

# MELAMINE EN CYANUURZUUR

Potentiele bedrijfsoplossingen in Nederland

Ministerie IenW

10 JANUARI 2019

## Contactpersoon

**CARLO VAN DEN BERG**  
|

T +31651525154  
E [carlo.vandenberg@arcadis.com](mailto:carlo.vandenberg@arcadis.com)

Arcadis Nederland B.V.  
Postbus 1018  
5200 BA 's-  
Hertogenbosch  
Nederland

---

# INHOUDSOPGAVE

<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>5</b>
1.1	Aanleiding	5
1.2	Melamine en Cyanuurzuur	5
1.3	Onderzoeksvraag van het Ministerie van IenW	5
1.4	Onderzoeksopzet Arcadis	6
1.5	Leeswijzer	6
<b>2</b>	<b>MELAMINEPRODUCTIE IN NEDERLAND</b>	<b>7</b>
2.1	Voormalig DSM, thans OCI Nitrogen	7
2.1.1	Het chemische proces	7
2.2	Andere Nederlandse initiatieven	9
	Norsk Hydro	9
	Micro Chemie	9
2.3	Productie van melamine wereldwijd	10
<b>3</b>	<b>TOEPASSINGEN VAN MELAMINE</b>	<b>12</b>
3.1	Melamineharsen	13
3.1.1	Melamine-formaldehyde	13
3.1.1.1	Melamine ureum formaldehyde	14
3.2	Diversiteit aan melamineharsen	14
3.3	Melamine is overal	18
3.4	Productielocaties melamineharsen (in Nederland)	20
3.4.1	ChemCom te Farmsum (Delfzijl)	20
3.4.2	Overige producenten (in Nederland)	21
3.4.2.1	Voorlopige conclusie	21
<b>4</b>	<b>MELAMINEHOUDENDE PRODUCTEN</b>	<b>22</b>
4.1	Houtplaat- en laminaatindustrie	22
4.1.1	Triplex-, multiplex- en meubelplaten	22
4.1.2	Spaanplaat, MDF en HDF	22
4.1.3	HPL	23
4.1.3.1	Trespa Weert	23

4.1.4	Laminaatvloeren	24
4.2	Afvalwater houtplaatindustrie	25
4.3	Kunststofproducten	25
4.4	Coatings	26
4.5	Papier, Textiel en Leder	27
4.5.1	Emissie via afvalwater	28
4.6	Rubber- en autobandenindustrie	29
4.7	Melamineschuim	29
4.7.1	Basotect®	29
4.8	Beton	30
4.9	Gewasbescherming	31
4.10	Kunstmest	32
4.10.1	Cyanamide (kalkstikstof)	33
<b>5</b>	<b>UITGANGSLIJST BEDRIJFSLOZINGEN MELAMINE</b>	<b>34</b>
5.1	Emissieregistratie	34
5.2	Landsdekkend Beeld 2005	34
5.3	Samenstelling uitgangslijst melamine	35
<b>6</b>	<b>CYANUURZUUR</b>	<b>37</b>
6.1	Belangrijkste toepassing	37
6.1.1	Gechloreerde derivaten	38
6.2	Productielocaties in Nederland	40
6.3	Uitgangslijst Cyanuurzuur	42
<b>7</b>	<b>CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN</b>	<b>44</b>
7.1	Melamine	44
7.1.1	Melaminederivaten	44
7.1.2	Diffuse emissie melamine	45
7.1.3	Representativiteit uitgangslijst melaminepuntbronnen	45
7.2	Cyanuurzuur	46
7.3	Aanbevelingen	46
	<b>COLOFON</b>	<b>49</b>

## 1 INLEIDING

### 1.1 Aanleiding

Met grote regelmaat worden melamine en cyaanuurzuur gevonden in oppervlaktewater, in een mate die aanleiding is tot overschrijdingen van de huidige ontheffingswaarde voor drinkwaterbedrijven en problematisch is voor de productie van drinkwater uit oppervlaktewater. Deze drinkwaterproblematiek haalde in 2016 het landelijk nieuws vanwege het verlenen van een ontheffing door de minister van Infrastructuur en Milieu, voor de inname van Maaswater met een verhoogd gehalte melamine op de locaties Roosteren en Heel, ten behoeve van de bereiding van drinkwater door Waterleiding Maatschappij Limburg.

### 1.2 Melamine en Cyanuurzuur

In het najaar van 2008 werden in China, ten gevolge van een frauduleuze verontreiniging van melk en melkpoeder met melamine, meer dan 51.900 zuigelingen en jonge kinderen in het ziekenhuis opgenomen en overleden ten minste zes baby's. Een nasleep van deze affaire is zelfs nu nog veelvuldig in het nieuws in Nederland: namelijk het hamsteren (of stelen) van Nederlandse babymelkpoeders, met lege schappen, rantsoenering en beveiligingsmaatregelen van het 'witte goud' als gevolg.

Minder bekend bij het Nederlandse publiek is de '*Melamine Pet Food Recall of 2007*' in de Verenigde Staten. In maart 2007 constateert de *Food and Drug Administration (FDA)* melamine-verontreinigingen in plantaardige eiwitten die vanuit China naar de Verenigde Staten zijn ingevoerd als ingrediënten voor huisdierenvoeding. Het leidt tot één van de grootste terugroepacties ooit en een groot aantal dode katten en honden (mogelijks zelfs tot 39.000<sup>1</sup>).

Zowel de huisdieren in de Verenigde Staten als de zuigelingen in China kwamen te overlijden door nierfalen. Melamine dat – voor zover nu bekend – niet carcinogeen, genotoxisch of teratogeen is, blijkt bij langdurige (hoge) blootstelling de vorming van nierstenen - met kans op nierfalen - te veroorzaken. Toch was dit niet wat er speelde in 2007 en 2008. Want terwijl melamine en cyaanuurzuur afzonderlijk normaliter geen nierdefecten veroorzaken, resulteert een gecombineerde toediening (combinatietoxicologie) wel in de vorming van kristallen en laesies in het nierweefsel en klinische tekenen van (acute) nierschade.

Voor meer achtergrondinformatie over de toxische eigenschappen van melamine en cyaanuurzuur, afzonderlijk en gecombineerd, wordt verwezen naar het zeer goed leesbare advies van het Wetenschappelijk comité van het Belgische *Federaal Agentschap voor de veiligheid van de voedselketen (FAVV)*: Melamine in melk voor (opvolg)zuigelingenvoeding (Advies 06-2009 / dossier Sci Com 2008/25).

De WHO Background Paper on melamine alone and in Combination with Related Compounds (December 2008) is eveneens een goede (Engelstalige) informatiebron.

### 1.3 Onderzoeksvraag van het Ministerie van IenW

Het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW) heeft Arcadis gevraagd inzicht te verschaffen in mogelijke bedrijfsmatige lozingen van melamine en cyaanuurzuur direct in oppervlaktewater, of indirect via een RWZI. De afdeling Verkeer en Leefomgeving (WVL) van Rijkswaterstaat (RWS) heeft reeds een quick scan naar mogelijke bronnen uitgevoerd, maar deze lijst is niet limitatief. Nader onderzoek naar de volledigheid en de waarschijnlijk meest relevante bronnen binnen deze lijst is nodig.

---

<sup>1</sup> Karyn Bischoff, Melamine and Cyanuric Acid. In: Veterinary Toxicology (Third Edition), 2018.

## 1.4 Onderzoekopzet Arcadis

1. Via een uitgebreide literatuurstudie wordt de Quick Scan van WVl aangevuld en uitgebreid.
2. De Quick Scan verschaft inzicht in welke bedrijfssectoren én producten melamine en/of cyanuurzuur worden toegepast.
3. De volgende stap is het 'vertalen' van deze toepassingen naar een generiek kader, zodat een systematische inventarisatie van bedrijfssopties mogelijk is. Het te gebruiken generieke kader betreft de Standaard Bedrijfsindeling (SBI). SBI-codes zijn een hiërarchische indeling van economische activiteiten die het CBS onder meer gebruikt om bedrijfseenheden.
4. Informatie over (potentiele) relevante bedrijfslocaties wordt opgenomen in een MS Access database. Op deze manier ontstaat een 'uitgangslijst' van potentiele emissiebronnen.
5. De uitgangslijst kan eventueel aanvullend worden uitgebreid met behulp van een selectie (op basis van relevante SBI-codes) uit het handelsregister van Kamer van Koophandel. Daarmee ontstaat dan een *potentiele werkvoorraad* aan industriële emissiebronnen van melamine en/of cyanuurzuur.

Het onderzoek is begeleid door IenW en RWS (WVl).

## 1.5 Leeswijzer

Het rapport kent de volgende hoofdstukkenindeling:

2. Productie van melamine
3. Melaminederivaten
4. Melaminehoudende producten
5. Uitgangslijst potentiele bedrijfslozingen melamine
6. Cyanuurzuur
7. Conclusie en aanbevelingen

De uitgangslijst die in Hoofdstuk 5 wordt besproken, betreft een MS-Access bestand dat separaat is aangeleverd.

Voor lezers die zijn geïnteresseerd in meer chemisch technische (achtergrond) informatie, is een bijvoegsel samengesteld met diverse wetenschappelijke studies en verslagen. Dit bijvoegsel is, als PDF, eveneens separaat aangeleverd.

Bijlage A bevat een interessant en belangwekkend voedselonderzoek van de *Chemisches- und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA)* uit Stuttgart.

## 2 MELAMINEPRODUCTIE IN NEDERLAND

### 2.1 Voormalig DSM, thans OCI Nitrogen

Het is 1959. De Staatsmijnen (DSM) willen melamine gaan produceren. DSM beschikt in ruime mate over ureum en het is aantrekkelijk om melamine op basis van deze grondstof, met een nieuwe technologie, te gaan produceren. In 1963 wordt aangevangen met de bouw van een melaminefabriek, vlakbij de bestaande ureumfabriek. Vier jaar later gaat deze Melaf-1 in bedrijf met een capaciteit van 10.000 ton per jaar. Meteen wordt er besloten tot de bouw van een Melaf-2 waardoor de capaciteit groeit naar 39.000 ton en de productiecapaciteit van de ureumfabriek wordt eveneens vergroot. In de jaren zeventig stijgt de vraag naar melamine door de toenemende vraag naar waterbestendige houten plaatmaterialen en spaanplaten met een melamine-oppervlak. In 1978 krijgt de Melaf-2 een nieuwe reactor en wordt de Melaf-1 gesloten. De productiecapaciteit stijgt naar 60.000 ton per jaar.

Begin 1991 wordt de nieuwe fabriek Melaf-3 pal naast de Melaf-2 in gebruik genomen. Met deze nieuwe installatie wil DSM zijn positie als grootste producent ter wereld en als marktleider in Europa versterken. Met de Melaf-3 komt de productiecapaciteit op 115.000 ton, ofwel bijna een derde van de totale wereldproductie.

De vraag blijft echter achter bij de verwachtingen en de prijzen staan begin jaren negentig onder druk. Door het wegvallen van het IJzeren Gordijn verandert Oost-Europa van importeur naar exporteur. In Azië ontwikkelt de markt zich ook ongunstig voor DSM. De houtverwerkende industrie, waarin veel melamine wordt verwerkt, verplaatst zich naar houtproducerende landen als Indonesië, Maleisië, Filipijnen en Thailand, waardoor ook de melamineproductie in Azië toeneemt. De Melaf-3 wordt in mei 1994 dan ook al ontmanteld, naar Indonesië verscheept en daar weer opgebouwd.

Ondertussen wordt er ook gewerkt aan een nieuwe, efficiëntere technologie: *Shortened Liquid Phase (SLP)*, waarbij melamine onder hoge druk (25% efficiënter) wordt geproduceerd. Eind 2002 wordt op basis van deze nieuwe technologie de Melaf-4 fabriek gebouwd.

In 2010 worden DSM Melamine en DSM Agro overgenomen en gaan voortaan verder onder de naam OCI Nitrogen. Op haar website vermeldt OCI jaarlijks ongeveer 150.000 ton melamine in Geleen te produceren.

**Overige bronnen:** [www.ocinitrogen.com](http://www.ocinitrogen.com); [Limburgs Dagblad](#), 16 maart 1989; Pieke Hooghoff, [Plastics in het huishouden](#) (Amsterdam 2001).

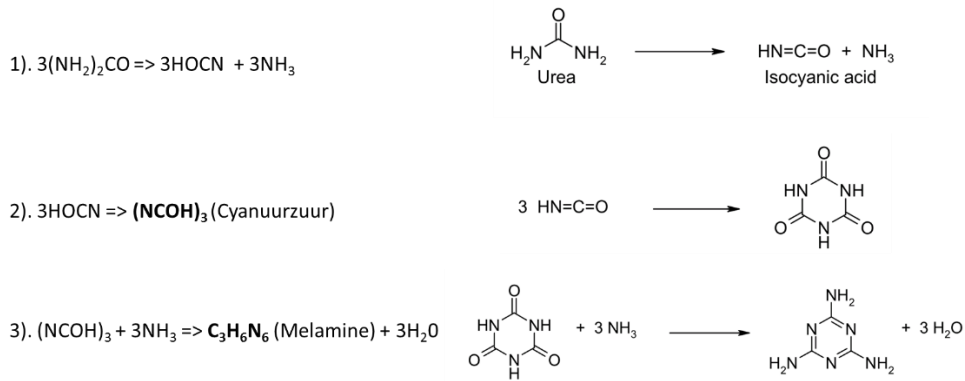
#### 2.1.1 Het chemische proces<sup>2</sup>

Zowel in het oude productieproces als bij de SLP-techniek wordt melamine uit ureum gevormd, met ammoniak en koolstofdioxide als bijproducten. Deze bijproducten zijn weer toepasbaar binnen de ureumfabriek. Onder hoge druk (> 7 Mpa) en een temperatuur boven de 370°C wordt cyaanzuur gevormd, dat via exotherme reactie tot cyanuurzuur leidt. Het cyanuurzuur condenseert met ammoniak tot melamine en water. Tenslotte koelt het vloeibare melamine tot het beoogde eindproduct: een wit kristallijn poeder.

---

<sup>2</sup> Overgenomen uit: Gary R. Maxwell, [Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes](#) (New York, e.a. 2004, blz. 299 e.v.).

Afbeelding 1. Chemische reacties voor de bereiding van melamine.



Afbeelding 2. DSM: productieschema melamine (lage druk).

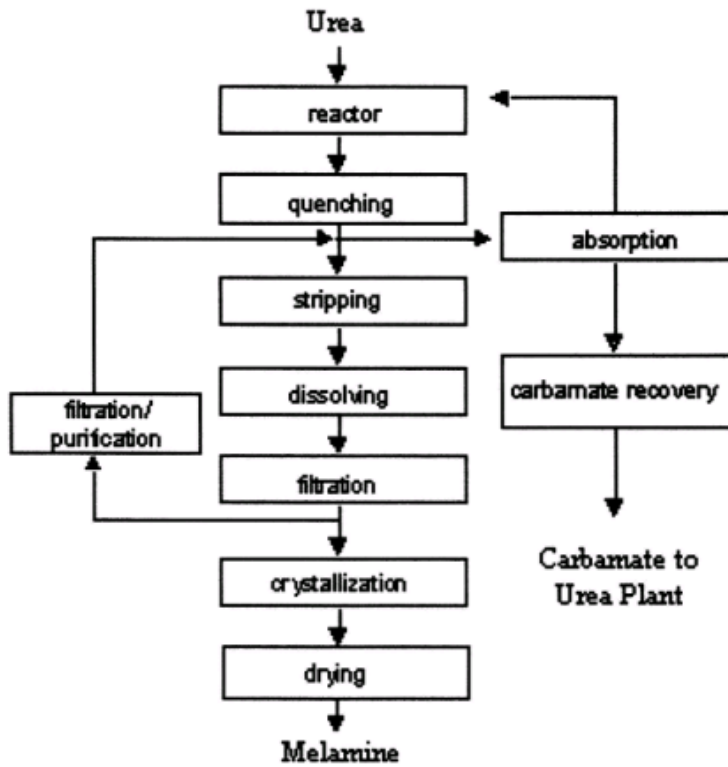


Figure 13.3. DSM Low-Pressure Melamine Process  
(Reproduced by permission of DSM)



Afbeelding 3. DSM: productieschema melamine (hoge druk)..

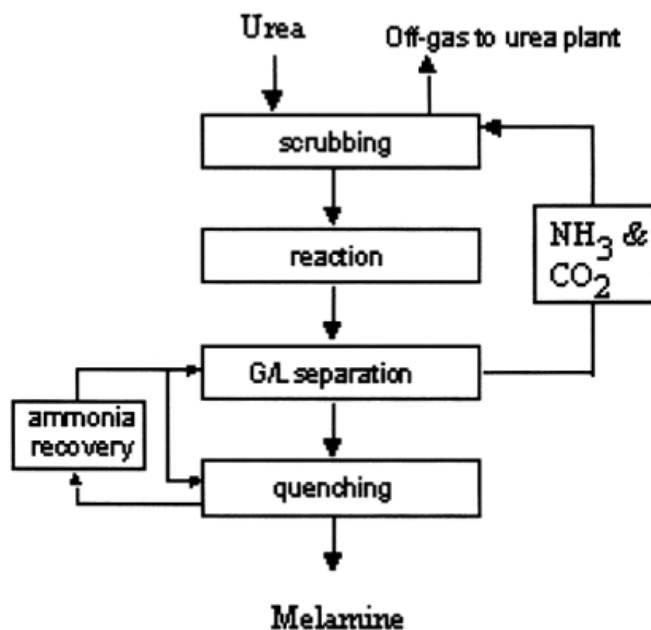


Figure 13.1. DSM High-Pressure Melamine Process  
(Reproduced by permission of DSM)

## Overige bronnen:

- Dmitry Yu. Murzin, Chemical Reaction Technology, 2015 (Berlijn/Boston), blz. 52.
- WHO, Background Paper on the Chemistry of Melamine Alone and in Combination with Related Compounds, (Genève 2009), blz.4.

## 2.2 Andere Nederlandse initiatieven

### Norsk Hydro

In De Volkskrant van 31 juli 1992 worden de halfjaarcijfers van DSM toegelicht. In het artikel staat dat DSM heeft besloten om de prijs van melamine met 20% te verlagen. Directe aanleiding is de bouw van een nieuwe melaminefabriek door Norsk Hydro te Sluiskil, het huidige Yara Sluiskil.

Behalve het bericht in De Volkskrant is er geen informatie gevonden die de productie van melamine in Sluiskil bevestigt. Aangezien DSM twee jaar later de Melaf-3 ontmantelt vanwege overcapaciteit, is het zeer onwaarschijnlijk dat in die periode nog een melaminefabriek is opgestart. Het huidige Yara Sluiskil produceert in elk geval geen melamine.

### Micro Chemie

Op 10 november 2004 meldt RTV Rijnmond het volgende: “Op het voormalige terrein van Kemira Agro in de Rotterdamse Europoort komt een melaminefabriek van Micro Chemie. Kemira Agro stopte twee jaar geleden met de productie van kunstmest. Micro Chemie heeft het fabrieksterrein overgenomen en maakt deze nu gereed voor de productie van melamine”.

Uit het Voorlopig Veiligheidsrapport Euro Tank Terminal B.V. (Royal Haskoning, 19 augustus 2009. Referentie. 9T5781.01/R0020 rev3/Nijm) blijkt echter dat het voornemen van melamineproductie niet is uitgevoerd.

## 2.3 Productie van melamine wereldwijd

Tabel 1 geeft een overzicht van de wereldwijde melamineproductie in 2004. Hieruit blijkt dat DSM (thans OCI Nitrogen) verreweg de grootste melamineproducent ter wereld is.

Tabel 1. Wereldwijde melamineproductie in 2004, exclusief fabrieken met een capaciteit van minder dan 10.000 ton. **Naamgeving van de fabrieken heeft betrekking op de situatie in 2004.** Bron: ICIS 2004.

Company	Locatie	x1000 ton/jaar
AMI Agrolinz Melamine International	Linz, Austria	80
AMI Agrolinz Melamine International	Lutherstadt Wittenberg, Germany	80
Cytec Industries	Fortier, Louisiana, US	80
Azomures	Tirgu, Romania	18
BASF	Ludwigshafen, Germany	65
Chang Chun Petrochemical	Miao-Li, Taiwan	20
<b>DSM Melamine Europe (thans OCI Nitrogen)</b>	<b>Geleen, Netherlands</b>	<b>160</b>
DSM Kaltim Melamine	Bontang, Indonesia	60
Gujarat State Fertilizers & Chemicals	Baroda, India	15
Hefei Chemical Fertilizers Plant	Hefei, China	10
Henan Junma Chemical Industry Group	Zhumadian, China	30
Henan Yuhua Specialty Chemicals	Puyang, China	55
Henan Zhongyuan Dahua Group	Puyang, China	60
Jianfeng Chemicals	Fuling, China	30
Khorasan Petrochemical	Bojnurd, Iran	20
Mitsui Chemicals	Takaishi, Japan	42
Nissan Chemical Industries	Fuchu, Japan	50
Puyang San'an Chemical	Puyang, China	23
Samsung Fine Chemicals	Ulsan, South Korea	35
Shanxi Fenghe Melamine	Yuncheng, China	52
Sichuan Chemical Works	Chengdu, China	90
Sichuan Jinhua Chemical	Luzhou, China	30
Sichuan Meifeng -Chemical	Deyang, China	17
Sinochem Pingyuan Chemical	Dezhou, China	30
Sri Melamin Rejeki	Palembang, Indonesia	21
Taian Hualu Melamine	Ciyao, China	42

Taiwan Fertilizer	Hsinchu, Taiwan	10
Tianjin Kaiwei Chemical	Tianjin, China	30
Urumqi Petrochemical	Urumqi, China	42
Zakłady Azotowe Pulawy	Pulawy, Poland	96

Melamine is verkrijgbaar in 25 kg zakken, big bags (1.500 kg) en in bulk (silo, trein- of vrachtwagencontainers). Het Chemical Economics Handbook, Melamine (SRI International, editie 1999) stelt dat: “*Melamine process technologies can be licensed from DSM, BASF, Agrolinz, Allied-Eurotecnica, Nissan, Montedison and Melamine Chemicals.*”

Een zeer groot aandeel van het in Nederland geproduceerde melamine vond (vindt?) haar weg naar Frankfurt. Het Jubileumboek 100 jaar DSM: van bulkchemie naar 'life sciences', vermeldt: “*Op 27 maart 2001 leverde DSM haar 3000 miljoenste kilo aan zijn grootste klant Solutia.*” (Arcadis: voorheen Castella, daarna Solutia, vervolgens Hoechst en thans INEOS).

Uitgaande van een jaarproductie van 160.000 ton bij DSM (hoewel in de beginperiode dus minder wordt geproduceerd) zijn dus minimaal 20 jaarproducties (en minstens 75% van de totale productie tot en met 2001) in Frankfurt beland. Hier wordt de melamine verwerkt tot melamineharsen bestemd voor de coatings-, papier-, textiel-, banden- en rubber- en houtveredelingsindustrie.

Het veiligheidblad informatie van OCI noemt het volgende aanbevolen gebruik voor melamine: “*Industriële toepassingen in hoogwaardige producten zoals panelen van hout, laminaat, coating, gietpoeders, betonweekmakers en vlamvertragers.*”

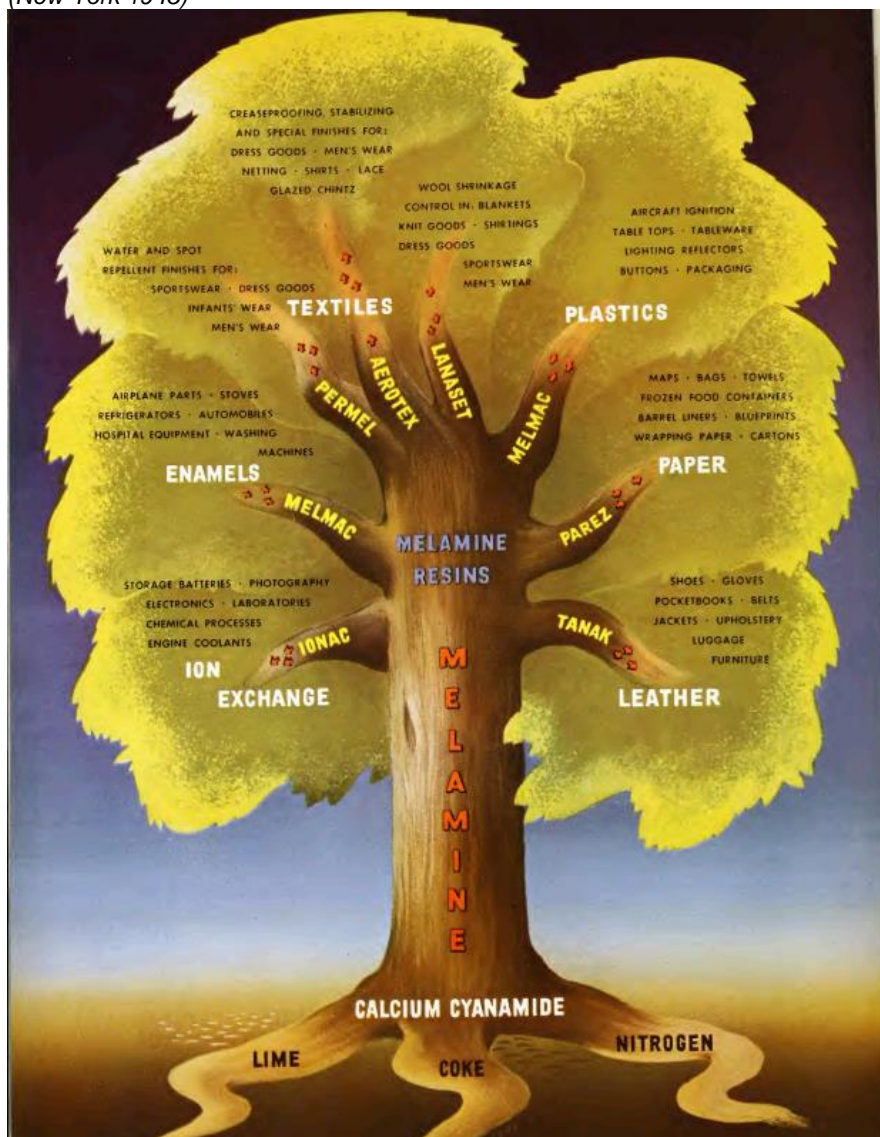
### 3 TOEPASSINGEN VAN MELAMINE

“Melamine..... a miracle maker”. Zo luidt de titel van een publicatie (1945) van *American Cyanamid Company*. Uit dit boekje wordt al snel duidelijk dat de Tweede Wereldoorlog kan worden beschouwd als aanjager en proeftuin van toepassingen van melamine. Twee voorbeelden:

- Melmac®-melaminekunststof in gevechtsvliegtuigen blijkt het optimale materiaal voor stabiliteit en hittebestendigheid. “Voor het eerst bleven ontstekingsystemen optimaal presteren in ijle lucht, woestijnwarmte en arctische kou”.
- Parez 607® melaminehars zorgt voor ‘nat-sterkte’ van kaarten voor de strijdkrachten. “Praktisch ‘onverwoestbaar’: veilig in je zakken terwijl je aan land waadt vanaf een landingsboot en ze kunnen worden gebruikt in de regen zonder angst voor schade.”

De bewezen kwaliteiten van melaminetoepassingen zorgen er voor dat na de oorlog al snel (grootschalige) toepassingen in consumentenproducten plaatsvinden. Afbeelding 4 geeft een overzicht van de producten en toepassingen van de American Cyanamid Company in 1945 (Notabene: de melamine wordt dan nog niet geproduceerd met behulp van Ureum).

Afbeelding 4. Melamine-toepassingen (1945) volgens American Cyanamid Company in : *Melamine... a miracle maker* (New York 1945)



Het stijlfiguur van de ‘melamineboom’ van American Cyanamid Company verbeeldt mooi dat toepassingen van melamine voortkomen uit het ‘levenssap’: **melamineharsen**.

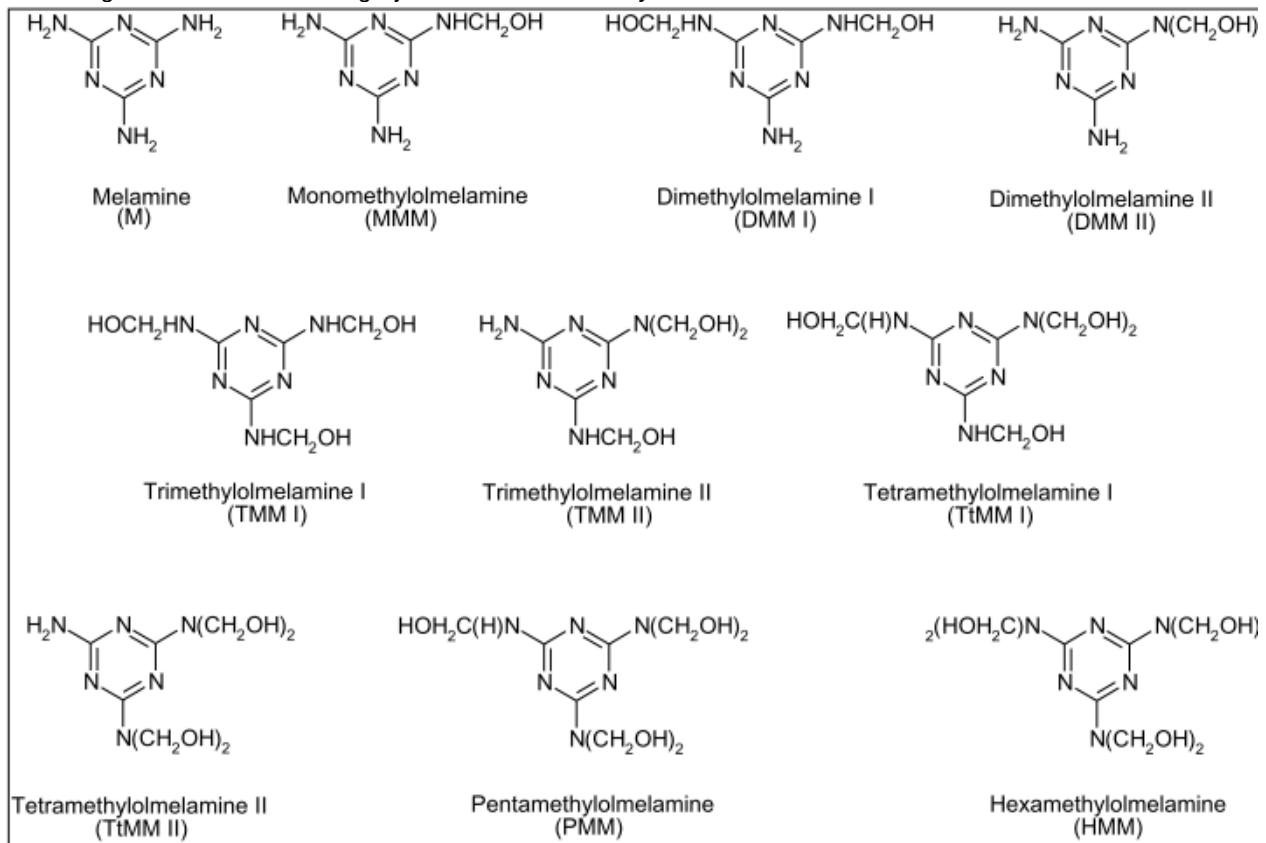
## 3.1 Melamineharsen

### 3.1.1 Melamine-formaldehyde

Van alle toepassingen van melamine wordt voor het overgrote deel gebruik gemaakt van (de bereidingsfase van) melamine-formaldehyde-hars. Melamine-formaldehyde-hars wordt gevormd door een reactie van melamine en formaldehyde. Naast 'melamine-formaldehyde-hars' wordt deze stof ook wel melamine-formaldehyde (MF), melaminehars of soms zelfs kortweg melamine genoemd. Dit kan tot de nodige verwarring leiden omdat deze hars dus niet uitsluitend uit melamine bestaat.

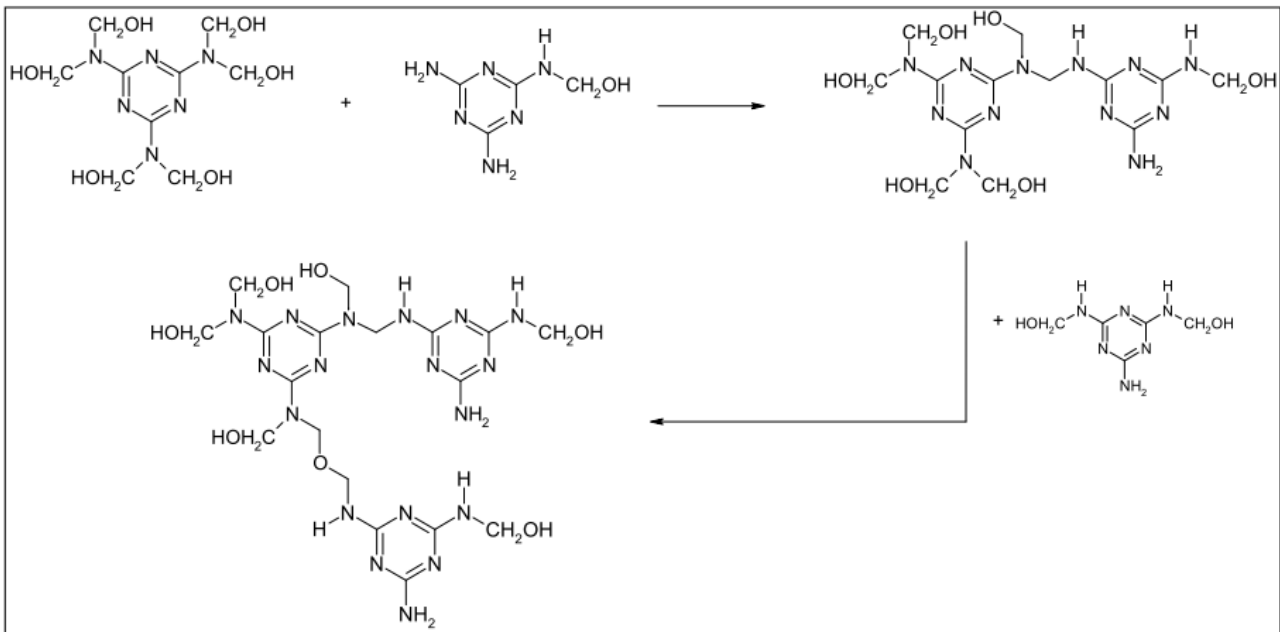
De productie van melamineharsen is een tweestapsreactie. In het eerste deel van de reactie wordt melamine gemethyleerd door een molaire overmaat aan formaldehyde (1 : 3), een pH van rond de 9 en een temperatuur van onder de 75°C. Tijdens de methylering kunnen verschillende methylol-melamines ontstaan. De verhouding tussen deze verschillende methylol-melamines kan worden beïnvloed via de molaire verhouding van melamine tot formaldehyde, de temperatuur en de pH-waarde. Afbeelding 5 geeft een overzicht van de mogelijke diversiteit van methylol-melamines.

Afbeelding 5. Melamine en de mogelijke varianten aan methylol-melamines



Direct na en zelfs tijdens de methylering vindt de condensatiereactie plaats. Methylolgroepen kunnen met zichzelf of met aminostructuren reageren, waardoor 'hogere' moleculaire structuren worden gevormd (zie Afbeelding 6).

Afbeelding 6. Voorbeeld van een condensatiereactie.



De condensatie wordt gereguleerd door meting van viscositeit en / of oplosbaarheid in water. Aan het einde van de reactie kunnen speciale additieven worden toegevoegd ter modificatie van de MF-hars. Gangbare additieven zijn acetoguanamine,  $\epsilon$ -caprolactam en *p*-tolueen-sulfonamide. Deze additieven bewerkstelligen een verminderde *crosslinking*-dichtheid in de uitgeharde hars, als gevolg van het lager aantal amidie- of amine-groepen in de moleculen, waardoor alleen lineaire segmenten mogelijk zijn. Hierdoor neemt de stijfheid en broosheid van de hars af.

### 3.1.1.1 Melamine ureum formaldehyde

MF-hars is vergelijkbaar met urea-formaldehyde (UF), maar heeft op veel vlakken een hogere kwaliteit. Daarentegen is UF goedkoper. MF en UF kunnen gemengd worden waardoor melamine-urea-formaldehyde (MUF) ontstaat. Het voordeel van de combinatie van MF met UF is dat de productie relatief goedkoop is in vergelijking met MF, maar dat producten met MUF in vergelijking met producten met UF kwalitatief beter zijn en er minder formaldehyde emissie plaatsvindt dan bij producten met UF. Bijvoorbeeld bij de toepassing van MF in spaanplaten wordt MF vaak gemengd met UF om de krasbestendigheid te verhogen en ontvlambaarheid te reduceren. Verhoudingen van MF en UF zijn afhankelijk van de toepassing. Hierbij moet worden vermeld dat bij minder dan  $\pm 10\%$  melamine, MUF ook vaak UMF wordt genoemd, maar dit is voor zover bekend geen officiële term.

De voornaamste redenen waarom MF vaak in plaats van (of in combinatie met) UF wordt gebruikt, zijn:

1. Lagere water absorptie en betere waterweerstand;
2. Betere bestendigheid tegen vlekken zoals fruitsap en drinken;
3. Hogere hittebestendigheid;
4. Hogere hardheid;
5. Minder vrijkomende formaldehyde.

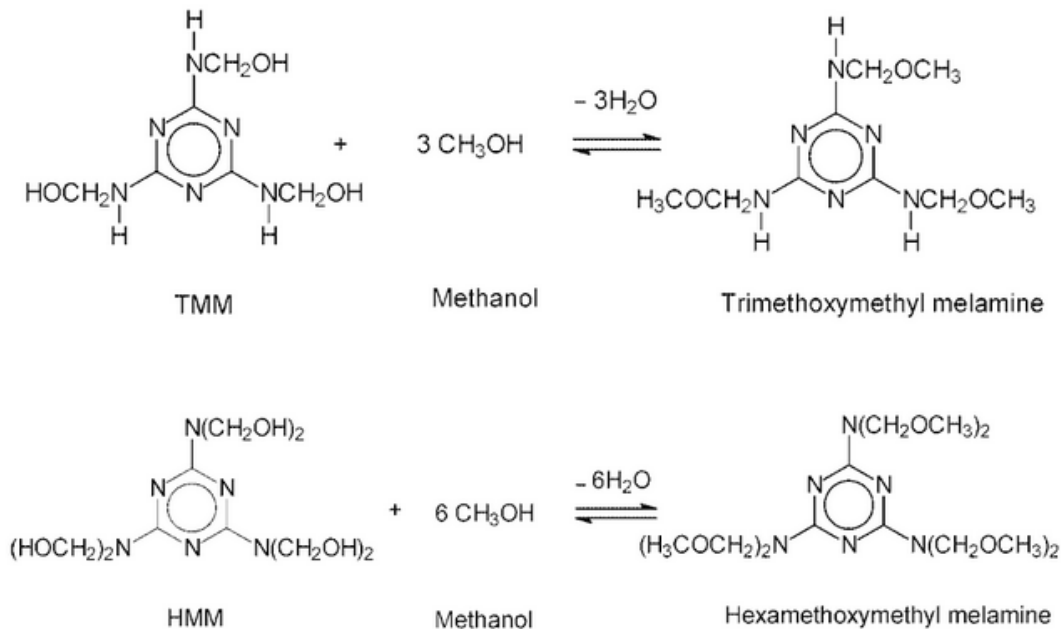
## 3.2 Diversiteit aan melamineharsen

Met **methylolmelamines** (zie 3.1.1) als uitgangspunt, kunnen er diverse melamineharsen worden geproduceerd. Verschillen tussen deze harsen hangen af van de ratio in functionele groepen, de soort alcohol die wordt gebruikt voor verethering en de gemiddelde polymerisatiegraad. Verethering vindt plaats door tijdens de condensatiestap een overmaat aan een alcohol toe te voegen.



De potentiële variatie aan melamineharsen heeft als voordeel dat eigenschappen zoals oplosbaarheid, viscositeit, gehalte vrije formaldehyde en kostprijs kunnen variëren en dat dus de juiste hars voor de juiste toepassing gekozen kan worden. Met name gemethyleerde en gebutyleerde MF-harsen worden veel toegepast

Afbeelding 7. Bereiding van TMMM en HMMM, door reactie met methanol onder zure condities.



Het populaire HMMM<sup>3</sup> (**HexaMethoxyMethylMelamine**) is relatief goed oplosbaar, heeft een lagere viscositeit en lager vrije formaldehyde gehalte, maar wel een hogere prijs dan minder gemethyleerde MF-harsen. Het wordt bereid door aan hexamethylolmelamine overmaat methanol toe te voegen in een zure omgeving.

Afbeelding 8. Verschil in eigenschappen tussen HMMM en TMMM ten behoeve van de Textielindustrie. Bron: American Association of Textile Chemists and Colorists, *Pigment printing handbook* (z.p. 1995).

	HMMM	TMMM
Degree of Methylation	6	3.3
Reactive with:		
Hydroxyl Groups	Yes	Yes
Carboxyl Groups	Yes	No
Amide Groups	Yes	Yes
X-Link Efficiency	Excellent	Fair
Compound Stability	Excellent	Fair
Cure Rate	Slow	Fast
Catalyst Required	Occasionally	Rarely
Hand Change	Minimal	Significant
Durability:		
Wash Resistance	Significant	Significant
Dryclean Resistance	Very Significant	Appreciable
Wet Crock Improvement	Very Significant	Good

<sup>3</sup> HMMM wordt een 'emerging contaminant' genoemd voor de Duitse rivieren (zie: L. Dsikowitzky, J. Schwarzbauer: [Hexa\(methoxymethyl\)melamine: An Emerging Contaminant in German Rivers, 2015.](#)

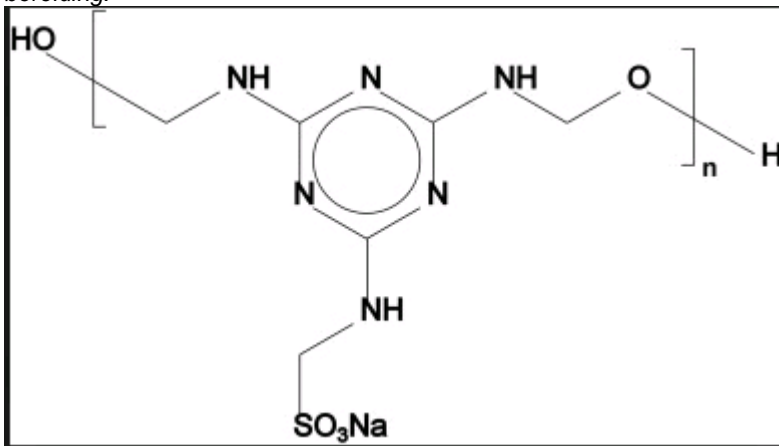
Hieronder nog een voorbeeld: een overzicht met de (voordeel)eigenschappen van gemethyleerde versus gebutyleerde MF-harsen.

Afbeelding 9. Voordelen gemethyleerde en gebutyleerde MF harsen. Bron INEOS Melamines, maart 2016

Methylated	Performance properties	Butylated
◀	Water	
	VOC/Viscosity	▶
◀	Weight Retention (on cure)	
◀	Cure response	
◀	Hardness	
◀	Solvent resistance	
	Wetting, flow, leveling	▶
	Recoat adhesion	▶
	Exterior durability	▶
	Corrosion / humidity resistance	▶
	Polarity / resistivity	▶
	Formulated stability	▶

Een andere bekende vorm van modificatie van MF is **gesulfoniseerde MF (SMF)**. SMF kan worden gebruikt als betonadditief. Het maakt het beton plastischer en daardoor werkbaarder bij een lagere vochtigheid, en dus hoeft het beton minder lang te drogen.

Afbeelding 10. Structuurformule van SMF. Zie <http://www.freepatentsonline.com/5424390.pdf> voor de chemische bereiding.





**Melaminepolyfosfaat (MPP)** is een goede brandvertrager. DSM bracht in 1998 de vlamvertrager Melapur-200 op de markt; een melaminepolyfosfaat dat speciaal ontwikkeld is voor thermoplastische toepassingen. Zo wordt het gebruikt in glasvezelversterkt polyamide-66 (nylon), in elektrische en elektronische apparatuur, of in epoxyharsen. Voordeel van Melapur boven eerdere vlamvertragers voor deze toepassingen is de kleur en vooral het feit dat het geen organo-broomverbindingen bevat.

De brandvertragende werking is gebaseerd op *intumescentie*. Wanneer het materiaal aan vlammen wordt blootgesteld, vormt zich koolstof die tegelijkertijd opschuimt. Hierdoor ontstaat een isolerende laag.

Afbeelding 11 Toelichting Intumescentie. Bron: Chemische feitelijkheden. Vlamvertragers. Nr 224/april 2006, p8.

**SCHUIM DOOFT VLAM**

**I**ntumescentie betekent letterlijk het schuimen en zwellen van een plastic bij hoge temperaturen. Voor vlamvertragers wordt dit principe gebruikt in speciale coatings die bij brand een afsluitende laag vormen (in dikte variërend van een millimeter tot zelfs tien centimeter) waardoor het onderliggende materiaal niet meer kan branden. Een intumescentie-systeem bestaat uit vier componenten.

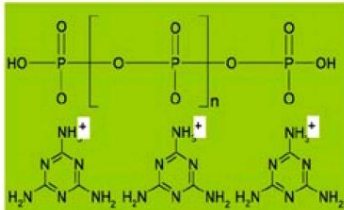


- **schuimvormer** (bijv. melamine) die bij verhitting gas produceert.
- **koolstofbron** (bijv. pentaerythrol) om dit gas te 'vangen' en een luchtige koollaag te vormen.
- **verbinding** (bijv. ammonium polyfosfaat) die bij verhitting een zuur vormt dat de koolstofbron dehydrateert om de vorming van kool te versnellen.
- **hars** om de componenten te binden in een coating.

Omdat de onwenselijke milieueffecten van gehalogeneerde brandvertragers steeds meer inzichtelijk worden, neemt het gebruik van MPP toe. Zowel in blusmiddelen als in impregneermiddelen voor bijvoorbeeld textiel en papier. Overigens heeft DSM in 2002 Melapur verkocht aan Ciba.

Afbeelding 12. Melapur 200. Bron: OnBoard Technology July 2008 – p.24.

Table 1 – Chemical composition and properties of Melapur 200

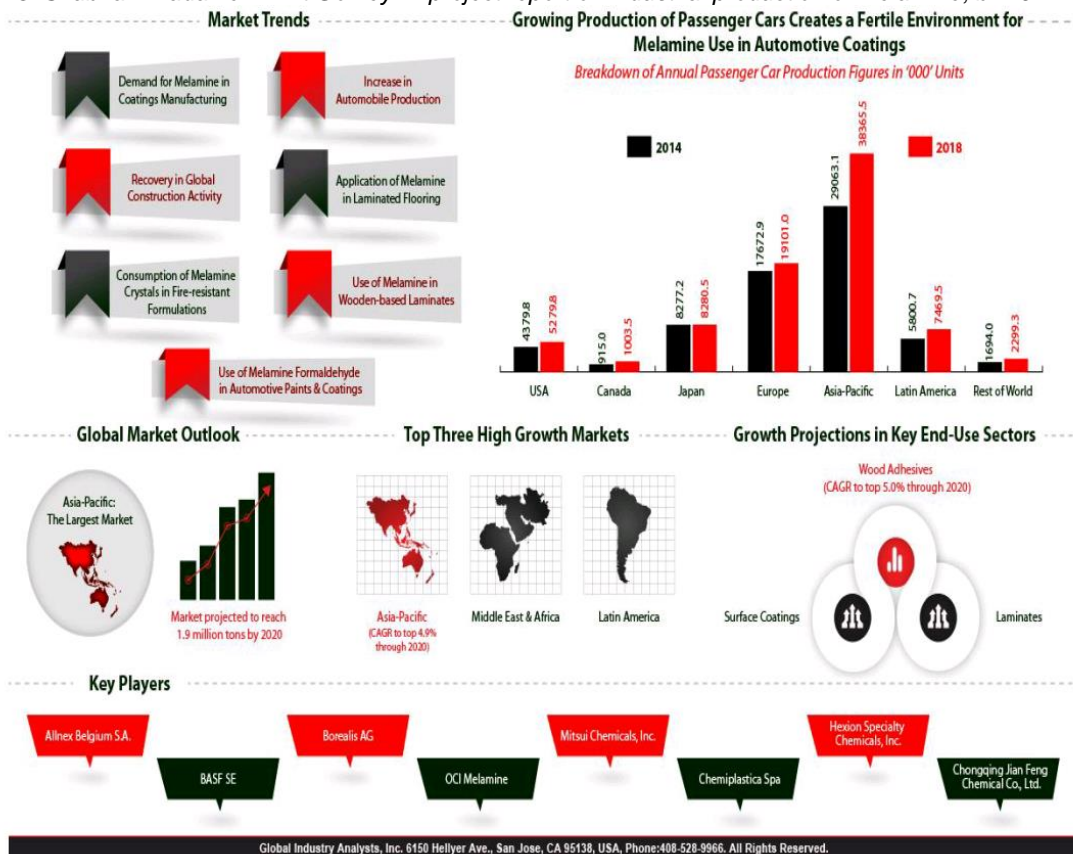
<b>Name: Melamine Polyphosphate</b> <b>Formula: (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (HPO<sub>3</sub>)<sub>m</sub></b> <b>CAS Nr.: 218768-84-4</b>		
<b>Property</b>	<b>Typical value</b>	
Appearance	fine, white crystalline powder	
Nitrogen content	43 wt. %	
Phosphor content	13 wt. %	
Water content	0.1 wt. %	
Solubility	<0.01g/100ml (water, 20°C)	
pH value	5	
Specific gravity	1.85 g/cm <sup>3</sup>	
Bulk density	200                      200/70	
Particle size (D <sub>99</sub> )	300 kg/m <sup>3</sup> 500 kg/m <sup>3</sup>	
Particle size (D <sub>50</sub> )	25 μm                    70 μm	
Particle size (D <sub>50</sub> )	5 μm	

### 3.3 Melamine is overall

Zo luidt de titel van een brochure van OCI Nitrogen (<http://onlinetouch.nl/ocinitrogen/melamine-is-overal#/0>). En dit is niet slechts wensdenken of eventuele grootspraak. Melaminekunstharsen zijn slijt- en kleurvast, waterafstotend en (vanwege het hoge stikstofgehalte) brandvertragend. Allemaal zeer gewenste eigenschappen voor een breed scala aan producten. Niet verwonderlijk dus dat er nog groei wordt voorzien van toepassingen (zie Afbeelding 13).

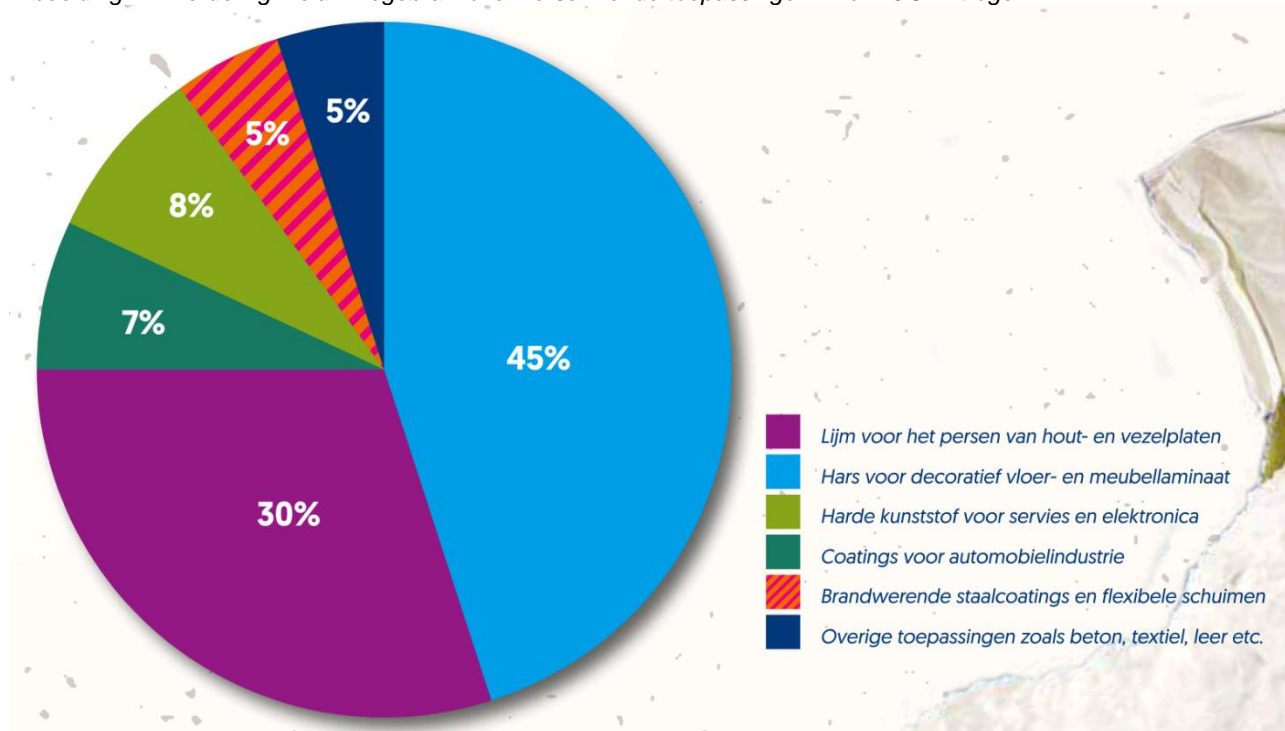
Mogelijk wordt deze groei nog eens extra versterkt doordat melamine ook wordt toegepast om het gebruik van andere, minder gewenste, stoffen te reduceren. Bijvoorbeeld bij het terugdringen van formaldehyde-emissies (reductie UF-lijmen ten gunste van M(U)F) of als vervanger van halogenen in brandvertragers.

Afbeelding 13. Shubham Yadav en Amit Gomey. A project report on industrial production of melamine, blz. 9.



Afbeelding 14 hieronder laat zien dat melaminetoepassingen bepaald niet evenredig verdeeld zijn. Verreweg het grootste gedeelte (75%) van de geproduceerde melamine wordt gebruikt ten behoeve van de hout- en plaatindustrie. In deze bedrijfssector vindt grootschalige toepassing plaats van melamine-formaldehyde (MF) hars. Vanwege de eerdere genoemde eigenschappen (zie 3.1.1), maar ook omdat MF- hars kan binnen dringen in de vezels van diverse houtsoorten.<sup>4</sup>

Afbeelding 14. Verdeling melaminegebruik over verschillende toepassingen. Bron: OCI Nitrogen



### Overige bronnen:

- <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/MelamineFormaldehyde%20type.html>
- <http://www.engineershandbook.com/Materials/amino.htm>
- Frank N. Jones, Organic coatings : science and technology (Hoboken 2017).
- G.A. Ormondroyd, Adhesives for wood composites. In *Wood Composites* (pp. 47-66) 2015.
- B. Umamaheswari,. *Microaerobic Degradation of Melamine Formaldehyde Resin. Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 5(4), 904-917 (2016)
- Chemische Feitelikheden. Vlamvertragers. Editie 49 | nr 224 | april 2006.

<sup>4</sup> Rapp AO, Bestgen H, Adam W, Peek RD (1999) Electron energy loss spectroscopy (EELS) for quantification of cell-wall penetration of a melamine resin. In *Holzforschung* 53: blz. 111–117.

## 3.4 Productielocaties melamineharsen (in Nederland)

### 3.4.1 ChemCom te Farmsum (Delfzijl)

In 1970 kondigen AKZO en DSM een samenwerking aan. In Delfzijl wordt een methanolfabriek opgericht. De methanol is bestemd voor de export en de fabricage van formaldehyde. Een dochteronderneming van AKZO, Konam, produceert ureumformaldehyde. DSM en AKZO willen binnen de nieuwe samenwerking overgaan op de vervaardiging van de vervolgproducten

In 1973 wordt het bestaande industrieterrein aanzienlijk uitgebreid. Er komt een fabriek voor de productie van formaldehyde (1973), bestemd voor lijmen en kunstharsen. Deze fabriek wordt Methanol Chemie Nederland (MCN) gedoopt. MCN opent in 1974 een methanolfabriek en een fabriek voor houtlijmen: ureum (melamine) formaldehyde.

In 1991 wordt MCN overgenomen door Neste Oy, thans Dynea. In 2012 worden de aandelen verkocht aan ChemCom Investments B.V en vindt er een naamswijziging plaats: van Dynea B.V. naar ChemCom Industries B.V.

ChemCom Industries beschikt over een harsenfabriek met twee grote, multifunctioneel inzetbare reactoren welke onafhankelijk van elkaar kunnen produceren. De productiecapaciteit bedraagt 210.000 ton/jaar.

Producten:

- Ureum Formaldehyde lijmen (UF-lijmen);
- Ureum Melamine Formaldehyde lijmen (UMF lijmen);
- Melamine Ureum Formaldehyde lijmen (MUF lijmen);
- Ureum Formaldehyde Concentraat (UFC);
- geSulfoneerde Melamine Formaldehyde superplasticizers (SMF)
- Slow Release Fertilizers (SRF).

Opslagcapaciteit:

- Methanol : Aanvoer per jaar circa 100.000 ton (aanvoer per schip, max. 15 kton schepen), opslagfaciliteiten 20.000 ton tankopslag in en moderne tankopslag welke voldoet aan alle gestelde eisen (PGS 29).
- Ureum : Aanvoer per jaar circa 60.000 ton (aanvoer per schip, max. 3 kton schepen); opslagfaciliteit van 6.000 ton.
- Melamine : Aanvoer per vrachtauto. Opslagfaciliteiten in een bunker van 100 ton.

#### Vestiging Europoort

Konam/MCN had ook een productielocatie in Europoort Rotterdam, waar UF-houtlijm werd geproduceerd. Of er ook melamineharsen zijn geproduceerd is niet achterhaald. De lijmproductie concentreerde zich vanaf 1998 volledig in Farmsum en in 2002 sloot eigenaar Dynea de site.

#### Bronnen:

- <https://chemcom.eu/>
- Het railvervoer van Akzo Nobel, in: Op de rails, maart 2003, blz. 109-110.
- De Volkskrant, 11 november 1970.
- Nieuwsblad van het Noorden, 9 januari 1988.

### 3.4.2 Overige producenten (in Nederland)

*Formacare* (<http://www.formacare.org/>) representeert de belangrijkste Europese producenten van formaldehyde, aminoplast-lijmen en polyolen, die zijn aangesloten bij de *European Chemical Industry Council* (Cefic). Formacare bestaat uit de onderstaande 31 leden, waarvan er drie in Nederland zijn gevestigd:

- Advachem (BE), AkzoNobel Casco Adhesives (ZWE), Alder (IT), Ashland (UK), BASF (DUI, **Caldic (NL)**, Celanese (DUI), **ChemCom (NL)**, Chemisol (IT), Chimica Pomponesco (IT), **DuPont (NL)**, Dynea AS (NO), EMPA (BE), Ercros (SPA), EuroResinas (POL), Fantoni (IT), Foresa (SPA), Hexion (UK), Ineos Melamines (DUI), Ineos Paraform (DUI), Johnson Matthey Formox (SWE), Kronochem (DUI), LERG (POL), MetaDynea (OOS), Metafrax (RUS), Methanex (BE), Michelin (FR), Perstorp (SWE), Sadepan (IT), Silekol (POL), Synthite/BIP (UK)

- Caldic: produceert (para)formaldehyde en hexamethyleentetramine (Hexamine) (Bron: Samenvatting Brzo-inspectie bij Caldic Chemie B.V. gevestigd te Europoort – Rotterdam, 9 december 2015).
- DuPont: Bij DuPont in Dordrecht wordt formaldehyde gebruikt als grondstof voor Delrin. Bron: o.a. SPIN-studie / RIVM (rapport 773006169).

SRM (Solvent Resins Manufacturers / <https://specialty-chemicals.eu/srm/>) representeert de belangrijkste Europese fabrikanten van kunstharsen ten behoeve van verven, coatings, inkten, kleefstoffen en afdichtmiddelen. SRM bestaat uit de onderstaande 10 leden, waarvan er twee in Nederland zijn gevestigd: Arkema (FR), Allnex (BE), Evonik (DE), **DSM (NL)**, INEOS Melamines (DE), Melamin d.d. Kocevje (SL), Resiquimica (PT), **Synres (NL)**, Synthopol Chemie (DE), Worlée-Chemie (DE).

Zowel DSM als Synres zijn opgenomen in de uitganglijst (access-database). Voor beide bedrijven kon niet worden achterhaald of gebruik wordt gemaakt van melamine-derivaten.

In RIVM briefrapport 300003002/2013: 'Ketenanalyse impregneermiddelen (blz. 25), worden de volgende fabrikanten van kunstharsen genoemd.

*(Kunst)harsen, polyurethanen, polyacrylaten*

Er zijn in Nederland een aantal fabrikanten van (kunst)harsen, die onder meer in impregneermiddelen, primers. Producenten van kunstharsen zijn o.a. Dow, DSM (Neo)Resins, Dynea, Huntsman, Momentive, Nuplex Resins en OCI Nitrogen (melamine).

#### 3.4.2.1 Voorlopige conclusie

Er is tijdens het bureauonderzoek geen bedrijf geïnventariseerd dat vergelijkbaar is met ChemCom. Wellicht is dit bedrijf dus de enige in zijn soort voor Nederland, wat betreft grootschalig verbruik van melamine en de (bulk)productie van melamine-derivaten.



## 4 MELAMINEHOUDENDE PRODUCTEN

### 4.1 Houtplaat- en laminaatindustrie

Ongeveer driekwart van de M(U)F-harsen wordt uiteindelijk toegepast binnen de houtplaat- en laminaatindustrie. Vanaf het begin van de houtplaatmateriaalfabricage werden lijmen van natuurlijke oorsprong gebruikt. Deze lijmen zijn echter niet water- en schimmelvast. De opkomst van de kunstharlijmen maakten het mogelijk het plaatmateriaal watervast te maken hetgeen de (buitenwerkse) toepassingen enorm deed toenemen. De gebruikte lijmsort bepaalt feitelijk de toepassingsmogelijkheden.

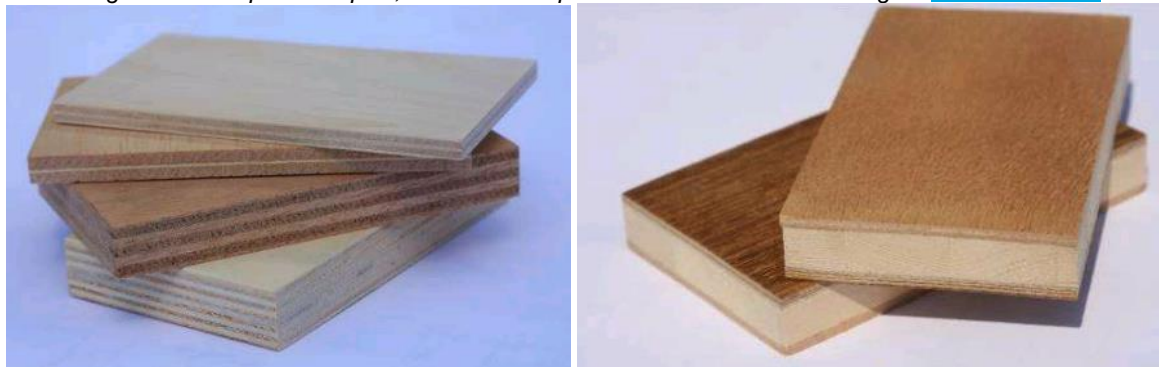
Al naar gelang het materiaal, de productiemethode en het toepassingsgebied, zijn de volgende lijmen in gebruik: Fenol Formaldehyde (FF), Ureum Formaldehyde (UF), **Melamine Formaldehyde (MF)**, Resorcinol Formaldehyde (RF), **Melamine-Ureum-Formaldehyde (MUF)**, Methyleendifenyldiisocyaan (MDI), Polyurethaan (PU), en Poly Vinyl Acetaat, (PVAC).

MF heeft een excellente weerstand tegen water en zeer goede temperatuurstabiliteit. De weerstand tegen biochemische afbraak is goed. Voor dunne lijmlagen is de lijmdraagsterkte groter dan de sterkte van het hout. Bron: A.H.W. Derksen, Constructie-lijmen (Technische Universiteit Eindhoven 1991)

#### 4.1.1 Triplex-, multiplex- en meubelplaten

Triplex en multiplex zijn plaatmaterialen die bestaan uit 3 of meer (oneven aantallen) op elkaar gelijmde fineerlagen van hout, waarvan de vezelrichtingen elkaar kruisen. Plaatmaterialen hebben een hoge splijtweerstand, de lijmlaag zorgt voor (enige) brandvertragendheid en het kan in grote afmetingen worden geleverd, hetgeen van groot belang is voor serie- en massafabricage. Meubelplaat bestaat uit een kern van latten of staafjes, bekleed met triplex- of multiplex.

Afbeelding 15: Links triplex/multiplex, rechts meubelplaatmateriaal. Bron afbeeldingen: [www.houtinfo.nl](http://www.houtinfo.nl) – infoblad.



#### 4.1.2 Spaanplaat, MDF en HDF

Spaanplaten bestaan uit houtsplinters, -spaanders, -zaagsel en -krullen die met elkaar zijn verlijmd. Ze worden gemaakt van hout dat niet meer kan worden verwerkt voor producten van massief hout. Spaanplaten zijn goedkoop, maar splinteren snel.

MDF (Medium-Density Fibreboards) -platen worden op een vergelijkbare manier als spaanplaat gemaakt: kleine houtbestanddelen worden met elkaar verlijmd tot een plaat. Het verschil met spaanplaten is dat de houtbestanddelen bij MDF-platen veel kleiner zijn. De houtsplinters zijn bij MDF zo fijn gemaakt dat het een soort houtpoeder is. HDF (High-Density Fibreboards) is een zwaardere kwaliteit MDF.

Spaanplaat, MDF en HDF kunnen worden **gemelamineerd**. Aan de buitenkant wordt dan een MF-kunstharlaag gelijmd.

### 4.1.3 HPL

Al vroeg na de ontwikkeling van de eerste synthetische harsen kwam men tot de ontdekking dat dit een uitermate doeltreffend product was om goedkope materialen zoals papier, karton en textielvezels onder hoge druk tot duurzame platen te persen: *High Pressure Laminate* (HPL). Vervolgens kunnen deze platen worden verwerkt tot dikkere laminaatplaten.

Door HPL te voorzien van een MF-toplaag wordt deze krasvast. Het gebruik van hittebestendige harsen bij de vervaardiging maakt het mogelijk dat de platen korte tijd aan hoge temperaturen blootgesteld kunnen worden (brandplekken van sigaretten of hete pannen) zonder dat deze beschadigd raken. Gebruik als gevel- of binnenbekleding betekent dat de brandveiligheid wordt verhoogd. HPL-platen zijn onderhoudsarm en schimmelwerend. Daarom worden ze veel toegepast in gevels, dakkapellen, badkamerinterieurs, wandbekleding en in ziekenhuizen, laboratoria en andere instellingen waarbij onderhoudsarme en makkelijk te reinigen bouwmaterialen vereist zijn.

HPL-platen zijn vaak herkenbaar aan de merknamen, zoals Formica (Formica Group) Ki-Kern (Fetim Group),

Het Engelse handelsmerk Formica betrad in 1957 de Nederlandse Markt en vanaf 1964 fabriceerde Formica Nederland BV te Voorschoten HPL-platen in Nederland. Voor zover bekend, produceert Formica niet meer in Nederland

Plastica (Plastica Plaat BV.) en Resopal (Duitsland).

Overigens valt uit Afbeelding 16 af te leiden dat de productie van plaatmateriaal in Nederland maar een fractie is van de import (voornamelijk uit Duitsland en België).

Afbeelding 16. Productie, import en export van houtplaten in 2016. Bron: [www.bosenhoutcijfers.nl](http://www.bosenhoutcijfers.nl)

## PLATEN

x 1000 m<sup>3</sup> (2016)

	<b>totaal</b>	<b>triplex/ multiplex en finer</b>	<b>spaan- en vezelplaten</b>
productie	29	0	29
import	1608	566	1042
export	326	78	248
verbruik	1311	488	823

#### 4.1.3.1 Trespa Weert

In Nederland is *Trespa* het meest bekende plaatmateriaal. Vanaf de oprichting in 1960 beschikt dit bedrijf over één fabriek in Weert. Van daaruit worden (gevel)platen verscheept naar 77 landen.

In 1960 betrad de Duitse houthandelaar Hermann Krages de spaanplaatmarkt. Hij opende in Weert een opslag- en distributiecentrum voor platen die geproduceerd werden in zijn fabriek in het Duiste Leutkirch. Tijdens deze periode ontwikkelde hij een met plastic gelamineerde hardboardplaat, Thermopal, en bouwde hiervoor een fabriek in Weert: Weerter Kunststoffen Fabrieken (WKF).

Trespa-platen zijn zogeheten hogedrukaminaten. Ze komen tot stand door papiervellen of fijne houtvezels te drenken in kunsthars. Na een hele reeks voorbewerkingen worden de in harsgedrenkte platen of vellen bij een temperatuur van 160 graden Celsius en een druk van 90 bar gedurende 20 minuten samengeperst. Het

eindresultaat is een compacte en dichte plaat die nagenoeg ongevoelig is voor veroudering door weer en wind.

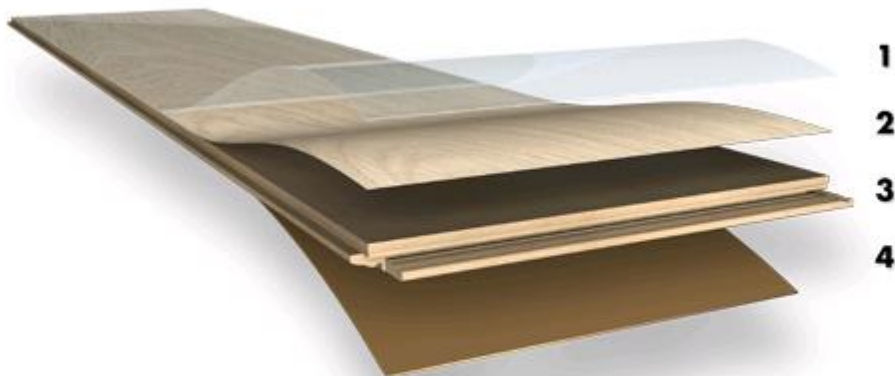
In 1987 ontwikkelt Trespa de EBC-technologie (EBC = Electron Beam Curing). Dit maakt het mogelijk om de toplaag van papier, gedrenkt in MF, te vervangen door de EBC-techniek (met uitzondering van het product Trespa® TopLabBASE®).

#### 4.1.4 Laminaatvloeren

Een laminaatvloer is een gelaagde vloer met een watervaste, gelijmde HDF-plaat (zie 4.1.2) als kern. Laminaatvloeren bestaan uit vier verschillende lagen:

1. Een transparante, slijtvaste bovenlaag: Deze toplaag maakt de vloer bestand tegen vlekken, slijtage, schokken, krassen, schroeiplekken en huishoudchemicaliën. Ze bestaat uit verscheidene lagen MF die onder hoge druk en hoge temperatuur op de kernplaat van HDF geperst zijn. In de toplaag kan ook een voelbare hout- of tegelstructuur zijn gewalst
2. Een decorlaag: Dit is de laag die de feitelijke aanblik van vloer bepaalt. De decorlaag is een foto met zeer hoge resolutie van echt hout of echte tegels, die wordt afgewerkt met MF.
3. Een watervast gelijmde kernplaat van HDF: De kernplaat van HDF is het hart van een laminaatvloer. De plaat is gemaakt van houtvezels en MF van hoge kwaliteit. De plaat heeft een zeer homogene samenstelling, is stabiel en zeer vochtbestendig.
4. Onderop een kunststof laag, meestal eveneens van MF, om het laminaat te beschermen tegen vocht van onderaf.

Afbeelding 17. Samenstelling laminaat. Bron: <https://www.quick-step.nl>



Op de website van de *European Producers of Laminate Flooring* (EPLF) staan geen Nederlandse fabrikanten van laminaatvloeren vermeld.



## 4.2 Afvalwater houtplaatindustrie

Afbeelding 18 geeft inzicht het effluent van multiplexfabrieken in India in 2012. Hieruit blijkt dat het afvalwater ook melamine bevat. 'The *small quantity of melamine*' wordt in de studie echter niet nader gekwantificeerd.

Afbeelding 18. S.K. Nath and Sujatha D, *Treatment of Effluent Discharged from Plywood Factory in: Forestry Bulletin, 12(2), 2012*

### Study on the Removal of Pollutants from Effluents

The effluent from plywood factory contains preservative chemicals, resin polymers and small quantity of phenol, urea, melamine and formaldehyde. Among these, preservative chemicals, phenol, formaldehyde and resin polymers are harmful to human beings, soil and water. Hence, removal of these materials from the effluent is necessary.

At higher pH (more than 8.0) all these materials remain in solution. As the pH is lowered the resin component tends to coagulate. At pH 2.0 all resin separate out on long standing and hence can be easily separated by filtering (Pandey *et al.*, 1982).

### Overige bronnen:

- Piet Bot, Vademecum historische bouwmaterialen, installaties en infrastructuur (Alphen aan de maas 2009).
- Stichting Houtvoorlichtingsinstituut, HOUT Vademecum (Amsterdam z.j.).
- Cobouw 27 januari 2015.
- <https://www.trespa.com/nl>
- <http://heuvelman-hout.nl>
- <https://www.leeuwerik.nl/>
- <https://www.pontmeyer.nl/>
- <http://www.hplplaat.nl/>
- <https://www.quick-step.nl>

## 4.3 Kunststofproducten

Een van de eerste toepassingen van melamineplastic waren de etensborden van Amerikaanse militairen in de Tweede Wereldoorlog. Deze etensborden volgden de metalen borden op, die snel deukten en lawaai maakten. Voor de civiele markt bleek 'melamine' bij uitstek toepasbaar voor serviesgoed.

MF-poeder wordt vermengd met vulstoffen en kleurstoffen en verwerkt tot perspoeder. Het perspoeder wordt door de kunststofverwerker onder hoge druk en met veel warmte tussen matrijzen geperst (op youtube staan verschillende informatieve filmpjes: trefwoorden: *melamine table ware moulding*).

Melamineserviesgoed werd vanaf eind jaren veertig gemaakt door:

- Van Niftrik te Putte (Thans Polytec Group te Putte en Roosendaal (kunststof automaterialen), daarvoor Kendrion);
- De Fabriek voor kunststofsproducten te Kortenhoef (failliet);
- Kornelis' Kunststofsproducten te Steenwijk (Thans Kornelis Packaging te Steenwijk <http://www.kornelis.com/nl/design-and-tooling/>);
- De Internationale Kunststoffenindustrie (IKL) te Voorschoten (verhuist naar Breda. Huidige locatie onbekend).

Vanaf 1950 wordt melamineservies in Nederland vooral bekend door de producten van het bedrijf Mepal. Bijna iedereen heeft wel iets van de kunststofontwerpen van dit bedrijf in huis staan of in de campingset zitten. Mepal als bedrijfsnaam is een 'synoniem' voor melamine. De oprichter van het bedrijf was de Deen Egon Wolff, die naar Nederland kwam om rattengif te verkopen, maar al snel importeur werd van melamine gebruiksgoederen van de Deense firma Rosti. Hij noemde zijn bedrijf Mepal Service, dat begon in Den Haag (1949) en na een periode te Monster (1955-1962) verhuisde naar Lochem (1963), waar het nog steeds gevestigd is. In 1993 fuseerde het bedrijf met het Deense Rosti. Naast melamineproducten, maakt Rosti Mepal overigens ook producten van polystyreen, polyetheen en Acrylonitril Butadieen Styreen (ABS).

Het Nederlandse Naeff nv verwerkt een melamine-fenolhars, in een spuitgietproces, tot onder andere: schakelbehuizingen, aansluitklemmen, contactbruggen, functiedelen voor zekeringsschakelaars, motorbeveiligingsschakelaars en LS-/FI-schakelaars.

Het ontwerp van kunststofeindproducten wordt beperkt door de vormen die de matrijzen toelaten. Naast serviesgoed, zijn dat vooral asbakken, wc-brillen, diervoederbakken en behuizingen voor kleine apparaten.

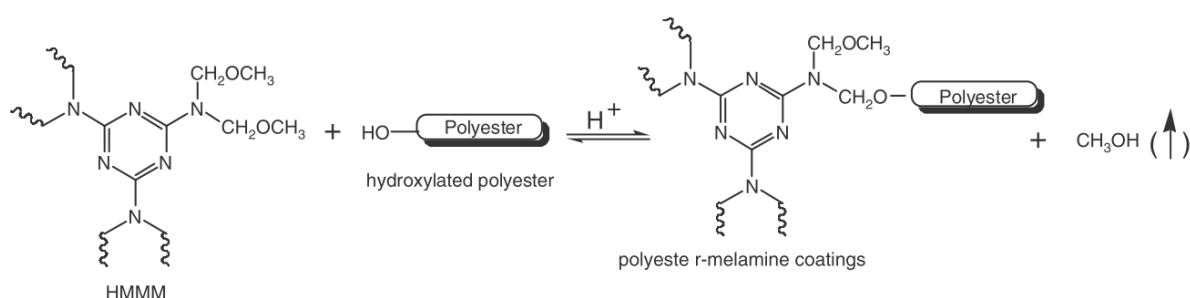
## Bronnen:

- Pieke Hooghoff, Plastics in het huishouden (Zaltbommel 2001).
- Renske Kleefstra, André Koch, Mepal, bijvoorbeeld 1950-2010 (Lochem 2010).
- <https://www.naeff.nl/nl/kunststof-encyclopedie/melamine-fenolhars>

## 4.4 Coatings

Kunstharsen met melamine-derivaten (in dit rapport aangeduid als: MF-harsen) worden veel en ook al langdurig gebruikt in de coatingsindustrie als bindmiddel en crosslinker om hoogwaardige coatings te produceren, zowel op water- als oplosmiddelenbasis. Zo is bijvoorbeeld polyester-hars 'verknoopt' met hexamethoxymethylmelamine (HMMM) reeds ontwikkeld in 1972.

*Afbeelding 19. Crosslinking reactie van HMMM met polyester: Bron: Anand S. Khanna, High-performance organic coatings (Cambridge 2008), blz. 165.*



### 9.10 Crosslinking reaction of hydroxyl-terminated polyester with HMMM.

Ook in drukinkt zijn MF-harsen een belangrijk bestandsdeel. Vanwege hun vermogen om driedimensionale polymeernetwerken te kunnen vormen, kan MF *crosslinken* met de hydroxyl- en carboxylgroepen van acrylbindmiddelen, waarbij zich een 'filmlaag' vormt om het pigment en zo de kleur 'insluit'.

Van de diversiteit aan MF-harsen, en hun verschillende kwaliteiten/eigenschappen, wordt volop gebruik gemaakt in de coatingindustrie. HMMM is zeer belangrijk, maar ook TMMM en gebutyleerde MF-harsen (BMF) worden grootschalig gebruikt.

Afbeelding 20. Voorbeeld van de bereiding van een industriële coating. Bron: Arkema Coatings.

**PRODUCTINFORMATION:**

**SYNOCRYL 826S - 60** is a general purpose hydroxyl functional acrylic resin suitable for use in the formulation of low bake stoving system for auto body enamels and domestic appliance finishes. Suitably formulated coatings based on **SYNOCRYL 826S - 60** possess the following properties.

Excellent gloss and colour retention  
Excellent durability.  
Excellent polishing properties.  
Good chemical and stain resistance  
Good adhesion and hardness.

**RECOMMENDATIONS FOR USE:**

**SYNOCRYL 826S - 60** should be used in conjunction with amino resins to give coatings which cure in 30 minutes at 120 - 130°C. Butylated melamine formaldehyde resin are preferred and should be employed at acrylic/amino resin solid ratio of between 60:40 and 80:20. Optimum properties of hardness and flexibility can be obtained at a 70:30 acrylic/amino resin solid ratio.

**SOLUBILITY:**

Soluble in aromatic hydrocarbons, esters, ketones and glycol ethers. Limited solubility in alcohols and aliphatic hydrocarbons.

Toepassingen van MF-harsen verbetert de chemische-, hitte-, slijtage- en krasbestendigheid van coatings. Gangbare toepassingen zijn drukinkt en coatings voor: automotive industrie, huishoudelijke apparaten, blikjes en landbouwwerktuigen.

**Bronnen:**

- Anand S. Khanna, High-performance organic coatings (Cambridge 2008).
- Randy Yorston, The use of melamine resins in pigment printing. Committee RA-80 Printing Technology. American Association of Textile Chemist and Colorist (1995).

## 4.5 Papier, Textiel en Leder

Reeds in de beginjaren '40 van de vorige eeuw werden melamineharsen gebruikt voor het 'verduurzamen' van papier, textiel en leder. Enkele voorbeelden:

- *"Het 'geheim' van Parez 607 ligt in zijn unieke vermogen om zich aan de papierpulp te hechten en in de vezel te worden vastgehouden als het tot vellen wordt gevormd. De bereiding van de hars en het proces van aanbrengen, zoals ontwikkeld in het Cyanamid-laboratorium, houden geen wijziging in van de normale procedure voor het maken van papier en geen toevoegingen aan reguliere papiermolenapparatuur. De hars bindt de vezels en zorgt ervoor dat ze bestand zijn tegen afscheiding als ze nat zijn."* [Passage uit patent US2624686]
- *"Ik heb ontdekt dat ongelooide huiden direct kunnen worden omgezet door een ééntrapswerkwijze tot zuiver wit suède of nerfleder door behandeling met een methylolmelamine op de wijze die hierna zal worden beschreven"* [Passage uit patent US2316741A].
- Toepassing van gemethyleerde MF-harsen om het krimpen van wol tegen te gaan: de wol wordt met de hars geïmpregneerd en daarna gedroogd. Dit werkt goed, zelfs na herhaaldelijk wassen: *"the resin*

*appears to be distributed through the fibre*".[Passage uit: An Introduction To Textile Finishing (Norwich 1948)].

- Nabehandeling (finishen) van textiel in oplossingsbaden met o.a. melaminehars, draagt bij aan het kreukherstellend en waterafstotend vermogen [CUWVO: Afvalwaterproblematiek van de textielveredelingsindustrie, 1993].

Voor papier en textiel werd in de 'pionierstijd' enkel gebruik gemaakt van MF. In de jaren '70 veranderde dit en werd vooral gebruik gemaakt van gemethyleerde MF-harsen. De methoxymetylgroepen bleken namelijk gunstig te reageren met bindmiddelen als stijfsel en latex (reactie met de Hydroxyl- en Carboxyl-groepen), [Bron: Pratima Baipaj, blz 226].

Voor leder speelden kennelijk andere problemen. Butyl-melamine-formaldehydeharsen waren te 'dun' als looimiddel. Leer gelooid met methyl- melamine-formaldehydeharsen zorgde op het eerste gezicht voor een perfect resultaat, maar na 4 weken verloor het leer 50% aan treksterkte. In 1987 ontdekte Hoechst dat: *"leer van hoge kwaliteit kan worden geproduceerd, zonder de tijdsafhankelijke verslechtering van de treksterkte, als het gebruikte looimiddel een harsmengsel is van de gebruikelijke melamine-formaldehydehars en een anionisch gemodificeerd hars omvat."* [Bron: Passage uit Patent DE3711458A1].

Indien brandvertragende eigenschappen gewenst zijn, dan kunnen papier en textiel geïmpregneerd worden met melamine polyfosaat (MPP). Zie eventueel paragraaf 3.2 voor een toelichting op melamine polyfosaat.

#### 4.5.1 Emissie via afvalwater

Wat het gebruik van melamineharsen binnen de papier, textiel en lederindustrie onderscheidt van andere sectoren, is dat de toepassingen plaatsvinden binnen een productieproces waar op grootschalige wijze gebruik wordt gemaakt van water. Dit impliceert dat het afvalwater verontreinigd kan zijn met melamine-verbindingen. Omdat deze bedrijven (van oudsher) vaak gelegen zijn nabij oppervlaktewater, juist vanwege

In Afvalwaterproblematiek van de textielveredelingsindustrie (CUWVO 1993) wordt vermeld dat er 15 bedrijven zijn die zich bezighouden met het finishen van textiel en in totaal 100.000 kuub afvalwater lozen.

In RIVM briefrapport 300003002/2013: 'Ketenanalyse impregneermiddelen', blz. 27 wordt gesteld dat er volgende de brancheorganisatie MODINT, naar schatting circa 10 à 30 bedrijven in de textiel- en tapijtindustrie impregneermiddelen gebruiken.

hun grootschalige waterverbruik, is emissie richting oppervlaktewater beslist een aandachtspunt.

#### Overige bronnen:

- J.C. Roberts Paper Chemistry (New York,/ Glasgow 1991)
- Pratima Baipaj, Pulp and Paper Industry: Chemicals (Amsterdam 2015)
- CUWVO: Afvalwaterproblematiek van de textielveredelingsindustrie, 1993
- OVAM, Sectorstudie bedrijfsafvalstoffen: pulp-, papier- en kartonindustrie. (Mechelen 1996).
- Andreas Kandelbauer, Alfred Teischinger, Dynamic mechanical properties of decorative papers impregnated with melamine formaldehyde resin. In European Journal of Wood and Wood Products (2009)

## 4.6 Rubber- en autobandenindustrie

HMMM toegevoegd aan rubber verbetert de stijfheid en slijtvastheid van banden en drijfriemen. Tevens vergroot het de adhesie van het rubber aan staal en textiel (Bron: INEOS, Resimene®).

Eind jaren '70 kwam bandenfabrikant Firestone in grote problemen vanwege adhesieproblemen met zijn Firestone 500 band. De rubberband kon namelijk los geraken van de staalband, hetgeen tot een klapband leidt. Over de jaren heeft dit defect geresulteerd in 61 doden, meer dan 100 zwaargewonden en het bijna faillissement van Firestone. Uiteindelijke boosdoener bleek de toepassing van hexamethylenetetramine (HMT) in het rubber. In een vochtige omgeving versnelt HMT namelijk corrosie. Het middel werd uiteindelijk vervangen door HMMM [Bron: <http://barrystiretech.com/fordfirestone.html>]. In patenten van Michelin en Pirelli wordt HMMM ook genoemd.

In een rapportage van RWS/RIZA (werkdocument 2005.171X) over de gevolgen van de brand bij Vredestein. Deel 5. Herstelfuncties Twentekanaal), wordt ook verwezen naar HMMM.

*Afbeelding 21. Passages van pagina 18 en 23 uit RWS/RIZA werkdocument 2005.171X*

HMMM werd kort na de brand op diverse locaties in hoge concentraties aangetroffen in de waterkolom. In bijlage D is dit weergegeven. De maximale waarde was 129 µg/l op locatie Enschede. In bluswater is op de dag volgend op de brand een concentratie van 339 µg/l in bluswater gemeten. Deze concentraties daalden opvallend snel. Dit komt voornamelijk door de adsorptie van de stof aan zwevend sediment, dat vervolgens uitzakt naar de waterbodem. Daarnaast

Gidsstof	Ad-hoc MTR (µg/l)	
	Ecologie	Drinkwater
2-Mercaptobenzothiazole (MBT)	0,82	3000
Hexa(methoxymethyl)melamine (HMMM)	810	niet afgeleid
Hexamethyltetramine (HMT)	2510	4700

## 4.7 Melamineschuim

Het productieproces voor de vorming van melamineschuim is gebaseerd op een oplossing / dispersie van: melamine-formaldehyde-voorcondensaat, een emulgator, blaasmiddel en een hardingsmiddel.

Schuimvorming en verknoping van dit mengsel tot een thermoset schuim wordt uitgevoerd met behulp van hoogfrequente stralingsenergie. Na het temperen van het schuim, wordt het één of meerdere keren samengeperst om het te verzachten en het flexibeler / elastischer te maken [bron:

<https://www.technicalfoamservices.co.uk/blog/basotect-melamine-foam/>].

Het vervaardigingsproces zoals hierboven is beschreven, resulteert in een fijn schuim met een lage dichtheid van open cellen, dat glad en flexibel is en toch goede schurende eigenschappen behoudt.

### 4.7.1 Basotect®

Het meest bekende melamineschuim is wellicht Basotect® van BASF, dat wordt geproduceerd in Ludwigshafen en Schwarzheide. Basotect® is een breed toepast isolatiemateriaal, zowel voor geluid (concertzalen, musea, auto's, boten, treinen) als voor warmte-isolatie (brandwerendheid bij (openbare) gebouwen) en bij koeltransporten.

Basotect® heeft de volgende eigenschappen:

- Zeer hoge (momenteel de hoogste) geluidsabsorptie
- Lage thermische geleidbaarheid
- Hoge brandwerendheid
- Lage dichtheid

- Geen broosheid bij lage temperaturen
- Goede schurende eigenschappen

Basotect® bestaat in verschillende varianten. In het product *Basotect® W* zijn de goede schurende eigenschappen van het melamineschuim verder geoptimaliseerd. Een bekend artikel dat van dit schuim is gemaakt zijn de zogenaamde 'wondersponzen', waarvan de *Magic Eraser* (die door Procter & Gamble wordt verkocht) wellicht de bekendste is. Het schuim kan ook, in de vorm van pads, worden toegepast in schoonmaakmachines. Vanuit Azië zijn (via internet) speciale sponzen verkrijgbaar voor witte tanden.

Er is geen informatie gevonden die er op duidt dat er in Nederland productielocaties zijn van melamineschuim.

### Bronnen:

- <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/BASOTECT>
- Melamine foam in Dentistry. In: International Journal of Dental Hygiene 13 , 2015; 239—240.

## 4.8 Beton

De zogenaamde (super)plastificeerders maken beton minder poreus, sterker en dichter, zonder verlies aan verwerkbaarheid. Tijdens de verharding van het beton blijven de cementkorrels beter op afstand van elkaar door elektrostatische afstoting en door de aanwezigheid van moleculen tussen de korrels. Beide principes leiden tot een betere verwerkbaarheid van de betonmortel, omdat de cementkorrels elkaar niet raken en daardoor beter langs elkaar glijden.

Traditioneel wordt er in betonmortel meer water toegevoegd dan voor de chemische verharding (hydratie) nodig is. Het extra water zorgt voor een goede verwerkbaarheid, maar het heeft ook nadelen. Het verdampt na het uitharden en laat daarbij holle ruimten achter. Dat komt de sterkte en dichtheid van het beton niet ten goede.

De industrie heeft hiervoor (super)plastificeerders ontwikkeld: hulpstoffen die een deel van het water in de betonmortel vervangen. Het gebruik van superplastificeerders verlengt de verwerkbaarheidsperiode met wel tweeënhalve uur en bij prefab-producten hoeft het beton niet meer 'getrild' te worden. Bekende soorten (super)plastificeerders zijn middelen op basis van naphthaleensulfonaat (BNS) of **melaminesulfonaat (SMF)**.

### Bronnen:

- Cobouw, Beton dichter met nieuwe generatie plastificeerder, 20 november 1997
- Beton kenniscentrum: <http://betonhuis-betonmortel.nl/>

Producenten in Nederland:

- ChemCom Farmsum.
- *Master Builders Solutions* Nederland (BASF-filiaal te Oosterhout (NB)).

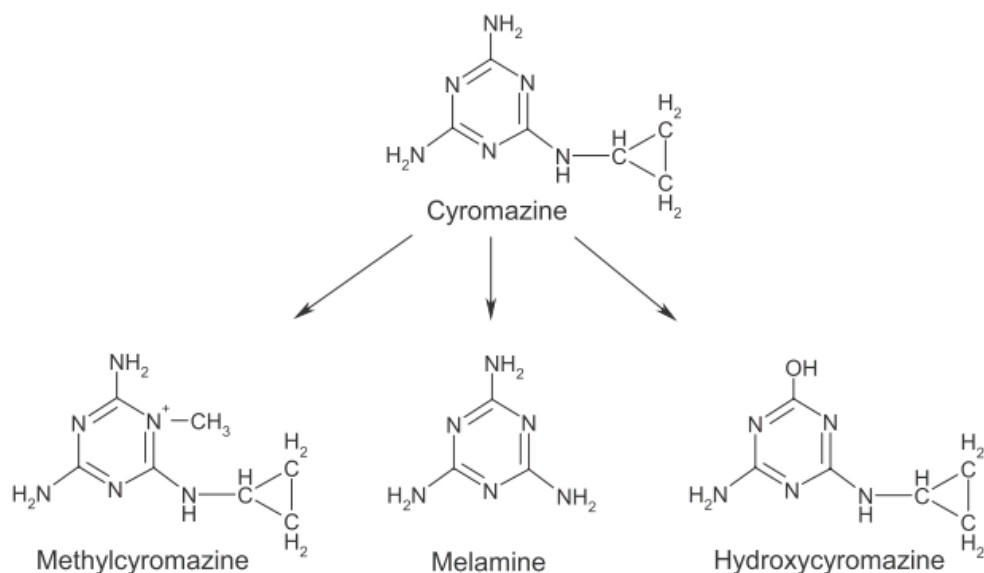


## 4.9 Gewasbescherming

Cyromazine is een insecticide en acaricide. Een belangrijke metaboliet van cyromazine is melamine.

Afbeelding 22 Metabolische routes van cyromazine. Bron: *Cyromazine*, 2006.

Figure 2. Proposed metabolic pathway of cyromazine in rats



Ongeveer 7% van cyromazine metaboliseert in vivo (ratten) in melamine. Het risico van cyromazine, of een van de metabolieten in de bodem (waaronder grondwater) wordt echter als laag ingeschat. Onder realistische worst-case scenario's is voor melamine - als metaboliet in het grondwater - ingeschat dat de concentraties beneden de 0,001 µg/l liggen.<sup>5</sup>

Volgens de Toelatingen databank van het College voor de toelating van gewasbeschermingsmiddelen en biociden (*Ctgb*) zijn in Nederland vier middelen toegelaten die als werkzame stof Cyromazine bevatten (zie Afbeelding 23).

Afbeelding 23. Toelatingen met als werkzame stof: Cyromazine

Naam middel	⇄ Toelatingsnummer	⇄ Datum ondertekening	▲ Expiratiedatum
Trigard 100 SL	12014	10-8-2018	31-12-2019
Larvokill	15597	23-3-2018	9-9-9999
MS Madendood Plus	14596	3-3-2017	9-9-9999
NEPOREX 2 WSG	12016	3-3-2017	9-9-9999

<sup>5</sup> Christiane Vleminckx (Institut Scientifique de Santé Publique, Brussel) en Helen Hakansson (Karolinska Institute, Stockholm), *Cyromazine*, 2006

## 4.10 Kunstmest

Uit Afbeelding 24 valt te concluderen dat melamine als kunstmest geen succes is geweest, verboden is in de USA en ook niet in West-Europa wordt toegepast. Blijkbaar resulteert technisch bereid melamine, indien toegepast in de hoeveelheden die vereist zijn voor een bevredigende bemesting van de plant, tot middelmatige of zelfs ernstige fytotoxiciteit.<sup>6</sup>

Afbeelding 24. M.E. Trenkel, *Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture* (International Fertilizer Industry Association (IFA) Paris, France, 2010), blz. 29.

### Melamine (1,2,5-triazine-2,4,6-triamine) – 66% N

Melamine is produced worldwide in large quantities (about 600,000 t per year), because it is the basic raw material for the production of various melamine resins (laminates, glues, adhesives, water repellents, fire retardants, etc.).

Because of its chemical structure, it is very slowly soluble and it was tested as slow-release N fertilizer by the Tennessee Valley Authority (TVA) in the USA, some decades ago. In the early 1980s, the former Melamine Chemicals Inc. (Louisiana, USA) tentatively developed an urea-melamine fertilizer (Super 60) and carried out some trials on rice to test its delayed nitrogen release ('time release' fertilizer system). However, the results were inconclusive, and the product was never commercialized. Melamine Chemicals also carried out tests to increase the crush strength of urea granules/prills by adding melamine (US-Patent 1977).

No information is available as to whether melamine spike and stake fertilizers, which in the USA had been offered in the seventies/early eighties as controlled-release fertilizers for use on house plants and ornamental shrubs and trees, has ever had wider use.

There is no data available about the decomposition of melamine in the soil (hydrolytic decomposition). Melamine is non-hazardous, non-toxic and non-allergic; it has no acute or chronic toxic effects on human health. There is no scientific data demonstrating that the use of melamine as N fertilizer (whether conventional or slow-release) has ever led to toxic effects on animals or men<sup>1</sup>.

In the USA, EPA has banned any use of melamine-based fertilizers. There is also no registration for use of melamine-based fertilizers in Western Europe (Hähndel, 2009)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> The latest concerns about melamine had nothing to do with its possible use as slow-release fertilizer. They were because some baby-milk powder producers in China replaced protein substances by melamine. The calculation of the protein content, based on the Kjeldahl method for total N was correct, however, the babies became ill or even died from protein deficiency and with too large a direct intake of melamine blocking the kidney system.

<sup>2</sup> This is confirmed by a worldwide melamine survey by IFA among its urea producing members to investigate whether there is hard evidence of possible use of melamine as a fertilizer. The survey of 80 companies in 50 countries in late November 2008 covered 98% of the world's urea production. The 30 companies that replied confirmed that they had no knowledge about the current use of melamine in commodity fertilizers. The response equated to 84% of the world production of urea.

Echter, uit een onderzoek van de *Chemisches- und Veterinäruntersuchungsamt* (CVUA) te Stuttgart<sup>7</sup>, blijken toch aanzienlijke gehalten melamine en cyanuurzuur aanwezig te zijn in groenten, die niet zijn te herleiden tot het gewasbeschermingsmiddel Cyromazine, maar aan **kunstmest**. Analyse van 19 verschillende soorten kunstmest toonde in some gevallen de aanwezigheid van melamine en cyanuurzuur aan. Daarnaast blijkt de kunstmest Cyanamide in de bodem te kunnen transformeren in melamine. Zie Afbeelding 25 en Bijlage A.

Afbeelding 25. Gehalten Cyromazine, Melamine en Cyanuurzuur in groenten. Bron: CVUA Stuttgart.

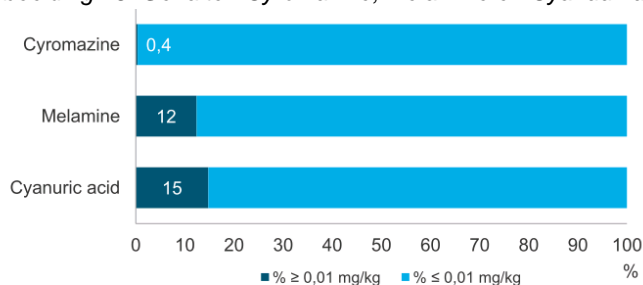


Figure 1: Residues in analyzed Plant Commodities (2013 – 2016)

<sup>6</sup> Zie <https://patents.google.com/patent/NL8005085A/nl>

<sup>7</sup> Simone Adam, e.a: *Residue Findings of Melamine and Cyanuric Acid in Food* (CVUA Stuttgart 2016).

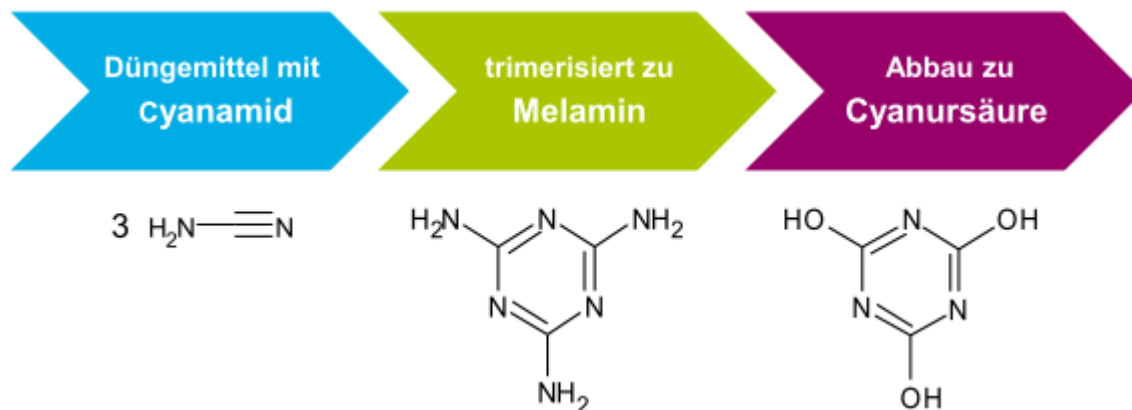


#### 4.10.1 Cyanamide (kalkstikstof)

Kalkcyanamide (hoofdbestanddelen kalk en cyanamide (CAS 420-04-2) ), is een middel dat al ruim negentig jaar wordt gebruikt als meststof. Het wordt op synthetische wijze geproduceerd met kalksteen waaraan men stikstof toevoegt. Na het uitstrooien zet kalkcyanamide zich onder invloed van de bodemvochtigheid in verschillende stappen om in kalk (bodemverbeteraar) en ammoniumstikstof (opneembaar door planten).<sup>8</sup>

Het onderzoek van CVUA stelt dat Cyanamide (in de bodem) wordt omgezet naar melamine.

Afbeelding 26. CVUA: Transformatie Cyanamide naar melamine en cyanuurzuur.



Afbeelding 27. Proeven met kalkstikstof. Bron: De Telegraaf, 05-01-1929



Afbeelding 28. De werking van kalkstikstof. Bron: nutrinorm.nl

### De werking van kalkstikstof

#### Kalkstikstof, een meststof met een nevenwerking

Kalkstikstof ook wel calciumcyanamide ( $\text{CaNCN}_2$ ) is een speciale meststof met 21% N, waarvan minimaal 16% langzaamwerkende cyanamidestikstof. De meststof is echter wel 100% duurder dan Nutramon-KAS.

Het is geen algemeen gebruikelijke meststof, maar kan vanwege zijn specifieke nevenwerkingen interessant zijn. Het wordt toegepast op grasland en in de vollegrondsgroenten- en sierteelt.

Het werkt tevens als een contactherbicide en heeft een dodende werking op slakken. Het kan zowel eieren van slakken als jonge slakken doden. In de praktijk wordt ook een remmende werking op sclerotinia en knolvoet gerapporteerd.

<sup>8</sup> Informatie van Triferto, Doetinchem. Zie: <http://www.triferto.eu/nl/retail/perlka---kalkstikstof>

## 5 UITGANGSLIJST BEDRIJFSLOZINGEN MELAMINE

Vanuit de (bedrijfs)informatie die tijdens de Quick-Scan is verzameld en de bronnen die daarbij zijn geraadpleegd, is een uitgangslijst samengesteld met bedrijfslocaties waar (potentieel) melamine(derivaten) worden toegepast. Het gaat dan om de bedrijven die reeds -als voorbeeld- zijn genoemd, maar ook alle papier- en lederfabrieken in Nederland (op basis van de brancheverenigingen en literatuur) zijn in de uitgangslijst opgenomen.

Voor de Chemiesector bleek de website Chemie in Nederland (<https://chemieinnederland.nl/nl/producenten>)

Chemie in Nederland van de Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie (VNCI) bevat alle informatie over producenten, handelaren en dienstverleners in de Nederlandse chemische industrie. Hiermee kunt u per product, merk of dienst achterhalen welke bedrijven dit leveren. Per bedrijf vindt u bovendien alle diensten, contactgegevens en locaties.

Deze 'Wikipedia' van de chemie is uniek in de wereld en vervangt het vroegere papieren 'Handboek Producten Nederlandse Chemie'.

een mooie aanvullende bron om bedrijfslocaties inhoudelijk te kunnen screenen.

Op Chemie in Nederland staan vier handelaren vermeld in melamine(derivaten). Mogelijk kunnen die via het Ministerie benaderd worden met een informatieverzoek naar (groot)afnemers.

- Melamine: <https://www.vivochem.nl/>; <http://www.khchemicals.com/>; <https://www.helmbenelux.com/>
- HMMM: <http://www.vogler.nl/>

### 5.1 Emissieregistratie

De emissieregistratie ([emissieregistratie.nl](http://emissieregistratie.nl)) verzamelt informatie over de emissies van circa 350 voor het milieubeleid relevante stoffen en stofgroepen naar zowel bodem, water als lucht. Deze gegevens worden gecontroleerd en bewerkt en geregistreerd in de centrale database van de emissieregistratie. De database bevat de gegevens van individueel geregistreerde puntbronnen, waaronder SBI-codes. De emissieregistratie wordt uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van IenW. De regie en aansturing van de emissieregistratie is ondergebracht bij het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM).

Vanuit de emissieregistratie is een export gemaakt van alle bedrijven waarvan emissies van N-totaal bekend zijn voor 2015 (meest actuele peiljaar): zowel wat betreft emissies naar het riool als belasting van het oppervlaktewater. Vervolgens is een subselectie gemaakt van bedrijven met SBI-codes betreffende de sectoren Chemie (inclusief kunstproductie en lijmen) en de Papierindustrie (SBI-codes van de overige sectoren uit de Quick-scan, zijn niet vertegenwoordigd in de export). De subselectie bestaat uit 40 bedrijfslocaties en is in zijn geheel toegevoegd aan de database (uitgangslijst).

### 5.2 Landsdekkend Beeld 2005

In de database van het *Landsdekkend Beeld 2005* is specifiek gezocht naar bedrijven binnen de Houtplaatindustrie. Behalve het reeds bekende Trespa Weert en enkele voormalige (niet meer bestaande) houtplaatfabrieken (zoals Formica), zijn er geen relevante locaties gevonden.

### 5.3 Samenstelling uitgangslijst melamine

Vanuit de Quick-scan en de subselectie vanuit Emissieregistratie.nl is een uitgangslijst van 78 locaties samengesteld. In de uitgangslijst zijn adresgegevens en hyperlinks naar (bedrijfs)websites met toelichtende informatie opgenomen. Indien relevant/mogelijk is ook een korte toelichting op de productieprocessen en/of producten opgenomen. Zodoende kon een eerste snelle screening plaatsvinden van de uitgangslijst, waarbij de bedrijfslocaties zijn onderverdeeld in onderstaande 6 categorieën:

1. Gebruik van melamine bevestigd.
2. Gebruik van melamine derivaten bevestigd.
3. Gebruik van melamine derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk.
4. Gebruik van melamine derivaten niet aannemelijk.
5. Onbestemd.
6. Bedrijf niet meer actief.

Tabel 2. Indeling Uitgangslijst Melamine

Sector	Conclusie	Aantal
Chemie: potentiële productie en /of toepassing van melamine-derivaten	Gebruik van melamine bevestigd	1
Chemie: potentiële productie en /of toepassing van melamine-derivaten	Gebruik van melamine-derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk	8
Chemie: potentiële productie en /of toepassing van melamine-derivaten	Onbestemd	2
Chemie: potentiële productie en /of toepassing van melamine-derivaten	Gebruik van melamine-derivaten niet aannemelijk	16
Coatings	Gebruik van melamine-derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk	2
Houtplaatindustrie	Gebruik van melamine-derivaten bevestigd	1
Houtplaatindustrie	Gebruik van melamine-derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk	2
Houtplaatindustrie	Bedrijf niet meer actief	1
Kunststofproducten	Gebruik van melamine-derivaten bevestigd	2
Kunststofproducten	Gebruik van melamine-derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk	3
Kunststofproducten	Gebruik van melamine-derivaten niet aannemelijk	3
Leder	Gebruik van melamine-derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk	7
Papier	Gebruik van melamine-derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk	22
Papier	Gebruik van melamine-derivaten niet aannemelijk	1
Rubber- en (auto)banden	Gebruik van melamine-derivaten bevestigd	1
Textiel	Gebruik van melamine-derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk	6

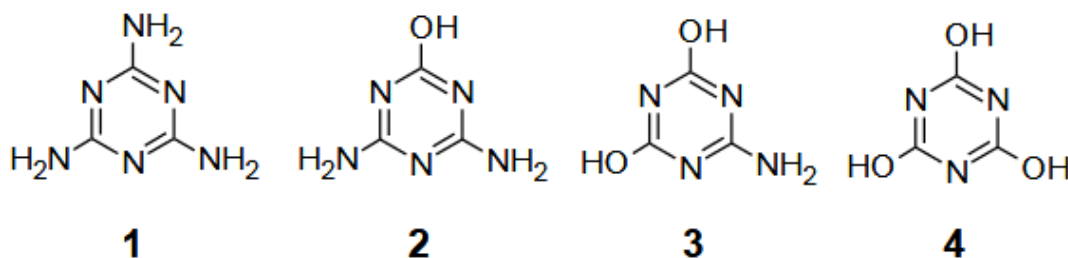
*Tabel 3. Samenvattend overzicht indeling Uitgangslijst Melamine*

Conclusie	Aantal
Gebruik van melamine bevestigd	1
Gebruik van melamine-derivaten bevestigd	4
Gebruik van melamine-derivaten niet bevestigd, maar wel aannemelijk	50
Onbestemd	2
Gebruik van melamine-derivaten niet aannemelijk	20
Bedrijf niet meer actief	1

## 6 CYANUURZUUR

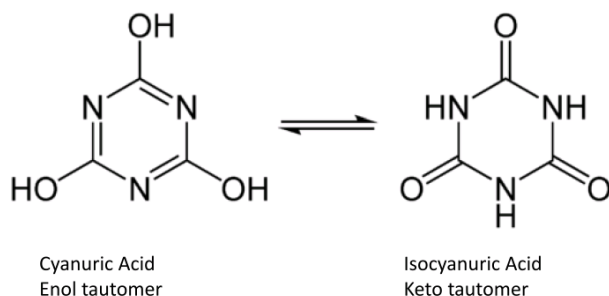
Cyanuurzuur (2,4,6-trichloor-1,3,5-triazine of isocyanuurzuur, CAS 108-80-5) is een zogenaamde 'structurele analoog' van melamine en kan worden aangetroffen als onzuiverheid van melamine. Melamine kan door bacteriële hydrolyse via drie opeenvolgende deaminaties<sup>9</sup> afgebroken worden tot de analogen: Ammeline (CAS 645-92-1), Ammelide (CAS 645-93-2) en Cyanuurzuur.

Afbeelding 29: 1= Melamine; 2= Ammeline ; 3 = Ammelide ; 4 = Cyanuurzuur



Cyanuurzuur is een belangrijk tussenproduct voor de synthese van een verscheidenheid aan organische verbindingen, waaronder epoxyharsen, gechloreerde derivaten, detergentia, antioxidanten, kleurstoffen, pesticiden en antitumormiddelen.

Afbeelding 30. Cyanuurzuur en Isocyanuurzuur (keto-enoltautomerie)



Er bestaan twee typen methoden voor de synthese van cyanuurzuur: de productie met ureum als uitgangsmateriaal en de andere methode omvat de polymerisatie van cyanogeenchloride, of de behandeling van HCN en Cl in aanwezigheid van een katalysator.<sup>10</sup> Van de twee methodes is het gebruik van ureum traditioneler, economischer en gemakkelijker omdat men doorgaans producten van hogere kwaliteit kan verkrijgen met een betere opbrengst. Bovendien is het eenvoudiger om op te schalen voor productie met gewone apparatuur.<sup>11</sup> Voor 1997 is een wereldwijd productiecijfer bekend. Deze bedroeg 160.000 ton [Bron: <http://www.hmdb.ca/>].

### 6.1 Belangrijkste toepassing

Cyanuurzuur als (eind)product wordt binnen de zwembadenbranche veelvuldig gebruikt als stabilisator. Het cyanuurzuur vormt een zwakke binding met het vrije chloor (N-Cl) in het zwembadwater en biedt zo bescherming tegen de ultraviolette stralen die vrij chloor afbreken. Het grote nadeel van het gebruik van cyanuurzuur is dat deze stof achterblijft in het water, waardoor de vrije chloor minder actief wordt. Indien de concentratie cyanuurzuur groter dan 70 mg/l is, is de werking en desinfectiekracht van vrij chloor minimaal.

<sup>9</sup> Het onttrekken van een aminogroep (-NH<sub>2</sub>) aan een organische verbinding.

<sup>10</sup> F. Gerd. *Synthesis, properties and dimerization study of isocyanic acid*. In: Z. Naturforsch. B Chem. Sci. 2002, 57, 19–24

<sup>11</sup> Dong-Mei She, e.a., *Liquid-Phase Synthesis of Cyanuric Acid from Urea*. In *Molecules* 2010, 15.

Dit heeft als gevolg dat het water groen wordt (algengroei) en/of niet meer gedesinfecteerd is. Cyanuurzuur wordt eveneens giftig voor de mens bij concentraties groter dan 70 mg/l. De enige manier om de concentratie cyanuurzuur te verlagen is door het zwembad te reinigen en het water te verversen.

Bij het Ctbg zijn er geen actuele registraties meer van middelen met als werkzame stof cyanuurzuur.

Afbeelding 31. Vervallen registraties bij het Ctbg van middelen met cyanuurzuur als werkzame stof.

Naam middel	Toelatingsnummer	Datum ondertekening	Expiratiedatum
Melpool ICA	9570	9-6-2006	31-8-2006
TEVAN STABILISATOR	9455	7-5-2004	31-1-2005
CYANUURZUUR/CHLOOR-STABILISATOR	9814	10-11-1995	1-11-1995
MELPOOL ICA	9676	30-6-1995	1-9-1995

### 6.1.1 Gechloreerde derivaten

Het voornaamste gebruik van cyanuurzuur is echter als chemisch tussenproduct (grondstof) voor de productie van de volgende drie gechloreerde derivaten: Dichloorisocyanuurzuur (CAS 2782-57-2), Trichloorisocyanuurzuur (CAS 87-90-1) en Natriumdichloorisocyanuraat (CAS 2893-78-9)

**Di- en Trichloorisocyanuurzuur<sup>12</sup>** worden gebruikt als biocide (algicide en bactericide) en als (zwembaden)desinfectans. In water ontleedt het en vormt het waterstofhypochloriet (dat desinfecterend werkt) en cyanuurzuur (stabilisator). Omdat Trichloorisocyanuurzuur een groter percentage beschikbaar chloor heeft, is het een sterker (zwembad)desinfectans dan Dichloorisocyanuurzuur.

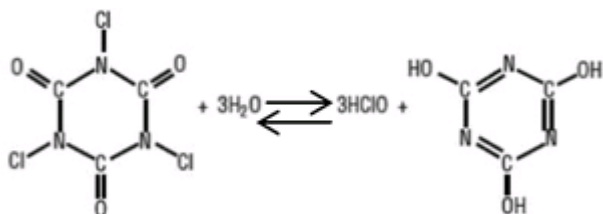
Afbeelding 32 Trichloorisocyanuurzuur in (zwembad)water

<sup>12</sup> ECHA noemt de stof Symclosene. Binnen de 'Industrie spreekt men van Trichlor

ECHA noemt de volgende toepassingen: leather treatment products, adhesives and sealants, pH regulators and water treatment products, textile treatment products and dyes, non-metal-surface treatment products, laboratory chemicals, coating products and fillers, putties, plasters, modelling clay. This substance is used for the manufacture of: textile, leather or fur.

Er is geen Nederlandse REACH registrant/supplier bekend.

Bij het Ctbg zijn 8 actuele en 9 vervallen toelatingen voor trichloorisocyanuurzuur als werkzame stof en geen enkele (actuele en/of vervallen) toelating voor dichloorisocyanuurzuur als werkzame stof.



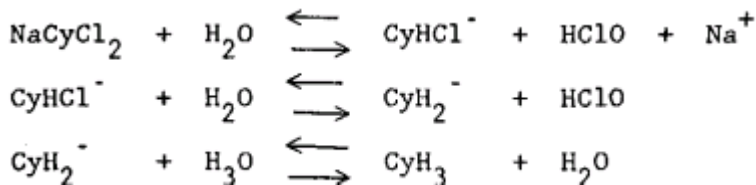
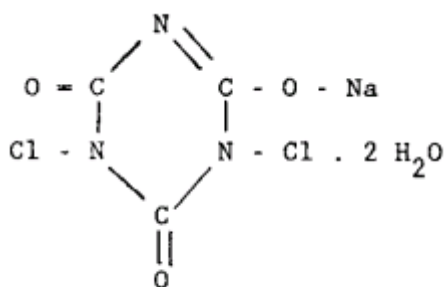
Chloor en reactieve chloorverbindingen behoren in Nederland en wereldwijd tot de meest gebruikte desinfectiemiddelen. In België, waar het gebruik van biociden sinds enige jaren wordt geregistreerd, was natriumhypochloriet met 1749 ton in 2011 het meest gebruikte desinfectiemiddel. Het gebruik van calciumhypochloriet bedroeg 30 ton, dat van **tri- en dichloorisocyanuurzuur 207, respectievelijk 56 ton** en dat van chloordioxide <2 ton. 235 De middelen worden op grote schaal toegepast voor de desinfectie van drinkwater, zwembadwater, koelwater en afvalwater. Daarnaast worden ze zeer veel gebruikt voor de desinfectie van harde oppervlakken in de gezondheidszorg, de levensmiddelensector en de particuliere sector. Andere toepassingen betreffen de desinfectie van endoscopen, antibacterieel mondwater, wortelkanaal-desinfectie, de decontaminatie van pluimveekarkassen, groente en fruit en de bestrijding van mastitis bij melkvee. Behalve als desinfectiemiddelen worden reactieve chloorverbindingen ook in grote hoeveelheden gebruikt als schoonmaak- en als bleekmiddel in de (papier)industrie. [Bron: Gezondheidsraad, Resistentie door desinfectantia, Den Haag 2016].

**Natriumdichloorisocyanuraat**<sup>13</sup> is ook een gechloreerde verbinding van isocyanuurzuur.

Afbeelding 33. Natriumdichloorisocyanuraat : structuurformule en oplossingsreactie in water. Bron: Bloemeteeltinformatie. Nr. 36, Mei 1990.

<sup>13</sup> ECHA noemt de stof Troclosene Sodium.





Natriumdichloorisocyanuraat lost zeer snel op en bevat een vrij hoog gehalte aan werkzaam chloor (65%).

ECHA noemt de volgende toepassingen: "This substance is used in the following products: washing & cleaning products, leather treatment products, textile treatment products and dyes, adhesives and sealants, coating products, fillers, putties, plasters, modelling clay and pH regulators and water treatment products."

Er is geen Nederlandse REACH registrant/supplier bekend.

Bij het Ctbg zijn 39 actuele en 39 vervallen toelatingen bekend voor natriumdichloorisocyanuraat als werkzame stof.

In tegenstelling tot trichloorisocyanuurzuur komt al het beschikbare vrije chloor direct in oplossing.

Het gebruik van natriumdichloorisocyanuraat als desinfectans is wijdverspreid. Ter illustratie enkele voorbeelden:

- Bij een onderzoek van Van Hall Larenstein naar geschikte methodes voor het reinigen en ontsmetten van Slagroommachines werd in 17% van de gevallen gebruik gemaakt van natriumdichloorisocyanuraat.
- "*Chrysal CVBN is een voorbehandelingsmiddel voor kwekers, boekettenmakers en bloemisten in tabletvorm. Het chloortablet is makkelijk in gebruik en lost snel en reukloos op in water. Chrysal CVBN behoudt de kwaliteit van bloem en blad. Verder neutraliseert CVBN het schadelijke narcissenslijm in gemengde boeketten en voorkomt het slap hangen van de Gerbera.*"  
[<https://www.youtube.com/watch?v=00J0BIEEmuc>].
- Nederlands Huisartsen Genootschap – 2017, Overzicht reinigingsmiddelen en desinfectantia: "Bij het desinfecteren van grotere oppervlakken (> 0,5 m<sup>2</sup>) heeft een chloorpreparaat de voorkeur. Gebruik bij voorkeur chloorpreparaten op basis van natriumdichloorisocyanuraat. Deze werken sneller en zijn stabiel dan andere chloorverbindingen. Een chlooroplossing is beperkt houdbaar en moet ten minste dagelijks vers worden aangemaakt."

## 6.2 Productielocaties in Nederland

Er zijn geen productielocaties van cyanuurzuur in Nederland bekend. Het meeste cyanuurzuur wordt in China en Japan vervaardigd en ook de Verenigde Staten kent enkele productielocaties (in 2014, 3 stuks).

Begin jaren '80 vond er een groot Amerikaans onderzoek plaats door de *United States International Trade Commission*: Cyanuric acid and its chlorinated derivatives from Japan. (USITC Publication-1513, April 1984)



in verband met een handelsconflict met Japan. In de publicatie van het USITC wordt ook de situatie in West-Europa (voor 1981) geschetst. Op dat moment zijn er drie productielocaties, waarvan geen in Nederland (zie Afbeelding 34.)

Afbeelding 34. USITC Publication-1513, April 1984, blz. A-27.

**Western Europe 1/**

Western European consumption of cyanuric acid and its chlorinated derivatives in 1981 was 22.5 million pounds, consisting of 15.4 million to 16.5 million pounds produced in Western Europe and of imports of 8.8 million to 9.3 million pounds. Of the 8.8 million to 9.3 million pounds imported into Western Europe, approximately 6.0 million pounds were from the United States, and the remainder was from Japan. Western Europe exported approximately 2.2 million pounds in 1981, mainly to the Republic of South Africa, Kenya, and Australia. Principal uses for chlorinated derivatives in Western Europe are dishwashing compounds and swimming pool sanitization. Western European producers of chlorinated derivatives are in the United Kingdom, France, and Spain. Annual capacity to produce the derivatives in Western Europe in 1981 totaled 24 million pounds.

In the United Kingdom, Chlor-Chem, Ltd., produces the derivatives at its plant in Widnes, Cheshire. Chlor-Chem is 50 percent owned by FMC Corp. (U.S.A.) and 50 percent owned by FMC (Holdings), Ltd. Chlor-Chem's annual capacity in 1981 was 11.2 million pounds. \* \* \*

In France, Société Toulousaine de Syntese SA (STS) produced the derivatives at its plant in Toulouse, Haute-Garonne. Annual capacity of STS in 1981 was 11.0 million pounds.

In Spain, Derivados Electroquimicos produced the derivatives at its plant in Llerona, Barcelona. Annual capacity in 1981 was 1.8 million pounds.

Op 21 september 2001 vloog de chemische fabriek AZF(voormalig STS) in Toulouse de lucht in. Daarbij vielen dertig doden, 2.500 omwonenden raakten gewond, van wie velen aan het gehoor. De fabriek werd in puin gelegd, 32 duizend huizen liepen schade op. Eigenaar Total heeft bijna 2 miljard euro schadevergoeding uitbetaald aan gedupeerden. [Bron: Volkskrant, 23 februari 2009].

Ook binnen de Europese Unie speelt een handelsconflict vergelijkbaar met dat tussen de VS en Japan: *Request for expiry review of the antidumping duties imposed on imports of trichloroisocyanuric acid (TCCA) originating in the People's Republic of China* (2004-2017). Uit de verschillende documenten van de Europese Commissie omtrent dit dossier, blijkt wederom geen Nederlandse productielocatie. De drie genoemde bedrijven in Afbeelding 35 zouden een Europees marktaandeel van 45% hebben. Tevens wordt ook het grote verschil in aantal tussen Europese en Chinese fabrikanten inzichtelijk.

Afbeelding 35. Partijen in het handelsconflict m.b.t. trichloroisocyanuurzuur.

### European Producers

Ercros S.A. (Spain)  
Inquide S.A. (Spain)  
3VSigma (Italy)

### Chinese Producers

Hebei Jiheng Group Chemical Co Ltd  
Heze Huayi  
Puyang Cleanway  
Liaocheng City Zhonglian Industry Co. Ltd  
Juancheng Kangtai Chemical Co. Ltd  
Changzhou Jiesheng Chemical Co Ltd  
Changzhou Chemical (Branch Of China National Salt Industry) Co Ltd  
Changjiang (Changzhou) Chlor-Alkali Joint Development Co Ltd  
Guangxi Nanning Chemical Co Ltd  
Zhucheng Taisheng Chemical Co Ltd  
Heze Wolan Chemical Co Ltd  
Hengshui Jiewei Chemistry Co Ltd  
Inner Mongolia Lantai Industry Co Ltd  
Wenshang Jiewei Chemical Co Ltd  
Yantai Hengbang Chemical Co Ltd  
Liaocheng Huaao Chemical Co Ltd  
Taian Huawei Disinfectant Co Ltd  
Anhui Suzhou City S.D.F. Chemical Industry Co Ltd  
Qingdao Tianyuan Chemical Co Ltd  
Handan City Ruibang Fine Chemical Co Ltd  
Xuzhou Kws Disinfectant Co Ltd  
Shandong Guangwei Antiseptic Co Ltd  
Juancheng Ouya Chemical Co Ltd  
Hebei Kongxiang Chemical Group Co Ltd  
Sahngdong Yangguang Chemical Co Ltd  
Hebei Langfang City Sanwei (Triple Well) Chemical Co Ltd  
Shandong Daming Disinfection Technology Co Ltd

## 6.3 Uitgangslijst Cyanuurzuur

Het opstellen van een afzonderlijke uitgangslijst voor (iso)Cyanuurzuur en zijn gechlorideerde derivaten heeft geen meerwaarde. Bij de productie en of toepassing van melamine bestaat kans op de aanwezigheid van cyanuurzuur. Hetzij als onzuiverheid, of als bacteriële hydrolyse. De voornaamste industriële producttoepassingen (Textiel, Papier, Leder, Coatings en Lijm) komen overeen met de sectoren die ook voor melamine gelden.

Belangrijker dan de producttoepassingen, is echter het wijdverbreide gebruik van de gechloreerde derivaten als biocide, desinfectans en zwembadstabilisator. Toepassing als biocide in koelwatersystemen of beregeningswater kan tot rechtstreekse emissie op het oppervlaktewater leiden. Emissies op de riolering leidt indirect, via de RWZI's, tot emissie op het oppervlaktewater.

Enkele kentallen van potentiële emissiebronnen voor cyanuurzuur(derivaten):

- Ruim 1000 binnenzwembaden (Arcadis, Onderzoek onderhoudsplicht roestvaststaal in zwembaden).
- 186 buitenbaden (Nederlandse Stichting Water- & Zwemveiligheid).
- 134 ziekenhuizen (Stichting DHD).
- 5.028 huisartsenpraktijken (NIVEL).
- 4.600 tandartsenpraktijken (KNMT).
- 90 schoonmaakbedrijven met 100 of meer werkzame personen (CBS).
- Verbruik in België (2011) : tri-chloorisocyanuurzuur 207 ton en di-chloorisocyanuurzuur 56 ton.

## 7 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

“Inzicht verschaffen in bedrijfsmatige lozingen van melamine en cyanuurzuur direct in oppervlaktewater, of indirect via een RWZI”, dat was de (oorspronkelijke) onderzoeksvraag en het uitgangspunt voor deze studie.

### 7.1 Melamine

Voor melamine lijkt deze vraag in eerste instantie snel en relatief eenvoudig te beantwoorden. Er is maar één productielocatie van melamine in Nederland: *OCI Nitrogen* te Geleen. Wel betreft het dan gelijk verreweg de grootste productielocatie voor melamine ter wereld, met een 60% (!) hogere productie dan de één na grootste productielocatie. Naast deze productielocatie is er één bedrijf achterhaald, *ChemCom* te Farmsum, waarvan bekend is dat er grootschalig melamine wordt verbruikt ten behoeve van de productie van melamine-kunstharsen. *OCI Nitrogen* en *ChemCom* zijn de enige locaties in Nederland waarvan tijdens deze bureaustudie is achterhaald dat melamine wordt geproduceerd en verbruikt en er dus kans bestaat op bedrijfsmatige lozingen richting oppervlaktewateren.

#### 7.1.1 Melaminederivaten

Tot zover de snelle en relatief eenvoudige beantwoording van de onderzoeksvraag. De bureaustudie heeft immers ook inzichtelijk gemaakt dat melamine nagenoeg voor 100% een tussenproduct is en dient als grondstof voor het maken van melamineharsen. Er is een grote diversiteit aan harsen mogelijk, met allerlei mogelijke soorten melaminederivaten. De meest gangbare en op grote schaal toegepaste melaminederivaten zijn echter relatief eenvoudig samen te vatten.

1. Melamine-Formaldehyde (MF) ontstaat uit een reactie tussen melamine en formaldehyde onder basische condities. De reactie vindt in twee stappen plaats: voorcondensatie tot diverse methylolmelamine-verbindingen en een condensatiefase, waarin grote, complexe molecuulstructuren ontstaan (polymerisatie).
  - Melamine-formaldehyde en de goedkopere variant Melamine-Ureum-Formaldehyde wordt grootschalig toegepast binnen de houtplaat- en laminaatindustrie. Volgens cijfers van OCI Nitrogen wordt 75% (!) van de geproduceerde melamine verwerkt voor deze toepassingen.
  - Een andere toepassing van Melamine-Formaldehyde is de productie van kunststofproducten. Het MF wordt dan als perspoeder in een matrix onder hoge druk en verhitting omgezet tot een hard kunststofartikel. Volgens cijfers van OCI Nitrogen wordt 8% van de geproduceerde melamine verwerkt voor deze toepassing.
2. Het voorcondensaat methylolmelamine, dat ontstaat bij de reactie tussen melamine en formaldehyde, kan worden gemethyleerd, gebutyleerd, gesulfoneerd of verschuimd. De resterende 17% van de geproduceerde melamine vindt voornamelijk zijn weg via deze toepassingen.
  - De derivaten TMMM en met name HMMM zijn veelvuldig genoemd in deze studie. Deze melamineverbindingen kunnen driedimensionale polymeernetwerken vormen (*crosslinken*) met verf, drukinkt, coatings, papier, textiel en leder en dragen dan bij een kwaliteitsverbetering van het product (slijtvast, waterafstotend, krimpvrij, betere viscositeit, etc.).
  - Gesulfoneerd methylolmelamine (SMF) wordt toegepast als superplastificeerder in beton
  - Melamineschuim wordt breed toegepast als isolatiemateriaal. Zowel voor temperatuurdoeleinden (warmte/kou) als voor geluid. Een specifieke toepassing is het gebruik van schuim als spons, voor schoonmaakdoeleinden.
3. Melaminepolyfosfaat (MPP) wordt gebruikt als brandvertrager. Welk aandeel van de melamineproductie met deze toepassing is gemoeid, is niet achterhaald.

Omdat melamine nagenoeg 100% wordt toegepast voor de productie van melaminederivaten en deze derivaten op hun beurt weer worden toegepast in legio andere toepassingen en eindproducten, is de oorspronkelijke onderzoeksvraag opeens een stuk minder eenduidig te beantwoorden en rijzen er vooral vragen op:

- Degenereren deze derivaten (eenvoudig) tot melamine?
- Emitteren de derivaten (eenvoudig) uit hun toepassingen?

- Kunnen de derivaten dezelfde schadelijke ‘netwerken’ vormen met cyanuurzuur (combinatietoxicologie) als melamine?
- Zijn de derivaten toxisch en/of schadelijk voor het milieu? Zo wordt HMMM als een *emerging contaminant* beschouwd in Duitsland en was HMMM ook een aandachtsparemeter na de brand bij Vredestein te Enschede.

### 7.1.2 Diffuse emissie melamine

Uit onderzoek van de *Chemisches- und Veterinäruntersuchungsamt* (CVUA) uit Stuttgart blijkt dat sommige kunstmestproducten wel degelijk melamine en cyanuurzuur bevatten. Tevens kan cyanamide (kalkstikstof) in de bodem worden omgezet tot melamine. In het CVUA-onderzoek van groenten worden verrassend hoge concentraties melamine en cyanuurzuur aangetoond. Dit impliceert dat melamine en cyanuurzuur mogelijk diffuus uitspoelen vanuit de landbouw. Het onderzoek van de CVUA is tevens ook van belang voor het (opnieuw) vaststellen van de toelaatbare dagelijkse inname (TDI) voor melamine en cyanuurzuur. Mogelijk is de inname via voedsel groter dan tot dusver werd verondersteld.

Uit enkele onderzoeken blijkt dat uitloging van melamineserviesgoed optreedt via de afwas. Hoe omvangrijk en relevant deze emissieroute is, is echter niet inzichtelijk. Eveneens onbekend zijn potentiële diffuse emissies als gevolg van het reinigen van laminaat, het gebruik van wondersponzen en uitloging van bouwmaterialen en verf/coatings bij auto's.

### 7.1.3 Representativiteit uitganglijst melaminepuntbronnen

- De sectoren ‘Chemie: potentiële productie en/of toepassing van melamine-derivaten’, ‘Coatings’, ‘Papier’ en ‘Leder’ zijn het best geïnventariseerd tijdens de Quick-scan. Voor Papier en Leder geldt zelfs een dekking van 100%. Door het analyseren van emissieregistratie.nl en het raadplegen van Chemie in Nederland, zijn ook de sectoren Chemie en Coatings zeer uitvoerig en grondig geïnventariseerd.
- Betonfabrieken zijn in het geheel niet meegenomen. De werkgeversorganisatie voor de betonproductenindustrie (BFBN) noemt ruim 100 leden. Het Handelsregister KvK telt onder SBI-code 2363 *Vervaardiging van stortklare beton*, 118 adressen. Dit aantal locaties is dus mogelijk een aanvulling op de uitganglocaties. Op dit moment is echter niet inzichtelijk of betonfabrieken relevante emissiepunten zijn. Meer informatie over de samenstelling van het effluent is eerst wenselijk.
- Hoewel het meeste melamine, als MF-hars, zijn weg vindt naar de houtplaat- en laminaatindustrie, zijn er tijdens de Quick Scan (naast Trespa) maar 2 andere mogelijk relevante bedrijfslocaties geïnventariseerd. Hoewel Nederland bijna al haar plaatmateriaal importeert en voor zover bekend geen laminaatproductie plaatsvindt, lijkt een extra verdieping naar deze sector toch wenselijk. Bijvoorbeeld door het contacteren van de brancheorganisatie of houtkennisinstituten. Het opvragen van de 21 adreslocaties die in het Handelsregister KvK - onder SBI-code 1621 *Vervaardigen. fineer/plaatmateriaal op houtbasis* – vermeld staan is ook een optie.
- Binnen de sector ‘vervaardiging van kunststofproducten’ is gebruik van melamineharsen het vaakst aangetoond en zijn waarschijnlijk ook de meest evidente bedrijfslocaties opgenomen in de uitganglijst. Het nader analyseren van de emissiestromen binnen de bedrijfsprocessen en de samenstelling van het bedrijfsafvalwater lijkt op dit moment meer relevant, dan het vergroten van de potentiële werkvoorraad aan bedrijfslocaties. Het Handelsregister KvK telt onder SBI-code 2016 *Verv. kunststof in primaire vorm* 140 adressen en onder SBI-code 2733 *Verv. schakelaars/stekkers/stopcontacten* 9 adressen.
- Textielveredeling lijkt vanwege het mogelijke gebruik van impregneerbادهn vergelijkbaar met de papiersector. Helaas is de sector wel veel minder goed inzichtelijk. In de Uitganglijst zijn nu 6 bedrijfslocaties opgenomen. Het Handelsregister KvK telt onder SBI-code 1330 *Textielveredeling* een 166 bedrijfslocaties. Hier zullen echter ook niet relevante bedrijven als zeefdrukkerijen en textielprinting shops deel vanuit maken. In eerdere sectorstudies (CUWVO/RIVM) wordt het aantal bedrijven dat werkt met impregneermiddelen geschat op 30.
- De rubber (auto)banden industrie is vanuit de Quick Scan niet goed inzichtelijk. Er zijn twee brancheverenigingen, die op hun website echter niet de leden vermelden. Het Handelsregister KvK telt onder SBI-code 2017 *Verv. synth. rubber in primaire vorm*, 11 adressen; SBI-code 2211 *Verv. rubberbanden/loopvlakvernieuwing*, 14 adressen en SBI-code 2219 *Verv. producten van rubber (geen*



banden) 73 adressen. Gezien de hoge concentraties HMMM bij Vredestein, is nader onderzoek naar deze sector gewenst.

- Locaties waar mogelijk Cyanamide-kunstmest is toegepast, zijn niet te inventariseren. Het inventariseren van Nederlandse producenten/groothandelaars van Cyanamide is niet zinvol wat betreft emissiebronnen (er wordt immers geen gebruik gemaakt van melamine en/of cyanuurzuur). Deze bedrijven zijn wel interessante bronnen voor meer zicht op de omvang en gebruik van deze kunstmest.

## 7.2 Cyanuurzuur

Voor cyanuurzuur is de onderzoeksvraag eenduidiger te beantwoorden. Er is geen productielocatie bekend in Nederland. Maar uit deze bureaustudie blijkt dat het inventariseren van puntbronnen (beleidsmatig) weinig meerwaarde heeft. Cyanuurzuur en zijn gechlorideerde derivaten kennen door hun toepassing als zwembadstabilisator, desinfectans en biocide een wijdverbreid diffuus gebruik. Emissie naar het oppervlaktewater, via riolering en RWZI's, is daardoor evident.

Verhoogd risico op combinatietoxicologie met melamine speelt mogelijk bij de productielocatie van melamine. Cyanuurzuur is namelijk onderdeel van het melamineproductieproces en kan daardoor – samen met melamine- aanwezig zijn in het afvalwater.

## 7.3 Aanbevelingen

Op basis van de diverse bevindingen uit de bureaustudie zijn enkele mogelijke vervolgacties opgesteld, waarbij is uitgegaan van de onderstaande drie criteria:

- Risico's voor drinkwatervoorziening;
- Volksgezondheid;
- Anticiperen op de werkwijze zoals uiteengezet in de studie 'Naar een strategie voor opkomende stoffen' (Deltares 2017).

Deze mogelijke vervolgacties zijn:

1. Een verdere verdieping en uitwerking van een drinkwaterrichtwaarde voor melamine en cyanuurzuur. Het RIVM heeft in 2018 (C.E. Smit, RIVM Letter report 2018-0077, Water quality standards for melamine) een voorlopige richtwaarde voor melamine vastgesteld voor oppervlaktewater, dat wordt gebruikt voor de productie van drinkwater. De bevindingen uit onderhavige studie ondersteunen de aanbeveling van het RIVM om: *"uitvoeriger te onderzoeken of melamine en soortgelijke stoffen gelijktijdig voorkomen en wat daarvan de risico's zijn."*
2. Meer inzicht in bovenstroomse emissiepunten en waterkwaliteitgegevens is gewenst. Aan de Rijn (BASF) en Main (INEOS) wordt grootschalig melamine geproduceerd en/of verwerkt. Voor de Maas (Wallonië/Frankrijk) zijn dergelijke grote puntbronnen op dit moment niet inzichtelijk, maar bij Eijsden wordt wel melamine in het Maaswater aangetroffen.
3. Het afvalwater van OCI Nitrogen (ook) analyseren op de aanwezigheid van cyanuurzuur. Vanuit het vergunningenspoor is deze actie wellicht ook noodzakelijk.
4. Voor meer inzicht en voor een goed referentiekader binnen Nederland, is aanvullende informatie over de productielocatie van ChemCom te Farmsum noodzakelijk.
5. Zowel de aanwezigheid in oppervlaktewater, als de milieurelevantie/toxicologie van de belangrijkste melaminederivaten, is op dit moment niet inzichtelijk. In Duitsland is tijdens een onderzoek in 60 van de in totaal 117 monsters – uit drie rivieren - hexamethoxymethylmelamine (HMMM) vastgesteld en wordt de stof als 'emerging contaminant' beschouwd. Meer kennis over de (ir)relevantie van melaminederivaten is derhalve wenselijk.
6. Het afvalwater van de papier-, textiel-, leder- en betonindustrie analyseren op melamine(derivaten).
7. In Duitsland zijn relatief hoge gehalten melamine en cyanuurzuur aangetroffen in landbouwproducten. Indien een definitieve richtwaarde voor drinkwater 'laag' uitvalt, is meer inzicht gewenst inzake:
  - De aanwezigheid van melamine en cyanuurzuur in kunstmest

- De omzetting van Cyanamide (kalkstikstof) naar melamine in de bodem.
- 8. Indien – uit de definitieve richtwaarde voor drinkwater – blijkt dat diffuse bronnen mogelijk ook relevant zijn, dan is meer inzicht noodzakelijk in de mate van uitloging van melamine(derivaten) uit producten. In eerste instantie:
  - Melamineservies
  - Wondersponzen
  - Komt hexamethoxymethylmelamine (HMMM) vrij als runoff (slijtage) bij autobanden?



## BIJLAGE A ONDERZOEK KALKSTIKSTOF DOOR CVUA

## COLOFON

MELAMINE EN CYANUURZUUR  
POTENTIELE BEDRIJFSLOZINGEN IN NEDERLAND

**KLANT**

Ministerie IenW

**AUTEUR**

Carlo van den Berg

**PROJECTNUMMER**

C00001.000084.0200

**ONZE REFERENTIE**

083765670 0.3

**DATUM**

10 januari 2019

**Arcadis Nederland B.V.**

Postbus 1018  
5200 BA 's-Hertogenbosch  
Nederland  
+31 (0)88 4261 261

[www.arcadis.com](http://www.arcadis.com)