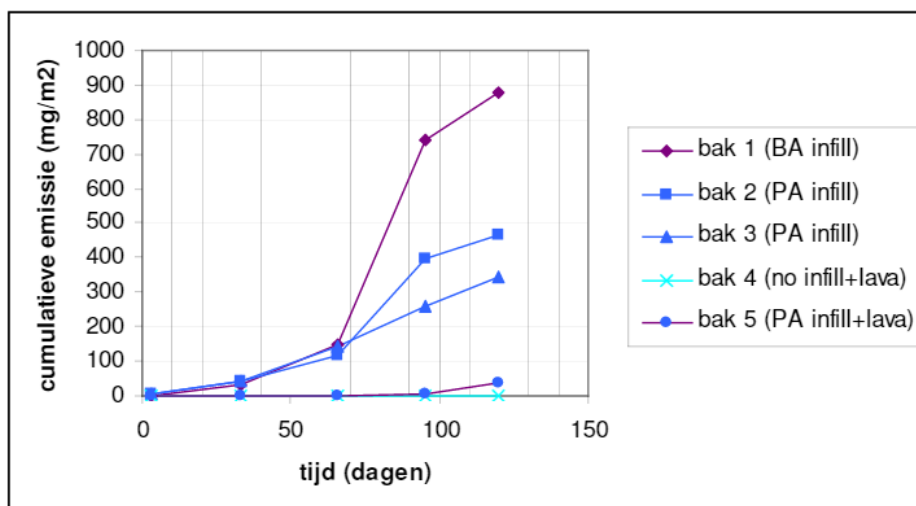
opstelling	minerale olie (mg/l)	koper (mg/l)
opstelling 1	< 0,05	< 0,005
opstelling 2	< 0,05	< 0,005
opstelling 3	< 0,05	< 0,005
opstelling 4	< 0,05	< 0,005
opstelling 5	< 0,05	< 0,005

Er wordt in geen van de proefopstellingen minerale olie of koper detecteerbaar aangetroffen in het eluaatwater.

3.5. Discussie verouderingsproef

3.5.1. Berekening van de cumulatieve uitloging van zink

Op basis van de waargenomen emissie van zink in de lysimeterproeven in tabel 1 berekenen we de cumulatieve emissie van zink in de tijd. Het resultaat op basis van de hoofdmeetpunten staat weergegeven in figuur 6. De punten tussen de meetwaarden zijn lineair geïnterpoleerd.



Figuur 6. Cumulatieve zink-emissie uit bak 1 (bedrijfsautobandenrubber), bak 2, bak 3 (personenautobandenrubber), bak 4 (blanco, kunstgras met lava zonder rubber) en bak 5 (kunstgras met personenautobandenrubber met lava)

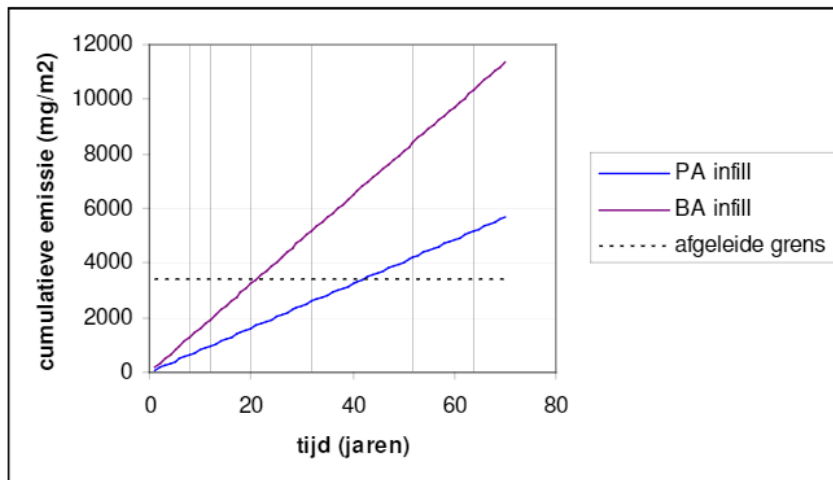
De veroudering door ozon leidt dus tot een scherpere toename van de cumulatieve emissie van zink, die daarna weer afvlakt tot een constante lineaire toename.

De cumulatieve emissie van zink over 70 jaar is geëxtrapoleerd op de volgende manier:

$$\text{Cumulatieve emissie (t)} = \text{Concentratie} * \text{Neerslag/jaar} * t$$

Hierbij wordt ervan uitgegaan, dat de uitloging van zink op de lange termijn op een niveau blijft van 100 µg/L voor personenautobanden en 200 µg/L voor bedrijfsautobanden, hetgeen afgeleid kan worden uit figuur 5 en figuur 6.

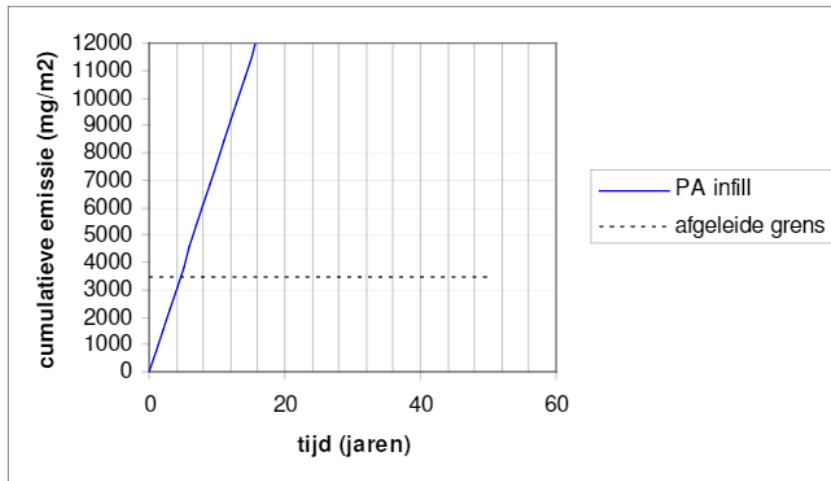
De afgeleide grenswaarde uit het Besluit Bodemkwaliteit is weergegeven als een horizontale lijn in de figuur.



Figuur 7a Cumulatieve emissie van zink uit kunstgras met rubber infill van personenautobanden (PA) en van bedrijfsautobanden (BA), berekend uit de gemeten emissie in de verouderingsproef

De cumulatieve emissie uit de infill is ook berekend uit de kolomproef aan het eind van de verouderingsproef. $E_{L/S=10} [Zn] = 51 \text{ mg/kg ds}$ voor infill van personenautobanden (PA). De reden voor deze wijze van berekenen is de korte beregeningsperiode in de klimaatkamer, waardoor de uitloging in de lysimeterproef mogelijk lager is dan in de praktijk.

De jaarlijkse emissie van het rubber wordt dan geschat op $51 * 15 = 765 \text{ mg Zn/m}^2/\text{jaar}$.



Figuur 7b Cumulatieve emissie van zink uit kunstgras met rubber infill van personenautobanden (PA), berekend uit de gemeten emissie uit de kolomproef

3.5.2. Vergelijking lysimeterproef en kolomproef

Het blijkt uit figuur 7a en figuur 7b, dat bij gebruik van de data van de kolomproef een hogere cumulatieve emissie van zink wordt berekend, dan bij gebruik van de data van de lysimeterproef (bak in de labopstelling).

Bij het gebruik van laboratoriumopstellingen is de vraag in hoeverre de werkelijkheid in het nabouwde systeem wordt nagebootst relevant.

De kolomproef is een beproefde methode voor het beoordelen van uitloging uit minerale bouwstoffen. In de kolomproef aan verouderd rubbergranulaat is de contacttijd met water vergelijkbaar met de totale beregeningstijd in de praktijk in een jaar. De wijze van bevochtiging van het rubbergranulaat in de kolomproef is echter anders dan de praktijksituatie in een kunstgrasveld, namelijk een constante up-flow stroming door de kolom gevuld met 30 cm rubbergranulaat gedurende ca. 20 dagen.

De lysimeteropstelling lijkt qua uitvoering op de praktijksituatie in een kunstgrasveld, omdat er sprake is van een systeemopbouw die identiek is aan de werkelijkheid. Ook is er sprake van cyclische beregening, een temperatuurring van - 5 C⁰ tot + 40 C⁰ onder constante invloed van een verhoogde ozonconcentratie. Door de periodieke monitoring van de zinkuitloging ontstaat een goed inzicht in de invloed van veroudering op de uitloging .

De hoeveelheid beregeningswater gedurende een cyclus in de lysimeterproef is afgeleid van de praktijk. De beregeningsduur van de totale hoeveelheid water is echter korter dan in de praktijk, waardoor er mogelijk sprake is van verdunning van het uitgeloopte zink en van beperking van het

diffusieproces van zink uit het rubbergranulaat. De tijd dat het rubbergranulaat in het kunstgrasveld nat blijft is echter langer dan de daadwerkelijke berekeningstijd, waardoor de diffusie van uitloegbare stoffen doorgaat na de berekening. Door het herhaalde karakter van de berekening in een reeks cycli worden de uitloegbare stoffen, als ze een eerste keer niet afspoelen, in de volgende cyclus meegenomen. De berekeningsduur is daarom in een cyclische proef naar verwachting minder kritisch dan in een eenmalige uitloegproef.

Om een goede uitspraak te kunnen doen over de contacttijd bij cyclische bevochtiging is aanvullend onderzoek nodig.

Het gemeten gehalte uitgeloozd zink in de lysimeteropstelling in het laboratorium komt bij het begin van de veroudering qua ordegrrootte overeen met de gemeten waarden gedurende het eerste jaar in de in situ (buiten) opstelling van EEDMS, die besproken is in paragraaf 1.5⁴. Vanwege het zeer lage niveau van de uitloging in het begin van de proef is dit alleen een globale verificatie van de lysimeter opstelling.

Het veldonderzoek bevestigt globaal het niveau van de uitloging, zoals dat wordt afgeleid uit de lysimeterproef. Weliswaar vindt er adsorptie plaats aan de zandlaag, waardoor vertraging van de uitspoeling naar drainagewater optreedt, maar aangezien de zandlaag in de praktijk geen ideaal homogeen adsorbens is, zou bij een significant hogere uitloging dit al binnen 6 jaar in de metingen zichtbaar zijn.

De zinkuitloging en de beoordeling ten opzichte van de normen wordt in dit onderzoek weergegeven op basis van zowel de lysimeterproef als de kolomproefresultaten.

3.5.3. Berekening van de cumulatieve uitloging uit het kunstgrassysteem

Het instrooirubber wordt toegepast op een kunstgrasmat, die ook zand bevat en die is aangebracht op een sporttechnische laag, de lavalaag. De lavalaag is 10 cm dik. Daaronder zit nog een zandpakket van ca. 40 cm. Dit is een representatieve opbouw van een kunstgrassysteem in Nederland.

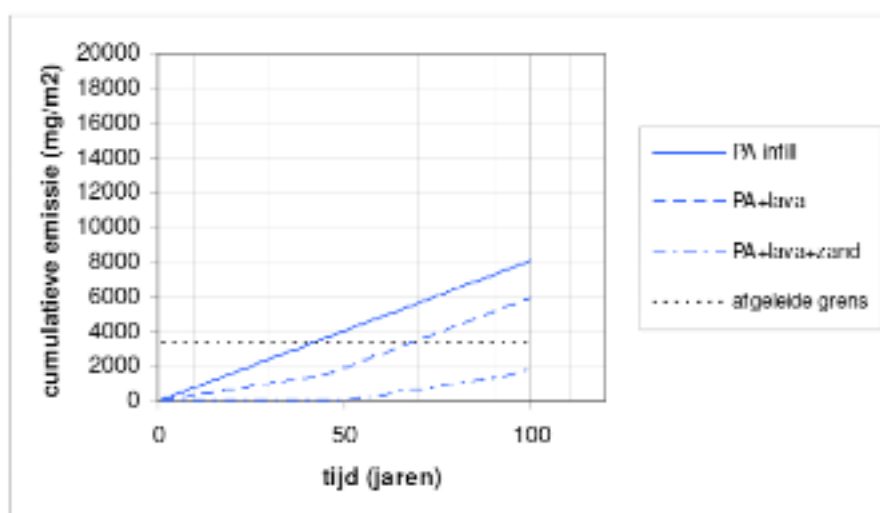
Uit de adsorptieproeven blijkt, dat zink aan de lava adsorbeert. Uit de adsorptiecoëfficiënt kan de retardatiefactor worden berekend, een maat voor de vertraging van de zinkuitspoeling, ten opzichte van de transportsnelheid van water. We rekenen met een adsorptiecoëfficiënt van $K_d = 10 \text{ l/kg}$, zoals aangegeven in het vorige hoofdstuk. De retardatiefactor voor $K = 10 \text{ l/kg}$, porievolumen θ van 0.35 en bulkdichtheid ρ van $1,5 \text{ kg/l}$ is 45. ($R=1+(K*\rho/\theta)$). De doorbraak van water in de 10 cm dikke laag is $100 \text{ mm} * 0.35 / 600 \text{ mm/jaar} = 0.06 \text{ jaar}$. Dit betekent dat de doorbraak van zink uit de lavalaag circa 3 jaar is ($45 * 0.06$).

Onder de lavalaag ligt in het algemeen een zandpakket van ca. 40 cm dikte. Voor zand wordt een adsorptiecoëfficiënt aangenomen van ca. $K_p = 50 \text{ l/kg}$. Daarbij moet opgemerkt worden dat de

⁴ dr. Robert Moretto (EEDMS), Environmental assessment of the use of elastomer granulates (virgin and from used tyres) as filling in third-generation artificial turf, ADEME/ALIAPUR/FIELDTURF TARKETT, 2007

adsorptie van zink zeer afhankelijk is van locatiespecifieke factoren zoals de pH en het organische stofgehalte. De K_p -waarde van 50 l/kg is de 30-percentiel waarde uit een dataset van Nederlandse grondsoorten⁹. De K_p -waarde komt overeen met de mobiliteit van gemiddelde zandgrond, gebaseerd op speciatiemodellering, toegepast voor het afleiden van kritische emissiewaarden voor bouwstoffen ten behoeve van het Besluit Bodemkwaliteit¹⁰. De retardatiefactor voor $K = 50$ l/kg, porievolume θ van 0.35 en bulkdichtheid ρ van 1,5 kg/l is 215. ($R=1+(K*\rho/\theta)$). De doorbraak van water in de 40 cm dikke laag is $400 \text{ mm} * 0.35 / 600 \text{ mm/jaar} = 0.23$ jaar. Dit betekent dat de doorbraak van zink uit de zandlaag circa 50 jaar is ($215 * 0.23$). Dit is exclusief de bijdrage van de lavalaag, die is weergegeven via de maximale adsorptiecapaciteit van de laag.

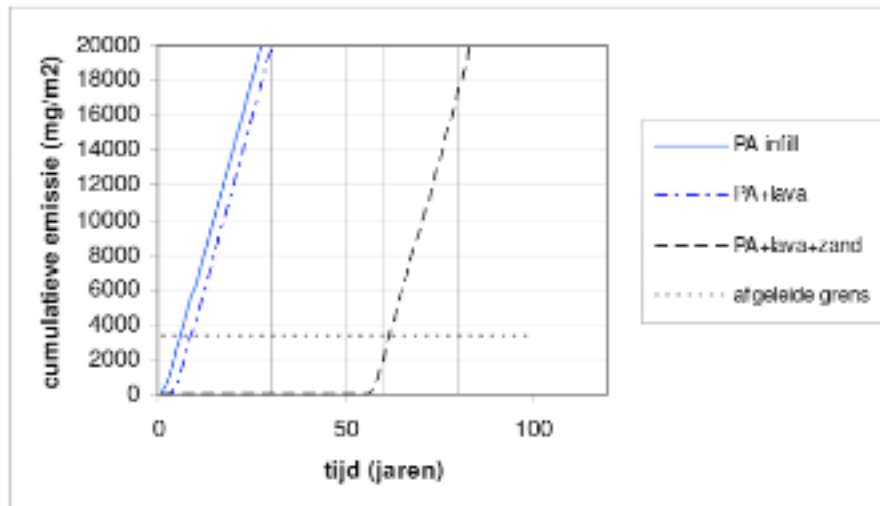
Hiermee kan worden berekend, wat de uitloging is uit het complete systeem: kunstgras met lavalaag en zandpakket. Het resultaat van deze berekening voor personenautobanden slaat in figuur 8a met de berekening uit de gemeten waarden van de lysimeterproef en in figuur 8b met de gemeten waarden van de kolomproef na veroudering. De grafiek in figuur 8a voor kunstgras met lava is berekend uit de metingen in de lysimeter van het kunstgras met lava. Uit de lavalaag zelf komt meteen al zink. Na verzadiging van de lavalaag (knik in de grafiek) neemt de uitloging van zink uit de laag toe en is de helling gelijk aan die van de lysimeter zonder lava.



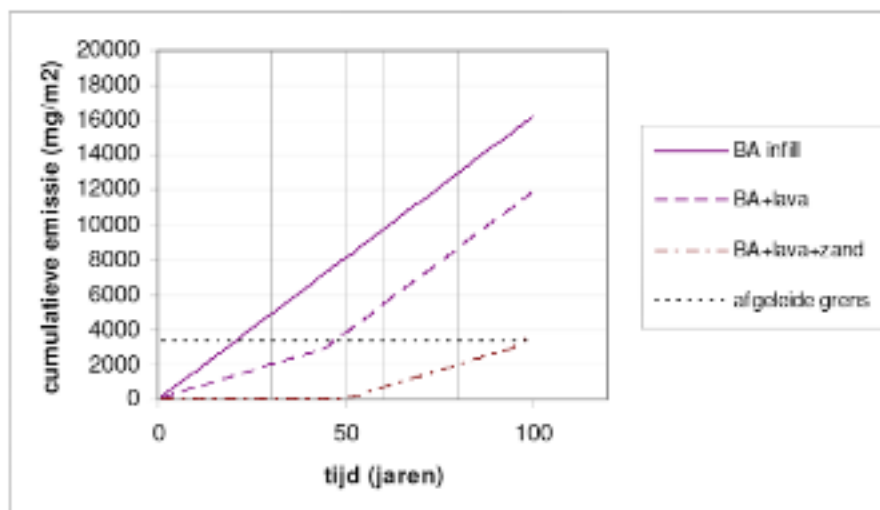
Figuur 8a. Cumulatieve emissie van zink uit kunstgras met rubber van personenautobanden (PA) met lava en zandpakket, berekend uit de data van de lysimeterproef.

⁹ De Groot, A. C.; Peijnenburg, W. J. G. M.; Van den Hoop, M. A. G. T., and Van Veen, R. P. M. Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning.; 1998; RIVM rapport nr. 607220 001. p. 46.

¹⁰ Verschoor, A.J., et al., kritische emissiewaarden voor bouwstoffen. Milieuhygiënische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen, RIVM rapport nr. 711701043 (2006)



Figuur 8b. Cumulatieve emissie van zink uit kunstgras met rubber van personenauto's (PA) met lava en zandpakket, berekend uit de data van de kolomproef.



Figuur 9. Cumulatieve emissie van zink uit kunstgras met rubber van bedrijfsauto's (BA) met lava en zandpakket, berekend uit de data van de lysimeteropstelling.

Bij toepassing van het kunstgrassysteem, bestaande uit rubber+kunstgras+lava+zand vindt er bij toepassing van rubber granulaat van personenauto's als infill een overschrijding plaats van de afgeleide beleidsnorm uit het Besluit Bodemkwaliteit na 60 jaar tot > 100 jaar. Voor granulaat van bedrijfsauto's wordt deze grens 2 tot 3 jaar eerder bereikt.

4. PRAKTIJKONDERZOEK OP DE VELDEN

4.1. Velden

Een aantal velden is geselecteerd voor het onderzoek van het gehalte zink in het drainagewater. Er zijn oudere velden geselecteerd, verdeeld over het land en verdeeld over het type instrooirubber van geshredderde autobanden. Zowel velden met instrooirubber van personenautobanden, als velden met instrooirubber van bedrijfswagenbanden komen voor. De oudste velden zijn nu ruim 6 jaar oud.

Tabel 4. Omschrijving van de onderzochte velden

locatie	opbouw	monstername
Abcoude FC Abcoude Gemeente Abcoude	veld aangelegd door Oranjewoud in 2002; kunstgras met lava onderlaag rubber infill van Rumal - RA	drainagepijpen 14 cm hoger dan grondwater (polderbemaling waterschap) 23 drainageputten, 330 m ² per put continue monstername
Olympiaplein Amsterdam AVV Swift	veld aangelegd door Oranjewoud in 2002; kunstgras met lava onderlaag rubber infill van Rumal - BA	drainagepijpen 20 cm hoger dan grondwater, putten onder 80 cm zand 35 drainageputten, 220 m ² per put continue monstername
Eendracht Amsterdam	veld aangelegd door Grontmij kunstgras met lava onderlaag rubber infill van RE-TYRE -PA	drainagepijpen liggen laag, gelijk aan afvoer verst weggelegen put bemonstert 35 drainageputten, 220 m ² per put dagelijkse monstername uit stromend water
bijveld Omniworld Almere-Stad	veld aangelegd door CSC en Fieldturf in 2001 kunstgras met lava onderlaag rubber infill	drainagepijpen 35 drainageputten 450 m ² per put continue monstername
Hercules Utrecht	veld aangelegd door CSC in 2001 kunstgras met lava onderlaag rubber infill	drainagepijpen van gehele velden verzamelen in enkele put bij sloot

Het veld in Arnhem bleek ook in de natte periode niet bemonstert te kunnen worden. In plaats van dit veld is een ander veld geselecteerd voor monstername. Dit betreft het veld van Hercules te Utrecht. Dit is meegenomen vanaf 13 november. In bijlage B zijn foto's opgenomen van de metingen op de vijf velden.

4.2. Meetwaarden zink in drainagewater

Het gehalte zink, waar we primair naar kijken is de hoeveelheid opgelost zink in het drainagewater van de kunstgrasvelden. Deze hoeveelheid is opgenomen in de derde kolom in de onderstaande tabel. De concentratie opgelost zink is ongeveer 0,02 mg/l in het drainagewater. De vierde en vijfde kolom bevatten de totale hoeveelheid zink in het water, inclusief zwevende deeltjes. Hier is de spreiding hoger. De concentratie totaal zink is in het algemeen ook lager dan in regenwater.

Tabel 5. Meetwaarden zink en pH in regenwater en in drainagewater.

FC Abcode	opgelost zink		totaal zink		pH		hoeveelheid
07.3582	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)			(l/m²)
16 oktober	0,093	0,034	-	0,185		7,39	1,62
30 oktober	0,021	< 0,02	0,15	0,085	6,75	7,19	0,43
13 november	< 0,02	< 0,02	0,12	0,140	6,06	7,01	41,02
26 november	0,025	< 0,02	0,11	0,100	5,67	6,76	9,31
11 december	< 0,02	< 0,02	0,03	0,200			50,60
AVV Swilt	opgelost		totaal		pH		hoeveelheid
07.3583	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater
							(l/m²)
16 oktober		0,024		0,12	6,11	7,35	0,57
30 oktober	0,020	< 0,02	0,17	0,082		7,40	1,96
13 november	0,020	< 0,02	0,15	0,13	5,60	7,29	47,82
26 november	0,019	0,025	0,15	0,15	5,93	7,35	7,46
11 december	< 0,02	< 0,02	0,037	0,037			36,52
Eendracht	opgelost		totaal		pH		hoeveelheid
07.3584	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater
							(l/m²)
16 oktober	0,12	0,023	-	0,15		7,74	2,941
30 oktober	0,037	< 0,02	0,12	0,12	6,49	7,30	7,046
13 november	< 0,02	< 0,02	0,17	0,22	5,33	6,91	23,07
26 november	0,038	< 0,02	0,15	0,24	5,93	6,86	5,29
11 december	< 0,02	0,160	0,095	0,22			34,60
Omnitworld	opgelost		totaal		pH		hoeveelheid
07.3585	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater
							(l/m²)
16 oktober							0,0
30 oktober	0,03	-	0,17		6,52		0,967
13 november	< 0,02	< 0,02	0,071	0,12	6,70	7,55	50,47
26 november	0,03	< 0,02	0,094	0,085	5,46	7,19	7,09
11 december	< 0,02	< 0,02	0,056	0,041			45,06
Hercules	opgelost		totaal		pH		hoeveelheid
07.3581	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater	drainagewater	regenwater
							(l/m²)
13 november	-	< 0,02	-	0,046		7,01	
26 november	0,048	< 0,02	0,17	0,061	6,37	7,15	
11 december	< 0,02	< 0,02	0,05	0,062			32,43

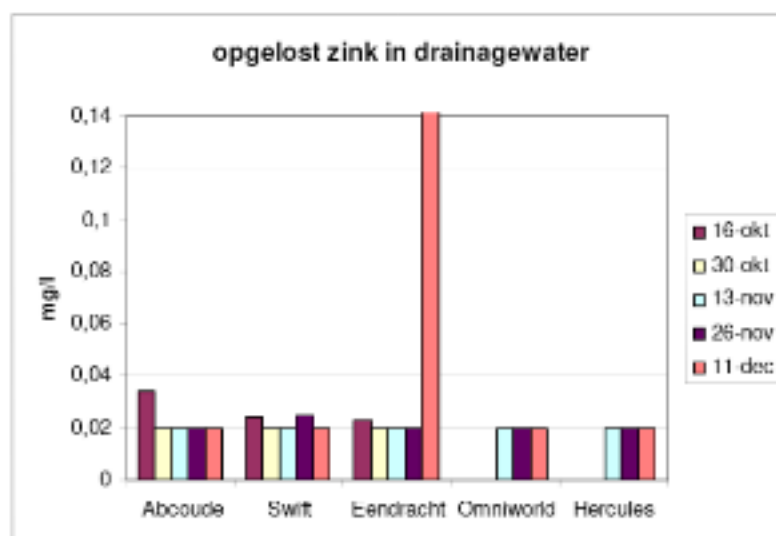
Het gehalte opgelost zink in het drainagewater (kolom 2) is steeds lager dan het gehalte zink in het regenwater, dat in dezelfde periode op dezelfde locatie is gevallen (kolom 3). De enige uitzondering is de laatste meting bij het veld van de Eendracht. Bij dit veld is ook geconstateerd, dat bij hogere waterstanden, zoals in de laatste meetperiode er terugslag kan optreden van slootwater naar de meetput. Bij het gehalte totaal zink is meestal ook het gehalte in het regenwater hoger, maar is de

spreading groter (kolom 4 en 5). Ook de pH van het drainagewater is iets hoger dan die van het regenwater, dat iets zuurder is.

In periodes, dat veel regen is gevallen (tot 13 november en tot 11 december, laatste kolom) is het gehalte zink in het regenwater veel lager, dan als er weinig regen is gevallen.

Het gemiddelde gehalte opgelost zink in het drainagewater van de vijf velden is $[Zn] = 0,016 \text{ mg/l}$ bij weglating van de uitbijter en gebruik van een correctiefactor van 0,7 op de waarden van de detectiegrens. Het gemiddelde gehalte opgelost zink in het regenwater op de vijf velden is $[Zn] = 0,033 \text{ mg/l}$.

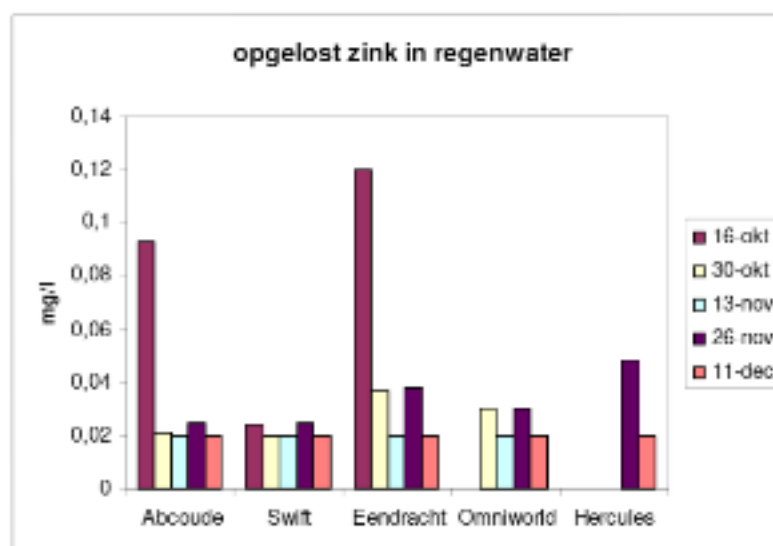
De gemiddelde concentratie zink in het regenwater in Nederland gemiddeld over alle meetpunten was in 1999: $0,010 \text{ mg/l}^{11}$. Het op de vijf velden in deze periode gemeten gehalte zink in het regenwater ligt ruim 3 x hoger dan de bekende gegevens uit het RIVM meetnet.



Figuur 10. Opgelost zink in drainagewater.

De piek bij 11 december bij de Eendracht is een uitschieter, waarschijnlijk door de terugslag van slootwater, zoals hiervoor besproken.

¹¹ A. Stolk, RIVM rapport 723101056 (2001)



Figuur 11. Opgelost zink in het regenwater, dat bij de velden is bemonsterd.

4.3. Discussie veldonderzoek

Het blijkt, dat de concentratie zink in het drainagewater van deze velden, die alle 5 tot 6 jaar oud zijn, lager is dan in het regenwater. Het kunstgrasveld met zijn onderlagen functioneert dus als een adsorbens voor het zink uit het regenwater.

Voor een vergelijking van het gehalte zink in het drainage water met de beleidsnormen voor het gehalte zink in oppervlaktewater nemen we het gemiddelde van het gehalte opgelost zink van alle metingen van drainagewater over alle velden. Het gemiddelde gehalte opgelost zink is $[Zn] = 0,016$ mg/l bij weglating van de uitbijter en gebruik van een correctiefactor van 0,7 op de waarde van de detectiegrens. Het gemiddelde gehalte opgelost zink in het regenwater is $[Zn] = 0,033$ mg/l.

De toetsing van het gehalte opgelost zink in drainagewater vindt plaats aan de $MTR_{toegevoegd}$ van oppervlaktewater. De norm voor $MTR_{toegevoegd}$ van oppervlaktewater is $6,6 \mu\text{g/l}$. Bij een concentratie opgelost zink in drainagewater van $0,016$ mg/l (uit de tabel) berekenen we een extra concentratie zink in oppervlaktewater van $1,6 \mu\text{g/l}$, als we rekening houden met de factor 10 verdunning van het drainagewater in het oppervlaktewater. Het drainagewater voldoet dus aan de norm. Gezien het gemeten gehalte in het regenwater is het bovendien waarschijnlijk, dat deze hoeveelheid in het drainagewater afkomstig is van het regenwater.

Bij Hercules en Omniworld wordt geen zink gemeten in het drainagewater. Dit bevestigt het scenario, dat alle zink de eerste 50 tot 60 jaar in de onderlagen gebonden wordt. De gemeten waarden bij de

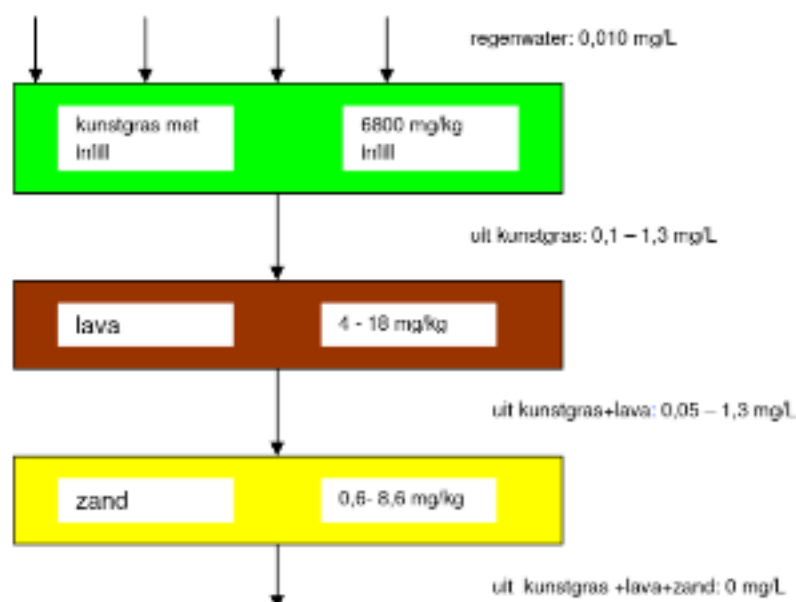
andere velden kunnen een gevolg zijn van een lagere adsorptie van zink aan het zand, bijvoorbeeld door een niet ideale percolatie van het water door de zandlaag.

5. BEOORDELING VAN DE UITLOGING VAN ZINK

5.1. Zink in het kunstgrassysteem na 10 jaar veroudering

De resultaten van de laboratoriumverouderingsproeven kunnen we samenvatten in een schema, waarbij we weergegeven wat de verdeling is van het zink over de verschillende compartimenten. In de berekening is ook rekening gehouden met het opgeloste zink, dat al in het regenwater aanwezig is (33 µg/L volgens de metingen bij de velden (figuur 12)). De uitloging uit het kunstgras met rubber is afkomstig uit figuur 7a en 7b (paragraaf 3.5.1). De uitloging uit de lava en uit het zand zijn afkomstig uit figuur 8a en 8b (paragraaf 3.5.3). Het gehalte zink in het rubbergranulaat is gemeten. Het gehalte zink in de lava kan op elk tijdstip worden berekend uit de cumulatieve emissie uit de lava minus de cumulatieve emissie uit het kunstgras. Het gehalte zink in het zand kan op elk tijdstip worden berekend uit de cumulatieve emissie uit het zand minus de cumulatieve emissie uit de lava.

De totale belasting aan zink na een gebruikperiode van 10 jaar is weergegeven in de onderstaande figuur voor rubber infill van personenautobanden. De waarden worden weergegeven in een bandbreedte welke is gebaseerd op de respectievelijke data uit de lysimeterproef, en de data van de kolomproef.



Figuur 12. Gehalte zink in de verschillende compartimenten van een kunstgrassysteem en in het drainagewater na 10 jaar.

5.2. Gehalte opgelost zink in het drainagewater

Uit figuur 8 en figuur 9 berekenen we de concentraties zink in het percolatiewater voor kunstgrassystemen met rubber van personenautobanden en bedrijfsautobanden:

Opgelost zink in drainagewater = gemiddelde uitlozing ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{jaar}$) / drainagewater ($600 \text{ l}/\text{m}^2/\text{jaar}$)
 We gaan uit van 200 mm verdamping bij een totale regenval van ca. 800 mm regenwater per jaar.

Aan de hand van de lysimeterproef en de kolomproef is het opgelost zink in percolatiewater uit een systeem met rubber infill van personenautobanden af te leiden :

tot 50 jaar	0 mg/l adsorptie in de lava- en zandlaag
50 - 95 jaar	0,05 tot 1,3 mg/l (lysimeter of kolomproef)
> 95 jaar	0,14 tot 1,3 mg/l (lysimeter of kolomproef)

In de praktijk zijn kunstgrasvelden voorzien van een drainagesysteem en is de vergelijking met de grenswaarde van oppervlaktewater het meest relevant. Bij toetsing aan de door het RIVM berekende beleidsnorm voor toegevoegd opgelost zink in water ((MTT opgelost zink = $6,6 \text{ ug}/\text{l}$)¹² houden we rekening met een verdunning van een factor 10 bij verdunning van drainagewater in oppervlaktewater. In risicobeoordelingen wordt vaak gebruik gemaakt van een standaard verdunningsfactor van 10 voor stoffen die geloosd worden op het oppervlaktewater^{13, 14}. Afhankelijk van de omvang en stroomsnelheid van het ontvangend watersysteem kan deze factor ook hoger of lager zijn.

Tabel 3. Berekende concentratielocname van zink in het drainagewater en in het oppervlaktewater bij een bepaalde gebruikstijd van kunstgras ingestrooid met rubbergranulaat van personenautobanden.

periode	opgelost zink in percolatiewater	toegevoegd zink in oppervlaktewater	MTT- oppervlaktewater
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
tot 50 jaar	0	0	0,0066
50 – 95 jaar	0,05 tot 1,3	0,005 tot 0,13	0,0066
> 95 jaar	0,14 tot 1,3	0,014 tot 0,13	0,0066

¹² www.rivm.nl/rvs

¹³ RIVM, VROM, VWS (2002) Uniform System for the Evaluation of substances 4.0 (USES 4.0). National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM), Ministry of Health, Welfare and Sport (VWS), The Netherlands, RIVM report 601450012.

¹⁴ European Chemicals Bureau. (2003) Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/87/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1400/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Part II European Commission.

Na 50 tot 95 jaar wordt de MTT van oppervlaktewater overschreden bij gebruik van rubber granulaat van personenautobanden, afhankelijk van de gehanteerde uitloogmethode (lysimeter of kolomproef).

Als het drainagewater niet naar het oppervlaktewater stroomt, maar voor 100% in het grondwater infiltriert, dan wordt na 50 jaar de MTT (maximaal toelaatbare toevoeging) van grondwater overschreden. De MTT voor grondwater is geen gepubliceerde wettelijke milieukwaliteitsnorm voor opgelost zink in grondwater. De achtergrondconcentratie in ondiep grondwater is 65 µg/l. De immissie norm uit het Besluit Bodemkwaliteit wordt geacht zowel de bodem als het grondwater te beschermen.

5.3. Ophoping van het zink in de onderlagen lava en zand

In de onderstaande tabel staan de berekende gehalten zink in de lagen lava en zand na verschillende tijdsperioden. Ook hier is de laagste waarde afkomstig van de metingen aan de verouderingsproef zelf en is de hoogste gebaseerd op de meting van de kolomproef.

Tabel 4. Berekende concentratietoename van zink in de lava en het zand bij een bepaalde gebruikstijd onder kunstgras ingestrooid met rubbergranulaat van personenautobanden

aantal jaren	lava (mg/kg ds)	zand (mg/kg ds)
1	0,4 - 6	0 - 0,1
10	4,3 - 18	0,6 - 9
20	8,1 - 18	1,1 - 21
30	13 - 18	1,7 - 33

Het gehalte zink in het zand blijft ruim onder de achtergrondwaarde van zink in grond uit het Besluit Bodemkwaliteit ([Zn] = 140 mg/kg ds bij 10% organische stof en 25% lutum). Als het gehalte zink in het zand (natuurlijke achtergrond plus toevoeging) lager blijft dan 140 mg/kg ds, blijft het zand na eventueel verwijderen uit het werk overal toepasbaar.

Wanneer een bouwstof, zoals lava, hergebruikt wordt, moeten de samenstelling en de uitloging voldoen aan de grenswaarden uit het Besluit Bodemkwaliteit. De uitloging wordt dan beoordeeld met de kolomproef. De grenswaarde voor uitloging met de kolomproef is $E_{L510} = 4,5$ mg/kg ds. Een eventuele overschrijding van de uitlooggrenswaarde voor bouwstoffen is niet waarschijnlijk, mede gezien de adsorptieproeven aan de lava.

6. CONCLUSIES

Aan het begin van dit onderzoek waren de volgende onderzoeksvragen geformuleerd

1. Hoe verloopt de emissie van zink uit instrooirubber in de tijd onder invloed van verwerking.
2. Hoe hoog is de immissie ten gevolge van zink uit het systeem? Na welke gebruikperiode is er sprake van een overschrijding van milieunormen, rekening houdend met praktijkomstandigheden? Komt de zink wel in het omringende milieu of blijft ze binnen het systeem (rubber, kunstgras en onderlaag) binnen de gebruikperiode van dit systeem?
3. Is er in het veld sprake van een meetbaar verhoogd gehalte zink in het drainagewater en leidt dit tot een milieurisico?

1. Hoe verloopt de emissie van zink uit het instrooirubber onder invloed van verwerking ?

Op basis van de literatuur (hoofdstuk 2) en de uitloogproeven onder invloed van veroudering (hoofdstuk 3) concluderen we, dat ozon het belangrijkste verouderingsmechanisme is voor instrooirubber. Een verhoogde temperatuur en beregening zijn hierin versterkende factoren voor het proces van veroudering, maar pas na verhoging van de ozonconcentratie in de proef neemt de uitloging van zink uit instrooirubber sterk toe. Dat ozon de bepalende factor voor veroudering is, is in overeenstemming met wat uit de literatuur bekend is over de degradatie van ge vulkaniseerde rubber, zoals blijkt uit hoofdstuk 2.

Op basis van de uitloogproeven gedurende 125 dagen onder invloed van een verhoogde UV belasting, ozonconcentratie, temperatuur en beregening concluderen we dat de emissie van zink uit het instrooirubber na enige tijd constant wordt per tijdseenheid. Indien we dit extrapoleren naar de cumulatieve emissie (de opgeleide hoeveelheid die uitloogt in een periode) over langere tijd dan is er sprake van een lineair verband.

De verhoogde uitloging in verouderde veldmonsters uit het vorige onderzoek worden bevestigd door de uitloging van kunstmatig verouderd rubber in deze studie.

2. Na welke gebruikperiode is er sprake van een overschrijding van milieunormen ?

Bij het beoordelen van de uitloging wordt onderscheid gemaakt in:

- uitloging uit het systeem kunstgras en rubberkorrels
- uitloging uit het systeem kunstgras, rubberkorrels inclusief onderlaag van lavakorrels
- uitloging uit het systeem kunstgras, rubberkorrels, onderlaag lavakorrels en drainagezand

De uitloging wordt beoordeeld ten opzichte van de afgeleide immissiegrenswaarde uit het Besluit Bodemkwaliteit voor de immissie van zink in de bodem ($3400 \text{ mg zink /m}^3$).

Uitloging uit kunstgras en rubberkorrels

De zinkuitloging onder invloed van veroudering, zonder onderlagen van lava en zand, bereikt de immissiegrenswaarde na 6 tot 40 jaar voor instrooirubber van personenautobanden en na 4 tot 20 jaar voor instrooirubber van vrachtwagenbanden. De vervanging van het rubber na een bepaalde tijd blijft voor de beoordeling van de uitloging van zink weinig verschil te maken.

Uitloging uit kunstgras, rubberkorrels inclusief onderlaag van lava

Wanneer de zinkuitloging, onder invloed van veroudering, voor instrooirubber van personenautobanden, inclusief onderlaag van lava wordt beschouwd, wordt de afgeleide immissiegrenswaarde Besluit Bodemkwaliteit na 10 tot 70 jaar overschreden. Voor instrooirubber van vrachtwagenbanden zal deze immissiegrenswaarde na 7 tot 50 jaar zijn bereikt.

Uitloging uit het systeem kunstgras, rubberkorrels, onderlaag lavakorrels en drainagezand

Wanneer de zinkuitloging onder invloed van veroudering voor het hele systeem (kunstgras+infill+lava+zand) wordt beschouwd, wordt de afgeleide immissiegrenswaarde Besluit Bodemkwaliteit na 60 tot meer dan 100 jaar overschreden voor granulaat van personenautobanden. Voor granulaat van bedrijfsautobanden wordt de ondergrens 2 tot 3 jaar eerder bereikt en ligt de bovengrens op circa 100 jaar.

Het zink dat uitloopt uit rubberinfill wordt voor het grootste gedeelte weer geabsorbeerd in de onderlagen van lava en drainagezand. Voor hergebruik van het zand en lava zijn de grenswaarden uit het Besluit Bodemkwaliteit van belang. De resulterende concentratie toename in het lava en het drainage zand blijft ruim onder de achtergrondwaarde van zink in grond uit het Besluit Bodemkwaliteit ($[Zn] = 140 \text{ mg/kg ds}$). Het zand blijft daarmee overal toepasbaar. Voorafgaand aan het elders opnieuw toepassen van het zinkbelaste lava als bouwstof moet in een kolomproef een toetsing van de uitloogwaarde voor bouwstoffen plaatsvinden. Een overschrijding van de (grenswaarde $E_{L510} = 4,5 \text{ mg/kg ds}$) in deze test wordt niet waarschijnlijk geacht.

3. Is er in het veld sprake van een meetbaar verhoogd gehalte zink in het drainagewater en leidt dit tot een milieurisico?

De veldmetingen zijn in overeenstemming met de waarnemingen aan het complete systeem in de laboratoriumopstelling. Het gehalte zink in het drainagewater is bij alle vijf onderzochte velden (5 tot 6 jaar oud) lager dan het gehalte zink in het regenwater dat op het veld valt. Feitelijk is er hier dus sprake van absorptie van zink uit het regenwater en het rubber door de onderlagen. In het veld is dus geen verhoogd gehalte zink in het drainagewater gemeten.

Voor rubber infill van bedrijfsautobanden berekenen we na 50 jaar een overschrijding van de MTT-waarde van oppervlaktewater. Voor rubber infill van personenautobanden vinden we na 95 jaar een overschrijding van de MTT-waarde van oppervlaktewater.

Eindconclusie

Het gemeten zinkgehalte in het drainage water van 5 tot 6 jaar oude velden is lager dan het zinkgehalte in regenwater. De norm voor toegevoegd opgelost zink in oppervlakte water wordt bij de metingen in het veld niet overschreden.

De uitloging van zink uit een kunstgrassysteem dat is ingestrooid met infill van autobanden leidt op lange termijn (60 tot > 100 jaar) tot een overschrijding van de beleidsnorm voor de immissie van zink in de bodem of na 50 tot 95 jaar tot een overschrijding van de MTR voor toegevoegd opgelost zink in het oppervlaktewater.

De uitloging van zink uit het rubberinfill leidt niet tot een significante vervuiling van de beide onderlagen lava en drainagezand.

De uitloging van zink uit het rubbergranulaat, afkomstig van gerecyclede autobanden, leidt voor het aangelegde systeem onder invloed van de veroudering van het rubbergranulaat gedurende de technische levensduur van een kunstgrasveld (circa 10 tot 15 jaar) niet tot een overschrijding van de grenswaarden voor opgelost zink in oppervlaktewater of van de afgeleide grenswaarde uit het Besluit Bodemkwaliteit voor de immissie van zink in de bodem.

7. AANBEVELING VOOR EEN EUROPEES AANVAARD TESTREGIME

Uit het onderzoek kunnen een aantal conclusies worden getrokken ten aanzien van de meest geschikte proeven, waarmee de uitloging uit instrooirubber getoetst kan worden. De resultaten van de drie typen proeven (lysimeter, schudproef en kolomproef) kunnen met elkaar worden vergeleken.

Lysimeteropstelling

In de praktijkproef wordt per cyclus een L/S-verhouding gerealiseerd van 100 l/15 kg. Dus $L/S = 6,6$ l/kg. De uitloging uit instrooirubber per cyclus voor verouderd rubber is dus $(0,1 \text{ mg/l} \cdot L/S) = 0,66$ mg/kg. Er wordt een reeks cycli uitgevoerd. Om het effect van de veroudering goed zichtbaar te maken blijkt een periode van ca. 60 dagen gewenst. De eerste 30 dagen neemt de uitloging toe onder invloed van de ozonconcentratie (en temperatuur). Daarna treedt een steady state in. In 60 dagen wordt een uitloging gerealiseerd van 13,2 mg/kg. Een lysimeterproef in een klimaatkamer met instelling van de parameters ozongehalte, UV-belasting, beregening en temperatuur kan dus plaatsvinden in 60 dagen.

In de gebruikte opstelling is om praktische redenen (gelijkmatige besproeiing) de beregeningsduur beperkt tot 1 uur per keer. De contacttijd met stromend water is relatief kort ten opzichte van de contacttijd met stromend water in de kolomproef en de contacttijd met daadwerkelijk regenval in de praktijk. Echter niet alleen de contacttijd is van belang, maar vooral de tijd, dat het rubber en het kunstgras nat zijn. In de gesloten klimaatkamer blijkt deze veel langer dan de beregeningsduur zelf (> 24 uur).

Door het herhaalde karakter van de beregening in een reeks cycli worden de uitloegbare stoffen, als ze een eerste keer niet afspoelen, in een volgende cyclus meegenomen. De beregeningsduur is daarom in een cyclische proef naar verwachting minder kritisch dan in een eenmalige uitloegproef. In het Franse onderzoek met een buiten-opstelling (in situ meting) wordt met niet-verouderde rubber inlil een vergelijkbare zinkuitloging gemeten als met de lysimeteropstelling in de klimaatkamer in het begin van de proef. Vanwege het zeer lage niveau van de uitloging is dit alleen een globale bevestiging.

Ook het eigen veldonderzoek bevestigt globaal het niveau van de uitloging, zoals dat wordt afgeleid uit de lysimeterproef. Weliswaar vindt er adsorptie plaats aan de zandlaag, waardoor vertraging van de uitspoeling naar drainagewater optreedt, maar aangezien de zandlaag in de praktijk geen ideaal homogeen adsorbens is, zou bij een significant hoger niveau dit al binnen 6 jaar in de metingen zichtbaar zijn.

Uit de vergelijking tussen de schudproef en de kolomproef leiden we af, dat de diffusie in de rubberdeeltjes mogelijk een snelheidsbepalende stap is. Het is daarom van belang om vast te stellen hoe gevoelig het proefresultaat is voor de beregeningsduur en om deze parameter te optimaliseren. In de lysimeteropstelling wordt een temperatuurcyclus gehanteerd, waarbij de temperatuur varieert van -5 tot +40 °C. Dit geeft een versnelling ten opzichte van de processen buiten (gemiddelde jaarstemperatuur van 10 °C). De versnellingsfactor is ongeveer een factor 8. In de berekening van de

versnellingsfactor is dit niet meegenomen. Ook dit zou bij optimalisatie van de lysimeterproef geoptimaliseerd kunnen worden.

Schudproef (NEN-EN 12457)

De schudproef (1-slaps proef 24-uurs, $L/S = 10$) wordt ook uitgevoerd met $L/S = 10$. Voor het begin van de proef is de gemeten uitloging 0,7 mg/kg voor instrooirubber van personenautobanden. Het verouderde materiaal na de proef heeft een uitloging van 15 mg/kg.

Kolomproef (NEN 7300-serie)

De standaard proef voor de beoordeling van de uitloging van bouwstoffen is de kolomproef (NEN 7383 (2-slaps) of NEN 7373 (7-slaps)). De kolomproef duurt ongeveer 20 dagen. Beide proeven gebruiken een water / vaste stof verhouding van $L/S = 10$. Het blijkt, dat met deze kolomproef een hogere uitloging wordt gemeten dan blijkt uit de metingen met een lysimeter opstelling, die de praktijkomstandigheden simuleert. Het blijkt, dat de uitloging uit de kolomproef niet wordt gesimuleerd met een snelheidsconstante van $k = 0,08$, maar met een snelheidsconstante van $k = 0,28$.

De veroudering van het rubber is goed zichtbaar in de resultaten van de kolomproef. Voor het begin van de proef is de gemeten uitloging 6,5 mg/kg voor instrooirubber van personenautobanden. Het verouderde materiaal na de proef heeft een uitloging van 51 mg/kg.

Beoordeling in twee fasen

De beoordeling van de uitloging uit instrooirubber zou kunnen plaatsvinden in twee fasen:

1. uitgebreid onderzoek in de lysimeteropstelling onder verouderingscondities
2. routinematige productiecontrole met de schudproef (1-slaps 24 uur)

Deze werkwijze sluit aan bij de opzet van de uitloogproeven op bouwproducten, die ontwikkeld wordt door CEN in TC 351 in het kader van het incorporeren van milieueisen in de CE-markering. De lysimeterproef onder verouderingscondities wordt dan gebruikt als initial type testing proef, die gebruikt wordt bij het toelaten van een product.

De routinematige proef wordt gebruikt in de productiecontrole door de producent (factory production control).

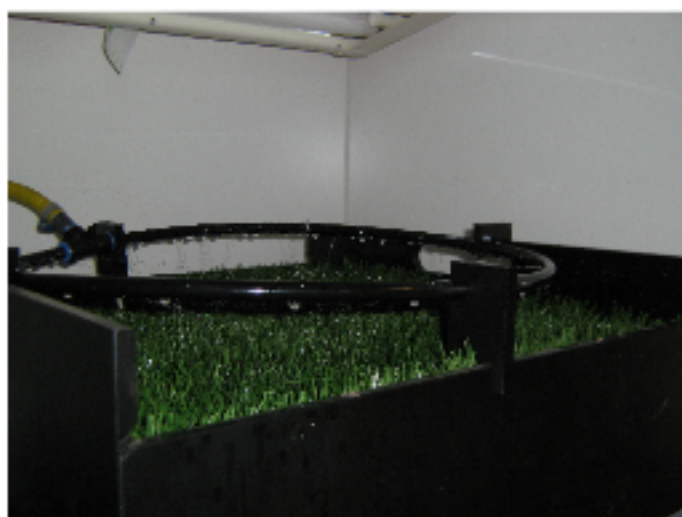


BIJLAGE A BESCHRIJVING WERKWIJZE VEROUDERINGSPROEF

Uitvoering en plaatsing van de lysimeteropstellingen

De lysimeteropstellingen zijn geplaatst in een klimaatkamer. In de klimaatkamer staan 2 UV-opstellingen. Onder de UV-lampen staan proefbakken met een dimensie van 0,5 x 0,5 meter. Deze bakken hebben een hoogte die afhangt van de hoogte van de te testen laag. De onderzijde van de bakken bestaat uit een roestvrij stalen zeef. Hierop wordt het te onderzoeken systeem aangebracht (lava, geotextiel, kunstgras).

Boven het kunstgras is per bak een beregeningssysteem aangebracht. Hieruit komt fijn verdeeld water. De grootte van de druppeltjes moet zodanig zijn, dat het water niet vernevelt, maar fijn verdeeld op het kunstgras terechtkomt. De beregening vindt plaats via kleine sproeigaatjes in een ring boven het proefstuk. Hiermee wordt een gelijkmatige beregening bereikt. Beregening met roterende sproeierjes geeft een te fijne verneveling.



Figuur A1. Beregening met een ring

Om de gewenste homogene beregening te realiseren is een minimale hoeveelheid beregening per tijdseenheid nodig. Bij een te lage beregeningsintensiteit wordt geen homogene beregening over het gehele proefoppervlak gerealiseerd.

Het gebruikte water is demi-water vanwege het gehalte zink in het leidingwater (130 µg/l op het INTRON laboratorium te Sittard)

Onder de proefbakken wordt het gepercoleerde water opgevangen in een polyetheneen bak. Na elke cyclus (3 dagen) wordt de bak geleegd en wordt er een monster water genomen. Het water wordt geconserveerd met salpeterzuur tot pH < 2 conform AP04-E.



Figuur A2. Opstellingen in de klimaatkamer onder UV-lampen

UV-belichting:

De UV-lampen in de opstelling geven op het kunstgras een hoeveelheid UV-licht die overeen komt met 20 tot 25 keer de hoeveelheid UV-licht bij normaal gebruik buiten (beschreven in NEN EN ISO 4892). We rekenen daarom met een factor 22 voor de versnelling van de veroudering. De andere parameters (temperatuurcyclus, beregening) worden daarop aangepast.

Temperatuur:

In de klimaatkamer wordt een temperatuurcyclus gehanteerd, waarbij de temperatuur in een 3-daagse cyclus stapsgewijs varieert van minimaal -5 °C tot maximaal 40 °C. De temperatuurcyclus is afgeleid van de FIFA norm voor het testen van de veroudering van kunstgras. De gehele cyclus is als volgt:

Dag 1:

Van 20°C naar 40°C in 4 uur
40°C voor 20 uur

Dag 2:

40°C voor 20 uur
Van 40°C naar 20°C in 4 uur
60 minuten sproeien: 25 liter

Dag 3:

Van 20°C naar -5°C in 12 uur
Van -5°C naar 20°C in 12 uur

Berekening:

De hoeveelheid berekening in de proef leiden we af van de versnelling die gerealiseerd wordt in de verouderingsproef en die bepaald wordt door de UV-veroudering en door de hoeveelheid regenwater in Nederland per jaar. De hoeveelheid regenwater in Nederland is ca. 800 mm/jaar. Zie Landelijk meetnet regenwater van RIVM (Beek 730 mm/jaar, Gilze-Rijen 860 mm/jaar, De Bilt 770 mm/jaar). De UV-veroudering in de proef is een factor 20 tot 25. De 132 dagen van de proef komt daarom overeen met 8 jaar gebruiksduur. Uitgaande van 800 mm regen per jaar zou dit in de proef dus 6400 mm zijn. De daadwerkelijke berekening was gemiddeld 100 mm/cyclus en dus in totaal 4400 mm. De berekening per cyclus vindt in deze proef in 1 uur plaats.

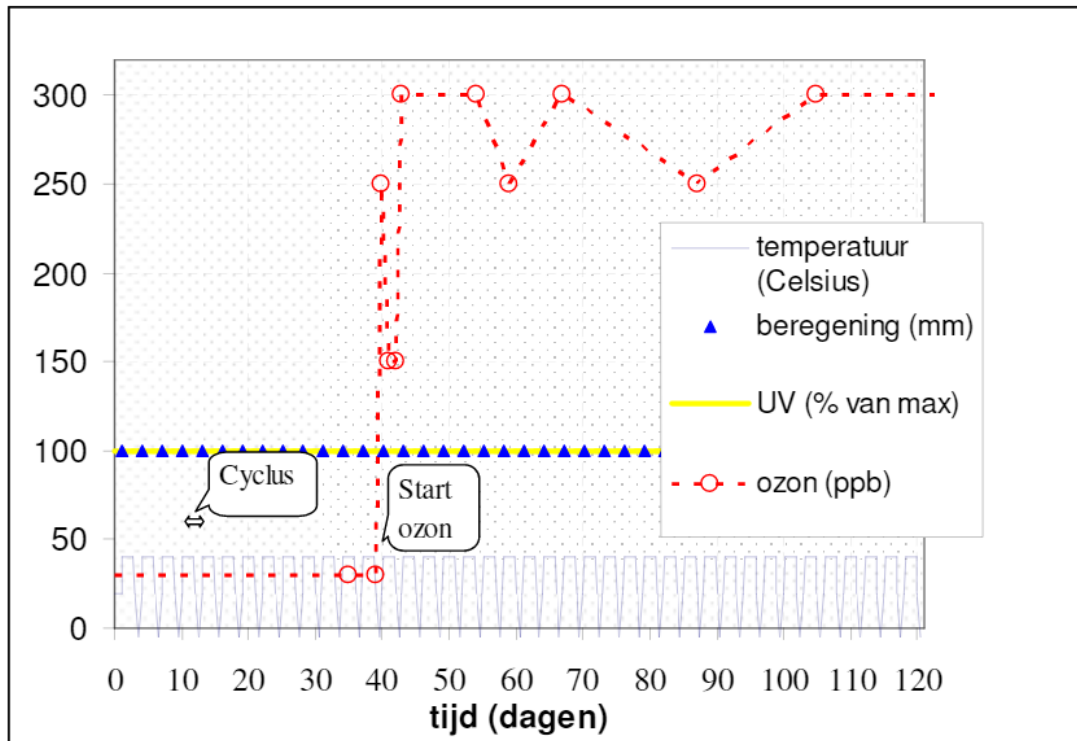
Ozon-gehalte:

De UV-lampen genereren in principe een verhoging van de ozonconcentratie boven het kunstgras in de klimaatkamer. De gemiddelde maximale concentratie per dag in de buitenlucht in Limburg (3 meetstations RIVM) is 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

In genomeneerde UV-verouderingstesten (bijvoorbeeld ISO-EN-NEN 4892) wordt een ozonconcentratie gehanteerd van 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

De ozonconcentratie in de lucht boven het kunstgras wordt gemeten met absorptiebuisjes en een handpomp (Dräger). Aangezien ozon snel wordt afgebroken, moet de concentratie rechtstreeks boven het kunstgras worden bemonsterd. De minimale detectiegrens van deze methode is 0,05 ppm bij 10x aanzuigen en kan worden verlaagd tot 0,005 ppm (= 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) bij 100x aanzuigen.

Het blijkt, dat de ozon concentratie in de klimaatkamer door de UV-lampen niet hoger is dan 30 ppb. Er is daarom een ozongenerator geplaatst. Na toepassing van de ozongenerator is het gehalte ozon in de lucht in de klimaatkamer na 40 dagen op ca. 300 ppb. De ingeregelde parameters van de klimaatkamer (temperatuur, berekening, UV-licht, ozon) staan weergegeven in de onderstaande grafiek.



Op de linkeras staat het gehalte ozon (in ppb), de UV-output (in % van maximum), de temperatuur (in °C), de beregening (in mm per dag).

Het instrooirubber wordt tijdens de duur van de proef om praktische redenen niet beroerd om te voorkomen, dat er instrooirubber direct terechtkomt in het opgevangen percolaatwater.

Opvang van percolaat:

Het percolaat wordt opgevangen in kunststof bakken, en per beregening (cyclus elke 3 dagen) wordt er ter controle een monster genomen, na iedere beregening worden de bakken schoongemaakt. Deze worden onderzocht als daar aanleiding voor is. In ieder geval na de eerste cyclus.

De monsters voor de metingen zijn de monsters na 33 dagen, 66 dagen en 132 dagen. Indien er aanleiding is worden ook tussentijdse monsters geanalyseerd.

De watermonsters worden opgeslagen in 100 ml PE-flesjes, die ook gebruikt worden voor de opslag van eluaten van standaard uitloogonderzoek.

Analyses:

De monsters worden onderzocht op het gehalte opgeloste zink. De analysemethode hiervoor is de geaccrediteerde analyse van zink in eluaten uit AP04-U. De monsters worden geconserveerd met salpeterzuur tot pH < 2. De analyse op zink vindt plaats met ICP-AES (NVN 7322). De data worden gerapporteerd in µg/l.

Veiligheid!

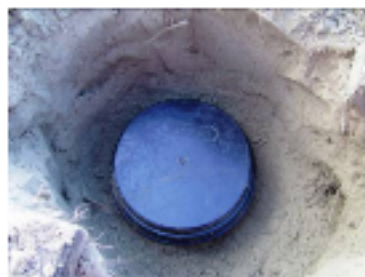
Bij binnentreden in de klimaatkamer moet men er zich ervan gewissen, dat er geen bestraling van de huid kan plaatsvinden door de UV-lampen. Deze UV-lampen hebben een relatief hoge dosis gevaarlijke UV-stralen en de huid mag er niet zonder beschermingsmiddelen aan blootgesteld worden. Bij korte controles en monsterneming van water, waarbij geen handelingen onder de UV-lampen plaatsvinden, kan door afdekken van de huid voldoende bescherming gerealiseerd worden. Bij andere handelingen, waarbij bestraling kan optreden, moeten de lampen uitgezet worden alvorens de ruimte te betreden. Na het verlaten van de klimaatkamer worden de lampen onmiddellijk weer aangezet. Vanwege het relatief hoge gehalte aan ozon in de klimaatkamer mag er niet langer dan 15 minuten in gewerkt worden. Als het nodig is om er langer in te werken, moeten de lampen en de ozongenerator uitgezet worden en moet het ozongehalte gezakt zijn tot 0,12 ppm (=120 ppb), alvorens de werkzaamheden te beginnen.

BIJLAGE B VELDEN

FC-Abcoude



AVV Swift Amsterdam



De Eendracht Amsterdam



Hercules Utrecht



Omniworld Almere



BIJLAGE C KARAKTERISERING MATERIALEN

Tabel C1. Korrelverdeling rubber granulaat

zeefdoorval	Granuband (M2)	Retyre (M3)	personenautoband (M5)	Rumal (M4)
4 mm	0 %	0 %	0 %	0
2 mm	99 %	72 %	89 %	99 %
1 mm	54 %	15 %	39 %	41 %
0,5 mm	7 %	0 %	4 %	6 %
0,25 mm	0 %	0 %	0 %	0 %
0,125 mm	0 %	0 %	0 %	0 %
0,063 mm	0 %	0 %	0,1 %	0 %
stortgewicht ¹	410 kg/m ³	439 kg/m ³	426 kg/m ³	408 kg/m ³

¹: gemiddelde over 3 monsters

Van beide monsters M4 en M5 is een deelmonster verzonden naar SGS-Fresenius (dr. H.T. Grunder) voor de uitvoering van de DIN-proef DIN 18035-7.

Tabel C2. Zink in eluaat DIN-proef op rubber infill

parameter	personenautobanden	bedrijfsautobanden
48 uur zuur eluaat		
zink meting 1	4,91 mg/l	4,08 mg/l
zink meting 2	6,64 mg/l	1,5 mg/l
48 uur waterig eluaat		
zink meting 1	0,043 mg/l	0,014 mg/l
zink meting 2	0,056 mg/l	0,012 mg/l
zink meting 3	0,048 mg/l	0,011 mg/l
DOC	17,32 mg/l	13,71 mg/l

Tabel C3: Karakterisering kolomproef NEN 7373 op rubber infill (personenautobanden)

fractie	L/S	pH	Ec	zink in eluaat	zink cumulatief
			(µS/cm)	(mg/l)	(mg/kg)
1	0,1	8,10	270	1,2	0,12
2	0,2	7,95	275	1,6	0,28
3	0,5	7,60	240	1,7	0,79
4	1	7,78	225	1,7	1,64
5	2	7,37	175	1,4	3,04
6	5	7,36	120	0,79	5,41
7	10	7,35	67	0,23	6,56

Tabel C4. Uitloging (schudproef EN 12457-2) van zink uit rubber infill van personenautobanden bij verschillende pH.

test	meetresultaat
gehalte zink	6900 mg/kg
CEN test pH = 5	1,0 mg/kg (pH = 6,28)
CEN-test pH = 6	0,96 mg/kg (pH = 7,26)
CEN-test pH = 7	0,70 mg/kg (pH = 7,87)
CEN test pH = 8,5	0,48 mg/kg (pH = 9,15)
CEN-test pH = 9	0,53 mg/kg (pH = 9,51)
CEN test pH = 9,5	0,40 mg/kg (pH = 9,80)

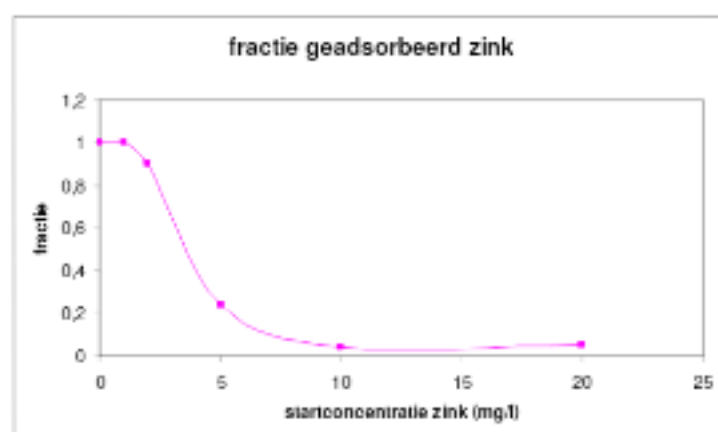
Tabel C5. Korrelverdeling lava en instrooizand

zeefdoorval	lava	instrooizand
16 mm	100 %	
14 mm	100 %	
12,5 mm	100 %	
11,2 mm	100 %	
10 mm	100 %	
8 mm	96 %	
6,3 mm	87 %	100 %
5,6 mm	82 %	100 %
5,0 mm	77 %	100 %
4,0 mm	67 %	100 %
2,0 mm	35 %	100 %
1,0 mm	26 %	100 %
0,5 mm	20 %	5 %
0,25 mm	14 %	0 %
0,125 mm	9 %	0 %
0,063 mm	5,2 %	0%
stortgewicht ¹	1254 kg/m ³	1495 kg/m ³

1: gemiddelde over 3 monsters

Tabel C6. Analyseresultaten adsorptieproeven zink aan lava

startconcentratie zink in eluaat (mg/l)	eindconcentratie zink in eluaat (mg/l)	pH	Ec (μ S/cm)
0	0,02	9,00	51
1	< 0,02	7,88	98
2	0,2	7,59	155
5	3,8	6,5	295
10	9,6	4,35	585
20	19	4,07	1107
20	18	4,33	1075

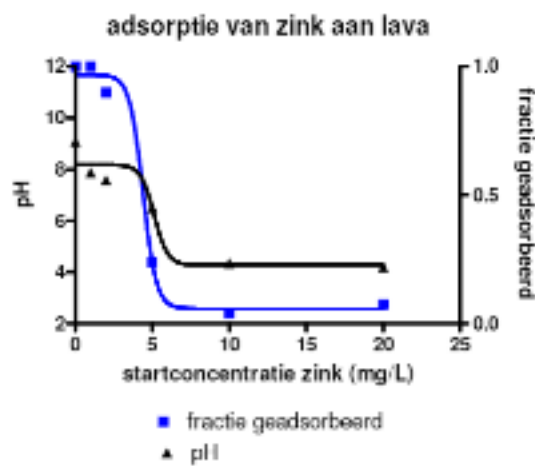


Figuur C1. Fractie geadsorbeerd zink aan de lava

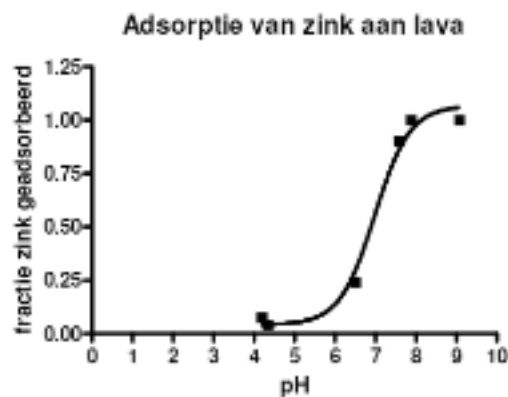
De adsorptieproef is lastig te interpreteren, omdat in de proef de pH als gevolg van de concentratie zinkchloride onbedoeld is veranderd. Het blijkt dat bij hogere zink concentraties de pH daalt. Aangezien de adsorptie en de oplosbaarheid van zink bijzonder afhankelijk zijn van de pH is het lastig om de adsorptiecoëfficiënt of de adsorptiecapaciteit te bepalen.

Als we er van uit gaan dat de adsorptiecoëfficiënt bij pH 7 het meest representatief is voor praktijkomstandigheden dan kan een adsorptiecoëfficiënt van 10 worden afgeleid. Figuur C3 laat zien dat juist in het pH gebied rond de 7 de adsorptie heel sterk kan afnemen of toenemen. Het kennen van de pH onder praktijkomstandigheden is dus erg belangrijk. De proef laat zien dat het lava van zichzelf een hoge pH heeft, maar geen bufferende werking. Uit uitloogonderzoek aan lava blijkt de pH in de kolomproef $pH > 9^{15}$. Na enkele jaren van natuurlijke regenval zal de hoge pH van lava waarschijnlijk geneutraliseerd zijn.

¹⁵ Uitloogonderzoek aan lava, niet gepubliceerde metingen, INTRON (2004)



Figuur C2 Verloop van de pH en de fractie zink die adsorbeert aan lava, bij verschillende startconcentraties van zink



Figuur C3 Relatie tussen pH en fractie zink dat adsorbeert aan lava (afgeleid van figuurC2)

