

EDTA in drink- en oppervlaktewater

Inleiding

Van de vele organische micro-verontreinigingen in drink- en oppervlaktewater is EDTA (ethyleen-diamine-tetra-azijnzuur) de component met de hoogste concentratie. EDTA, een complexvormer, is een voor de mens weinig toxische verbinding; de vorming van metaal-EDTA complexen kan evenwel leiden tot een verandering in de biologische beschikbaarheid van metalen en derhalve tot toxische effecten.

Voorkomen en gedrag bij de drinkwaterzuivering

Tot nu toe zijn vrijwel alleen in Duitsland en Zwitserland regelmatig EDTA-metingen verricht. De concentraties die gemeten werden in oppervlaktewateren varieerden van 0,4-64 $\mu\text{g/l}$ met een aantal uitschieters van enkele honderden $\mu\text{g/l}$ [4, 5, 9, 10]. De EDTA-concentratie in drinkwater varieerde van 3-25 $\mu\text{g/l}$. Over het gedrag van EDTA bij de drinkwaterzuivering is nog vrij weinig bekend.

Samenvatting

Dit artikel bevat de resultaten van een studie naar het voorkomen van EDTA in drink- en oppervlaktewater in Nederland, de betekenis van deze complexvormer voor de gezondheid en de invloed van EDTA op metaal-concentraties in (drink)water.

De analyse van 47 monsters bij 14 waterleidingbedrijven bevestigde dat EDTA voorkomt in oppervlaktewater en in drinkwater bereid uit oppervlaktewater in concentraties van 10-30 $\mu\text{g/l}$. De reductie bij de drinkwaterzuivering varieerde van 0 tot 25-50% (wanneer ozon werd toegepast).

Op basis van de stoichiometrie kan 40 $\mu\text{g/l}$ EDTA maximaal 4-15 $\mu\text{g/l}$ metaalionen complexeren. Gezien de vigerende normen zou dit in het geval van drinkwater alleen problemen op kunnen leveren voor Cd en bij oppervlaktewater voor Cd en Cu. Uit speciatieberekeningen met behulp van het programma Titrator (met de metalen Zn, Cu, Ni, Cd, Ca, Fe en Al) blijkt dat bij de huidige concentraties metalen en EDTA het EDTA vooral gebonden is als Ni-EDTA complex. EDTA heeft geen effect op de uitloging van Cu in verband met de hoge oplosbaarheid van koperhydroxyden en carbonaten. Het effect op de potentiële uitloging van Cd is beperkt, aangezien bij de huidige concentraties het EDTA vooral aan andere metalen (Ni, Ca, Zn) gebonden is. Toxicologisch gezien kan EDTA het metabolisme van zink verstoren. Bij de vaststelling in 1974 van de ADI (2,5 mg/kg lichaamsgewicht), is dit aspect niet meegenomen omdat onderzoek hiernaar van vrij recente datum is. Voor een toetsing van de ADI op dit punt zijn echter nog onvoldoende gegevens beschikbaar. De geringe opname via drinkwater vormt, op basis van de huidige kennis, echter geen risico voor de gezondheid.



A. M. VAN DIJK-LOOYAARD
Rijksinstituut voor
Volksgezondheid en
Milieuhygiëne, Bilthoven



P. J. C. M. JANSSEN
Rijksinstituut voor
Volksgezondheid en
Milieuhygiëne, Bilthoven



A. C. DE GROOT
Rijksinstituut voor
Volksgezondheid en
Milieuhygiëne, Bilthoven



E. A. WONDERGEM
Thans werkzaam bij RWS
Zuid-Holland

De complexvorming kan ook van invloed zijn op:

- de mate waarin zware metalen verwijderd worden in afvalwaterzuiveringsinstallaties;
- de totale metaalconcentraties die in het oppervlaktewater aanwezig zijn;
- de kwaliteit van het drinkwater (slechtere verwijdering van metalen bij de zuivering en mogelijke interactie met metalen tijdens de distributie).

Kwantificering van de EDTA-concentratie in water is dus zowel vanuit het oogpunt van de drinkwatervoorziening als voor het oppervlaktewater-kwaliteitsbeheer van belang.

Dit artikel geeft een samenvatting van de RIVM-rapporten nr. 718629005, 718629006 en 718629008 over het voorkomen van EDTA in drink- en oppervlaktewater in Nederland en de betekenis hiervan voor de gezondheid en voor metaalconcentraties in (drink)water.

Schematisch is in tabel I aangegeven welke zuiveringsstappen van invloed zijn op de EDTA-concentratie. Bij een relatief lage, bij de drinkwaterbereiding gebruikelijke, ozonconcentratie kan al een redelijke hoeveelheid EDTA worden omgezet. Gilbert en Hoffman [13] vonden in het laboratorium dat 2,3 mg O_3 per mg initieel DOC (in de vorm van EDTA) nodig was om EDTA voor 100% te verwijderen. Ozon reageerde zeer langzaam met EDTA in aanwezigheid van Fe. Zij concludeerden derhalve dat kleine hoeveelheden EDTA, zoals aanwezig in drinkwater, zeer moeilijk voor 100% geoxydeerd kunnen worden met de gebruikelijke ozondosering.

Normen en richtlijnen

Voor EDTA in drink- en oppervlaktewater worden slechts weinig normen of richtlijnen gegeven. In Zwitserland is er een richtlijn van 5 $\mu\text{g/l}$ voor drinkwater. Voor oppervlaktewater is er een richtlijn-

TABEL I – EDTA-verwijdering bij verschillende zuiveringstechnieken.

Zuiveringstechniek	Mate van verwijdering ¹ (%)	Referentie
Oeverinfiltratie/langzame zandfiltratie	< 5; 20 ⁶	5, 8, 27
Snelfiltratie	–	–
Coagulatie/sedimentatie	–	–
Actieve kool	0-25	5, 21
Ozon	(80) ² ; (35-80) ³ (62-81) ⁵ ; 25-63 ⁴ (0)	3, 13, 14, 21 21
Chloor/Chloordioxide		

¹ De tussen haakjes geplaatste waarden hebben betrekking op laboratoriumexperimenten.

² $[\text{O}_3] = 0,5-2 \text{ mg/l}$; $[\text{EDTA}] = 1 \text{ g/l}$.

³ $[\text{O}_3] = 0,5-2 \text{ mg/l}$; $[\text{EDTA}] = 200 \mu\text{g/l}$; contacttijd 10 minuten.

⁴ $[\text{O}_3] = 0,5-1,5 \text{ mg/l}$; $[\text{EDTA}] = 15-19 \mu\text{g/l}$; contacttijd 5-30 minuten.

⁵ $[\text{O}_3] = 10 \text{ mg/min.l}$; $[\text{EDTA}] = 292 \text{ mg/l}$.

⁶ Ten dele is deze verwijdering het effect van verdunning met grondwater.

waarde van 25 $\mu\text{g/l}$ (lange termijn) en 50 $\mu\text{g/l}$ (korte termijn).

In Duitsland is inmiddels een discussie op gang gekomen op welke wijze men, eventueel via bestaande wettelijke regelingen, de emissie van EDTA naar het oppervlaktewater kan terugdringen. Als kwaliteitsdoelstelling voor oppervlaktewater worden waarden tussen 1 en 20 $\mu\text{g/l}$ genoemd. De DGVW wenst een

dusdanige beperking van de emissie dat 20 µg/l als 90-percentielwaarde niet wordt overschreden. Door het Bundes Gesundheits Amt (WaBoLu, Dr. Dieter) is een voor drinkwater nog niet definitieve richtlijnwaarde van 14 µg/l genoemd.

EDTA-concentraties in drink- en oppervlaktewater in Nederland

Bij 14 waterleidingbedrijven zijn bij 20 pompstations in totaal 47 monsters genomen. Van de 20 pompstations verwerkten er 11 oppervlaktewater, 3 oevergrondwater, 3 duinwater en 3 grondwater. De monsters werden meestal genomen van het ruwe water en het uitgaande reine water. Bij een aantal pompstations zijn tevens enkele monsters genomen na verschillende zuiveringsstappen. De gemeten EDTA-concentratie in de monsters staat vermeld in tabel II, evenals de spreiding en het 90% betrouwbaarheidsinterval. Bij de interpretatie van de data moet men zich realiseren dat het om een eenmalige monstername gaat en de spreiding van de meetresultaten groot is. De interpretatie van de data is derhalve kwalitatief.

Uit de tabel blijkt dat de EDTA-concentratie in de Rijn (bij de WRK) en Maas (inlaat WBB) in de maand februari circa 20-25 µg/l bedroeg. De concentratie in de Rijn komt overeen met die gemeten in de Rijn bij Wesel en Düsseldorf [5]. De EDTA-concentratie is afhankelijk van de afvoer van de rivieren en van de temperatuur [6, 14]. Bij lage afvoer in de rivieren kunnen de concentraties circa een factor 2 hoger zijn dan de gemeten waarde. De monsters genomen na oeverinfiltratie (nr. 30, 36 en 33) bevatten nog dezelfde hoeveelheid als het rivierwater, hetgeen wijst op een slechte verwijdering bij infiltratie onder anaërobe omstandigheden. De voorzuivering van het Rijn en Maaswater bij de WRK (nr. 11), respectievelijk WBB (nr. 2) en Andelse Maas (nr. 23A) heeft geen verlaging van de concentratie tot gevolg. Chloring, coagulatie en filtratie hebben dus weinig effect. Het effect van duininfiltratie is moeilijker te interpreteren. Bij Scheveningen (nr. 8) zien we een lichte reductie van de [EDTA] ten opzichte van de concentratie in Maaswater. Ook bij Katwijk (nr. 23A) lijkt er een reductie op te treden. De mate van verwijdering is afhankelijk van het percentage geïnfilterd water uit bron nr. 23. Uit deze cijfers is echter nog geen definitieve conclusie te trekken over de chemisch/biologische afbraak in de duinen, gezien de variatie in de gemeten

concentratie, het kleine aantal analyses, de verblijftijd van het water en de bijmenging met diep en ondiep grondwater (circa 15%). Actieve kool blijkt weinig invloed te hebben op de [EDTA]. Zowel bij de Beerenplaat (nr. 7), Dordrecht (nr. 50A en 50B), Kralingen (nr. 5) en Enschede treedt geen reductie op. Voor Zwolle zijn de cijfers moeilijker te interpreteren, aangezien het reine water een mengsel is van 4 verschillende zuiveringsstrengen die water van verschillende putten behandelen.

De monsters 30 en 31 zijn van 1 respectievelijk 2 strengen afkomstig. Bij Ouddorp treedt wel een significante verlaging op van de [EDTA]. Alhoewel ook hier de infiltratietijd (circa 6 weken) met betrekking tot de monstername een rol speelt, zou de actieve-koolfiltratie met een verblijftijd van 15-30 minuten hiertoe hebben kunnen bijgedragen. Uit de literatuur blijkt eveneens dat actieve kool geen goed middel is om volledige verwijdering van EDTA te bewerkstelligen [3, 21].

TABEL II – EDTA concentratie in 47 drink-, oppervlakte- en grondwater watermonsters (µg/l)¹. Monsternamen van 31 januari 1989 tot 18 april 1989.

Nr.	Locatie	[EDTA] (µg/l)	S _x (µg/l)	P (90%) ² (µg/l)
1	WBB, inlaat	20,2	3,0	10,1
2	WBB, voor transport	21,3	3,7	8,6
3	Kralingen, na coagulatie	21,3	0,4	1,9
4	Kralingen, na ozon	11,3	0,9	2,2
6	Beerenplaat, ruw	17,1	3,5	9,4
7	Beerenplaat, rein	18,7	0,3	4,4
8	Scheveningen, na duininfiltratie	13,0	0,9	2,3
9	Scheveningen, rein	12,1	0,6	1,6
10	WRK, inlaat	20,3	2,0	6,1
11	WRK, voor transport	24,1	1,9	4,7
12	Leiduin, na duininfiltratie	7,0	1,9	4,8
13	Leiduin, rein ³	–	–	–
14	Weesperkarspel, ruw	ND ⁴	–	–
15	Weesperkarspel, rein	ND	–	–
16	Braakman, ruw	17,0	3,3	8,3
17	Braakman, rein ⁵	10,8	0,5	4,3
19	Groningen, ruw	ND	–	–
20	Groningen, rein	ND	–	–
20A	Enschede, ruw voor infiltratie	10,4	0,3	2,7
21	Enschede, ruw	6,1	0,9	2,3
22	Enschede, rein	4,4	0,3	0,8
23	Katwijk, ruw (Wetering)	31,6	3,9	9,8
24	Katwijk, ruw (Andelse Maas)	17,0	1,5	3,7
23A	Katwijk, na duininfiltratie	17,0	2,0	5,0
25	Katwijk, rein	10,7	0,3	3,1
26	Ouddorp, ruw	12,8	0,7	2,0
27	Ouddorp, rein	2,6	1,3	3,8
28	St. Janssteen, ruw	ND	–	–
29	St. Janssteen, rein	ND	–	–
30	Zwolle, ruw ⁶	18,2	1,0	8,2
31	Zwolle, voor AK ⁷	15,2	0,6	1,6
32	Zwolle, rein	9,8	0,3	0,9
33	Hendrik Ido Ambacht, ruw	17,4	3,6	9,1
35	Hendrik Ido Ambacht, rein	–	–	–
36	Schoonhoven, ruw	20,7	2,7	4,9
37	Schoonhoven, rein	18,7	1,2	3,0
38	Soestduinen, ruw	ND	–	–
40	Amersfoort (Hoge Weg), ruw	ND	–	–
42	Bussum, ruw	ND	–	–
44A	Dordrecht, bekken	20,2	2,6	6,5
45A	Dordrecht, voor ozon	17,2	1,6	4,0
46A	Dordrecht, na ozon	14,6	0,5	1,4
49A	Dordrecht, influent kool ⁸	10,6	0,7	1,8
50A	Dordrecht, na koolfilter A ⁹	11,3	0,8	2,0
50B	Dordrecht, na koolfilter B ⁹	10,0	0,3	0,8
51	Dordrecht, rein	14,6	1,6	3,1

¹ Elk monster is in duplo bepaald via de standaardadditiemethode (2 standaardconcentraties).
² P (90%) = 90% betrouwbaarheidsinval. Dit werd bepaald zoals beschreven door Funk *et al.* [11].
³ Foutieve analyse.
⁴ ND = Niet Detecteerbaar.
⁵ Enkelvoudige meting.
⁶ Water afkomstig van streng 1.
⁷ Water afkomstig van streng 1 en 2.
⁸ Het reine water is afkomstig van streng 1 tot en met 4.
⁹ Bijmenging van monster 46A met grondwater.
⁹ Looptijd filter A is 7 jaar en van filter B circa 15 maanden.
¹⁰ – is niet bepaald.

TABEL III – Metaalconcentratie die door 40 µg/l EDTA maximaal zou kunnen worden gecomplexeerd.

Metaal	Max. [metaal] bij een [EDTA] van 40 µg/l	Norm Drinkwater (µg/l)	Basis- kwaliteit water (µg/l)	Algemene milieu kwaliteits- doelstelling ¹ (µg/l)
Cd	15,3	5	2,5	0,2
Cu	8,8	100 (3.000) ²	50	3
Zn	8,9	100 (5.000) ²	200	30
Ni	8,1	50	50	10
Al	3,7	200 ³	–	–
Fe	7,7	200	–	–
Mn	7,5	50	–	–
Cr	7,1	50	50	25
As	10,3	50	50	15

¹ Getalswaarden algemene milieukwaliteit (kwaliteitsdoelstelling 2.000) uit de Derde Nota Waterhuishouding.
² Na 16 uur stilstand in koperen, respectievelijk verzinkt metalen leidingen.
³ Bij overschrijding van 30 µg/l moet de Inspecteur van de Volksgezondheid gewaarschuwd worden.

Zoals ook reeds door Brauch [5] is aangetoond blijkt dat ozonisatie de enige zuiveringsstap is die EDTA eenduidig verwijdert. Afhankelijk van de ozon-dosering en contacttijd werden door Brauch in praktijksituaties reducties van 25-63% waargenomen. Bij Kralingen (nr. 4) en Leiden (nr. 25) (en mogelijk bij Dordrecht (nr. 46A)), zien we een reductie van de EDTA-concentratie van 25-50% als gevolg van de ozonisatie. Bij de grondwaterpompstations en het oppervlaktewater van de Drentsche Aa, (nr. 19), St. Janssteen (nr. 28) en Weesperkarspel (nr. 14) kon geen EDTA worden aangetoond. In het drinkwater dat bij dit onderzoek is geanalyseerd varieerde de [EDTA] van 0-18,7 µg/l. In principe kunnen de concentraties in het drinkwater bij de oeverinfiltraat- en oppervlaktewater-verwerkende bedrijven gelijk zijn aan die in het ruwe water als er geen ozon bij de zuivering wordt toegepast en de actieve kool geen effect heeft. De concentratie in het drinkwater zal van het seizoen afhangen en in de periode met een laag debiet maximaal circa 40 µg/l bedragen.

Invloed EDTA op metaalconcentraties in (drink)water
Mogelijke normoverschrijding van metalen door EDTA

In tabel III is een indruk gegeven van de mogelijke overschrijding van de normen voor zware metalen bij de veronderstelling dat alle EDTA volledig met elk afzonderlijk metaal zou complexeren en dit in oplossing zou houden. Momenteel zal de [EDTA] maximaal circa 40 µg/l kunnen bedragen. Uit tabel III blijkt dat voor drinkwater alleen Cd een probleem zou kunnen zijn. Voor oppervlaktewater zou de kwaliteitsdoelstelling voor Cd of Cu kunnen worden overschreden of die van Ni kunnen worden benaderd. Om eenduidige uitspraken hierover te kunnen doen zou

men uitlogings- cq. adsorptie-experimenten moeten doen. Dergelijke experimenten worden momenteel uitgevoerd door Salomons *et al.* [persoonlijke mededeling]. Om toch een indruk te kunnen krijgen of EDTA een grote rol speelt bij het complexeren van deze metalen kan met behulp van computer-programma's gekeken worden naar de verdeling van EDTA over de verschillende metalen die in oppervlaktewater aanwezig zijn.

Speciatie van metalen in aanwezigheid van EDTA

Met behulp van het door Canabis [6] ontwikkelde computerprogramma Titrator kunnen metaalspeciatie-berekeningen worden uitgevoerd [16]. Onder speciatie wordt hier verstaan de verdeling van de metalen over verschillende verbindingen (species).

Bij de metaalspeciatie-berekeningen die hieronder worden vermeld, is geen rekening gehouden met onder andere:
– de adsorptie van EDTA aan humus-verbindingen;
– de complexering van metalen door humuszuren;
– de adsorptie van metaalionen aan vaste deeltjes;
– coprecipitatie van metalen met natuurlijke liganden.
Gezien het bovenstaande moeten deze berekeningen als een sterke vereenvoudiging van de werkelijkheid worden gezien. Voor de invoergegevens zijn de concentraties gebruikt gemeten in de monsters waarin ook de EDTA-concentratie is bepaald. Naast Ca werden de concentraties van de metalen Zn, Cu, Cd, Al, Ni en Fe ingevoerd. Van alle metalen zijn behalve de EDTA-complexen de complexe verbindingen en vaste fasen met betrekking tot OH⁻ en CO₃²⁻ ingevoerd, aangezien deze in zoet oppervlaktewater en drinkwater het meest relevant zijn.

Speciatieberekeningen in Maaswater

Om een indruk te krijgen van de concentratie metaal-EDTA complexen bij verschillende pH's, werden de beschikbare data van de metaalconcentraties in gefiltreerd Maaswater (inlaat WBB) ingevoerd. De [EDTA] bedroeg 20 µg/l (afb.1A). In afb. 1B zijn de resultaten weergegeven bij een fictieve [EDTA] van 40 µg/l. Bij pH 7,9 is het EDTA voornamelijk gebonden aan Ni, vanwege de hoogste vormingsconstante in combinatie met de actuele concentratie. Als de [EDTA] groter wordt zullen naast het nikkelcomplex (alle Ni blijft gebonden!) tevens het calcium en zinkcomplex belangrijker worden.

Eigenschappen van EDTA

Ethyleendiaminetetra-azijnzuur (M = 292,2), C₂H₄N₂ (CH₂COOH)₄, wordt volgens Tiedje [16] onder aërobe omstandigheden voor een deel afgebroken, mits er voldoende organisch materiaal beschikbaar is. Van 2 tot 4 ppm toegevoegd EDTA was 13-45% na 15 weken gemineraliseerd en 65-70% na 45 weken. Alhoewel biologische afbraak van EDTA in water onder aërobe omstandigheden mogelijk is [2], zijn de afbraaksnelheden dermate laag dat tijdens de biologische afvalwaterzuivering geen verlaging van de concentratie wordt waargenomen. Bij de afvalwaterzuivering Glatt van de stad Zürich nam de [EDTA] van 30-150 µg/l bij een slibleeftijd van 4,8 dagen niet af [22]. Ook in het laboratorium werd bij een slibleeftijd van 12 dagen bij een temperatuur van 20 °C geen afbraak waargenomen. In het algemeen is de vracht aan EDTA in het oppervlaktewater circa 10 keer zo groot als die van NTA. In het influent van de afvalwaterzuiveringsinstallaties is de NTA vracht juist 10 keer zo groot als de EDTA vracht, hetgeen op een zeer slechte biologische afbreekbaarheid van EDTA wijst [22]. Fe(III)-EDTA complexen kunnen wel fotochemisch worden omgezet [31] evenals Mn en Co complexen met EDTA [17]. Ook met UV-straling wordt een geringe afbraak waargenomen. EDTA heeft als ligand een groot vermogen om metaalionen te binden. De vormingsconstanten van een aantal EDTA-metaalioncomplexen staan weergegeven in tabel I.

Tabel I – Vormingsconstanten van 1:1 complexen van metaalionen met EDTA bij een ionensterkte van 0,1 M en bij 20-25 °C.

$$K_m = \frac{[MEDTA]}{[M] \cdot [EDTA]} \quad (23, 24)$$

Metaal	K _m	Metaal	K _m
Ni	4,0 • 10 ¹⁸	Zn	2,0 • 10 ¹⁶
Al	1,2 • 10 ¹⁶	Ca	4,0 • 10 ¹⁰
Fe (II)	1,6 • 10 ¹⁴	Mg	4,0 • 10 ⁸
Mn (II)	6,2 • 10 ¹³	Fe (III)	1,0 • 10 ²⁵
Cu	6,0 • 10 ¹⁸	Cd	2,5 • 10 ¹⁶
Cr	1,9 • 10 ²³	Mn (III)	2,0 • 10 ²⁵

Productie en gebruik van EDTA

EDTA wordt als complexvormer in vele industrietakken gebruikt (tabel II). In de metaal/galvanische industrie als vervanger voor cyanide; in de was- en reinigings-middelenindustrie als 'builder' (complexering van Ca en Mg) en perboraatstabilisator (via complexering van sporenelementen) en voor verwijdering van zilver in de foto-industrie. Voorts wordt EDTA toegepast als anti-oxydatiemiddel in zeep, cosmetica, farmaceutica en levensmiddelen (EG nummering: E 385) en als metaalcomplex in vloeibare kunstmest. In de analytische chemie wordt het gebruikt voor de complexometrische titratie van metaalionen.

Het jaarverbruik van EDTA in 1986 in W-Duitsland bedroeg circa 7.300 ton/jaar [10], en in Nederland eveneens enkele duizenden tonnen/jaar. De toepassingen in West-Europa (1988) staan vermeld in tabel II

Tabel II – Toepassing van EDTA in delen van West-Europa (7)

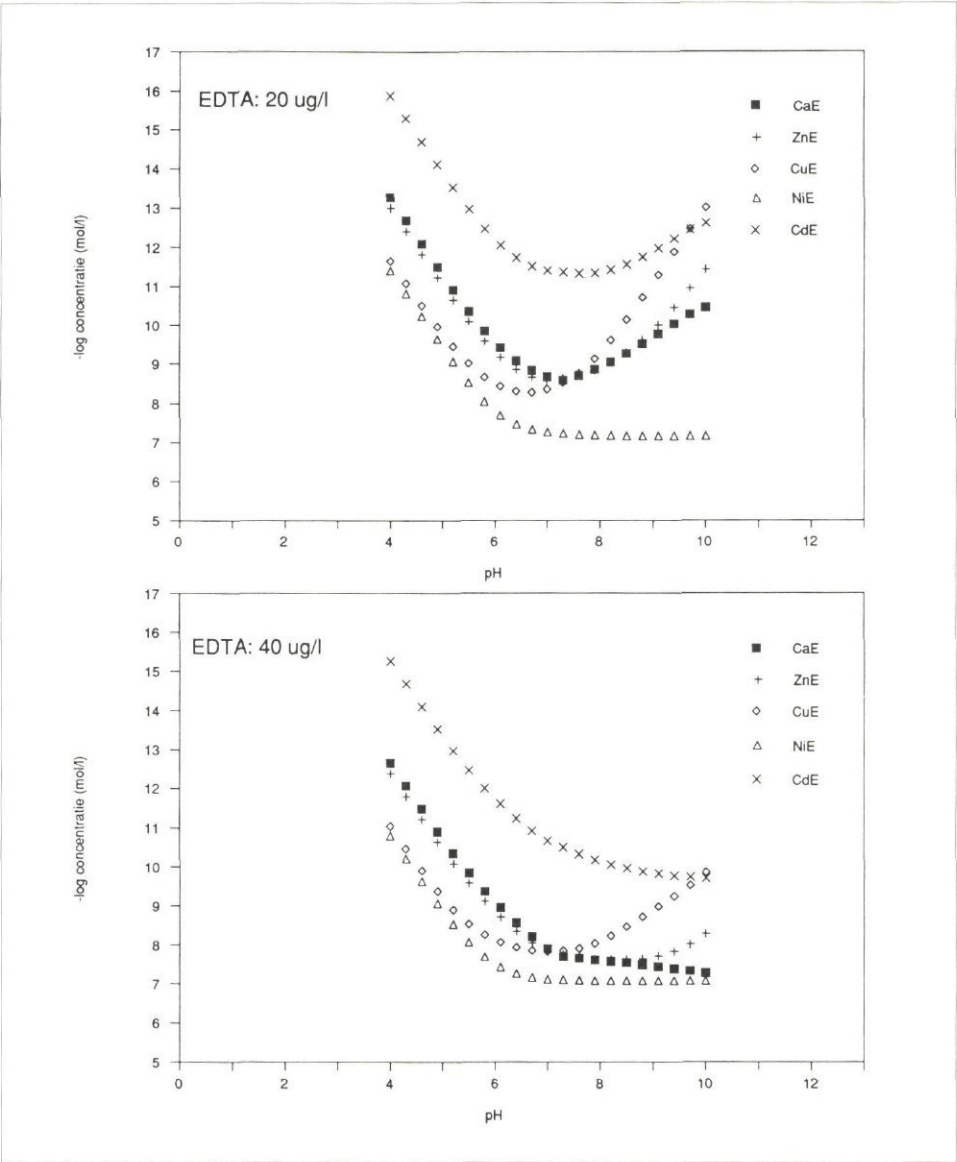
	%
Was-Reinigingsmiddelen industrie	30
Was-Reinigingsmiddelen huishoudens	25
Fotografie	10
Textiel	10
Papier, metaal en landbouw	10
Overige	15

Om een indruk te krijgen van de speciatie bij hogere [EDTA]'s zijn in afb. 2 de gegevens weergegeven van de verdeling van de metalen over het EDTA als functie van de [EDTA].

Bij een -log[EDTA] van circa 7,7 (circa 200 µg/l) zijn van de beschouwde metalen alle aanwezige metaalionen gebonden. Deze situatie zou alleen kunnen ontstaan als de evenwichten met de corresponderende vaste fasen van één van de metalen niet bepalend zou zijn. Om een mogelijke beïnvloeding door een vaste fase te onderzoeken is in eerste instantie gekeken naar de concentratie metaal-EDTA-complex als percentage van de totale hoeveelheid aanwezig metaal (tabel IV). Dit is gedaan bij de gemeten [EDTA] van 20 µg/l en bij een fictieve [EDTA] van 100 µg/l.

TABEL IV – Verdeling van EDTA over de verschillende metalen en het percentage metaal gebonden aan EDTA in Maaswater en in Maaswater met een fictieve [EDTA] van 100 µg/l.

Metaal	[Me-EDTA]/[EDTA]		[Me-EDTA]/[Me]	
	(%)	(%)	(%)	(%)
	[EDTA] = 20 µg/l		[EDTA] = 100 µg/l	
Zn	2,1	0,5	27,5	34,6
Ca	2,0	< 0,01	39,4	< 0,01
Fe	0,1	0,03	1,7	2,8
Cu	1,1	2,4	6,4	70,5
Cd	0,01	1,0	0,07	49,6
Ni	94,4	76,4	24,5	99,4
Al	<<	<<	<<	<<



Afb. 1 - De concentratie metaal-EDTA complexen als functie van de pH in 'gefiltreerd Maaswater' met 20 respectievelijk 40 µg/l EDTA.

Bij lage concentraties EDTA blijkt dat het EDTA gebonden is aan Ni. Bij hogere EDTA-concentratie is het EDTA tevens aan Cd, Zn en Cu gebonden. Ook aan Ca en Fe, maar dit is irrelevant voor de totale concentratie van deze metalen. In tweede instantie is de opgeloste hoeveelheid metaalionen en metaalcomplexen

berekend die maximaal in de waterfase aanwezig kan zijn in evenwicht met de vaste fasen van deze metalen (carbonaten en hydroxyden). Voor Maaswater is dit voor Ni, Zn, Cu, Fe en Cd respectievelijk 51,9 mg/l, 3,4 mg/l, 1,1 mg/l, 0,01 µg/l en 1,2 µg/l. Vanwege de hoge oplosbaarheid van Ni, Zn en Cu verbindingen, zal de aanwezigheid van EDTA geen effect hebben op de uitloging van de vaste fasen van deze metalen. Voor Fe – dat een extreem lage oplosbaarheid heeft – geldt dat de aanwezigheid van EDTA weliswaar de uitloging verhoogt, maar dat het effect hiervan slechts beperkt is aangezien het Maaswater reeds 12 µg/l Fe bevat (ongetwijfeld in de vorm van zeer fijn-verdeelde vaste stof). Uit bovenstaande blijkt dat alleen van Cd de oplosbaarheid (in evenwicht met de vaste fasen) zodanig is dat uitloging op zou kunnen treden.

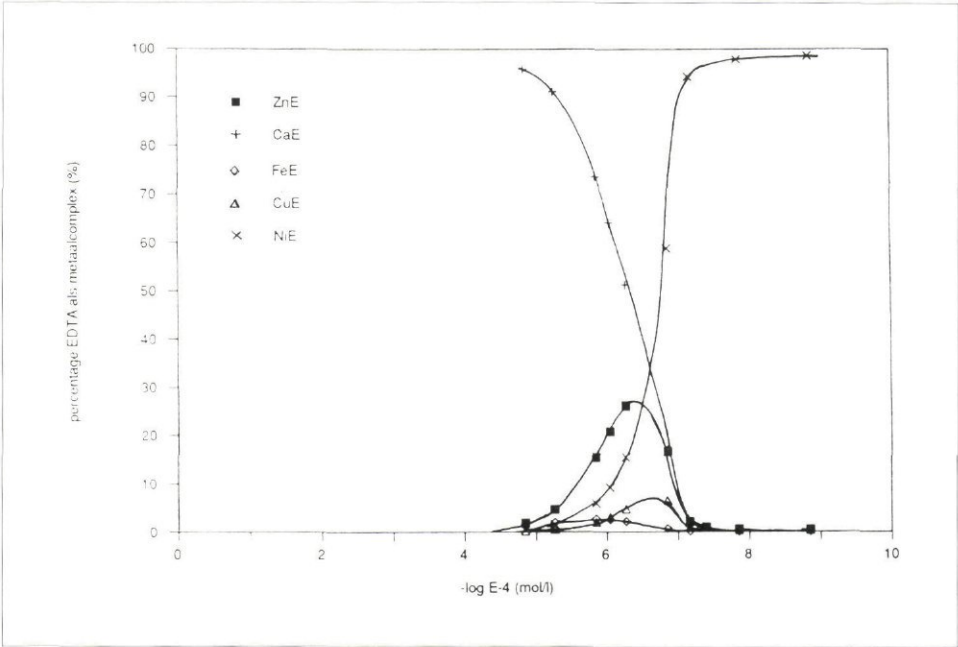
In aanwezigheid van de andere beschouwde metalen (in concentraties die werkelijk gemeten zijn) is echter al circa 200 µg/l EDTA nodig, voordat een gemeten hoeveelheid vrij Cd van 0,03 µg/l gecomplexeed is. Uitloging op basis van thermodynamisch evenwicht met de vaste fasen zou dus pas bij hogere dan de huidige concentraties een rol gaan spelen. Bij puntemissies kan dit natuurlijk wel het geval zijn.

Als de speciatieberekening wordt uitgevoerd met en zonder de aanwezigheid van 40 µg/l EDTA dan blijkt er een kleine afname van de concentratie vrije Zn²⁺, Cd²⁺ en Cu²⁺ ionen op te treden (respectievelijk 9, 18 en 29%) en een flinke afname van de concentratie vrije Ni³⁺ ionen (98%). De huidige [EDTA] in het oppervlaktewater heeft dus tot gevolg dat van de beschouwde metalen vooral Ni (en in mindere mate Cu) significante complexvorming geeft (thermodynamisch evenwicht). Dit zou effecten kunnen hebben op het aquatische ecosysteem.

Bij bovenstaande beschouwingen moet steeds in het oog worden gehouden dat het om een sterke vereenvoudiging van de werkelijkheid gaat, vooral de metaal/humus-interacties kunnen deze cijfers beïnvloeden. Ook wordt uitgegaan van evenwichten, hetgeen geen enkele informatie verschaft over de kinetiek van de reacties.

Een definitief antwoord op de problematiek van uitloging door EDTA kan pas worden gegeven na verificatie van de modelgegevens met laboratorium-experimenten.

Afb. 2 - De concentratie metaal-EDTA complex als percentage van de [EDTA] als functie van de concentratie EDTA in 'gefiltreerd Maaswater' (pH = 7,9).



TABEL V - Verdeling van EDTA over de metalen en het percentage metaal gebonden door EDTA in drinkwater (pH = 8,2, [EDTA] = 12,7).

Metaal	[Me-EDTA]/[EDTA] (%)	[Me-EDTA]/[Me] (%)	[Me] (molair)
Zn	1,6	0,4	1,1 • 10 ⁻⁷
Ca	2,7	< 0,01	1,2 • 10 ⁻³
Fe	0,01	< 0,01	1,1 • 10 ⁻⁷
Cu	0,3	1,0	1,5 • 10 ⁻⁸
Cd	0,01	1,1	2,7 • 10 ⁻¹⁰
Ni	95,1	81,8	5,0 • 10 ⁻⁸

TABEL VI - Percentage EDTA gebonden aan Cu en het percentage Cu gebonden aan EDTA.

[Cu] (µg/l)	[EDTA] (µg/l)	[Cu-EDTA]/[EDTA] (%)	[Cu-EDTA]/[Cu] (%)
1	12,7	0,3	1,0
1	100	2,8	64,3
1.000	12,7	51,4	0,14
1.000	40	71,8	0,6
1.000 *	40	51,5	0,46

* en tevens een [Zn] van 1.000 µg/l.

Metaalspeciatieberekeningen in drinkwater

Voor deze berekeningen zijn de meetgegevens van drinkwater bij pompstation Kralingen gebruikt. De metaal-concentraties zijn in alle drinkwater-monsters zo laag en de spreiding is zo gering dat gelijksoortige resultaten voor drinkwater van andere bedrijven verwacht kunnen worden. In tabel V is bij een pH van 8,2 en een [EDTA] van 12,7 µg/l het percentage van de metalen gebonden aan EDTA en de verdeling van EDTA over de metalen gegeven.

Wanneer bij de berekening niet de gemeten Cu-concentratie af pompstation maar een hogere wordt ingevoerd (hetgeen in het leidingnet verwacht kan worden), wordt een steeds groter

percentage van het EDTA aan het Cu gebonden (tabel VI).

Bij hogere Cu-concentraties in het leidingnet (bij stilstand), zal er dus een verschuiving van de speciatie optreden (tabel VI). Wanneer de speciatieberekening met en zonder de aanwezigheid van EDTA (12,7 µg/l) wordt uitgevoerd, daalt alleen de vrije nikkel-ionenconcentratie met 82% .

Gezien de goede oplosbaarheid van Cu (en Zn) en de relatief lage [EDTA]'s zal van uitloging van leidingmateriaal geen sprake zijn.

Door de aanwezigheid van EDTA kan de speciatie van metalen in het leidingnet dus wel veranderen, maar de totale hoeveelheid metalen die via drinkwater wordt geconsumeerd blijft echter gelijk.

Door pH-veranderingen in de maag en de darm zal de speciatie zich opnieuw wijzigen.

Toxicologische betekenis van EDTA

De voornaamste bron voor orale blootstelling aan EDTA in Nederland is het gebruik van de stof als voedseladditief. De blootstelling via het drinkwater is, bij de op dit moment gangbare concentraties, veel lager.

EDTA wordt na orale toediening voor het overgrote deel niet geabsorbeerd maar onveranderd uitgescheiden in de faeces. Als gevolg van deze geringe absorptie, is de stof weinig toxisch. EDTA is geen stof met een directe genotoxische werking; in carcinogeniteitsstudies in proefdieren bleek de stof niet carcinogeen.

De 'Acceptable Daily Intake' (ADI) is door de WHO in 1974 bepaald op 2,5 mg/kg lichaamsgewicht (berekend als CaNa₂ EDTA). Bij de desbetreffende evaluatie is echter niet uitgebreid ingegaan op de mogelijke beïnvloeding door EDTA van het metabolisme van metaalionen.

In de (merendeels nadien verschenen) literatuur zijn met name toxische effecten beschreven als gevolg van de binding van zinkionen. Veel van de bewuste bevindingen zijn echter niet zonder meer toepasbaar voor de beoordeling van orale exposities in de praktijk. Een gedegen kwantitatieve inschatting van de kans op zinkdepletie bij de mens door inname van EDTA op ADI-niveau is derhalve op dit moment niet mogelijk. Kwalitatief kan wel gesteld worden dat indien EDTA via de orale route wordt opgenomen, een eventuele zinkdepletie te wijten zal zijn aan binding van zinkionen in de darminhoud. De optredende interacties tussen EDTA en de verschillende metaalionen in deze complexe matrix zijn cruciaal en zullen bepalen of consumptie van EDTA binnen het ADI-bereik kan leiden tot (marginale) zinktekorten bij de mens. Voor wat betreft dit laatste zijn zwangere of zogende vrouwen en vegetariërs, bevolkingsgroepen met een verhoogd risico. In theorie – dat wil zeggen op grond van de berekende speciatie in waterige oplossingen, zonder rekening te houden met verschillende modifierende factoren in de maag-darminhoud – kan orale opname van EDTA op ADI-niveau een zeer grote reductie in de zinkopname te weeg brengen. Een toetsing van de ADI op dit punt zou op zijn plaats zijn; hiervoor zijn echter additionele experimentele gegevens nodig. De opname van EDTA via het drinkwater is bij de gevonden concentraties (tot 30 µg/l) gering ten opzichte van de bovengrens van het ADI-bereik. Deze lage opname kan, zelfs bij maximale binding van zinkionen, slechts een uiterst beperkt effect hebben op het zink-metabolisme. Dit leidt tot de conclusie dat, op grond van de huidige stand van onderzoek, de aanwezigheid van EDTA in drinkwater bij de huidige concentraties, geen consequenties zal hebben voor de gezondheid.

Conclusies

1. De EDTA-concentraties (eenmalig gemeten) in drink- en oppervlaktewater varieerden van 0-30 µg/l.
2. EDTA wordt bij de drinkwater-zuivering alleen met behulp van een ozonisatiestap redelijk verwijderd. Andere oxydatiemiddelen en actieve-koolfiltratie hebben geen significante reductie tot gevolg.
3. De relatief geringe opname van EDTA via drinkwater vormt, op basis van de huidige kennis, geen risico voor de volksgezondheid.
4. Uit specietieberekeningen van EDTA en de metalen Zn, Cu, Ni, Cd, Ca, Fe en

Al, blijkt dat bij de huidige concentraties van EDTA en metalen in drinkwater en oppervlaktewater, het EDTA voornamelijk aanwezig is als het Ni-EDTA complex (circa 95% van EDTA; 75-95% van het Ni).

5. Bij gelijkblijvende metaalconcentraties en stijgende EDTA-concentraties, zullen naast Ni (dat volledig gebonden is als Ni-EDTA complex) ook andere metalen complex gebonden worden, met name Cu, Zn en Cd. Ook Ca wordt meer gebonden, maar ten aanzien van de totale Ca-concentratie is dit maar een zeer beperkt deel.
6. Bij evenwicht van de metalen met een vaste fase (hydroxyden of carbonaten) zal verhoging van de EDTA-concentratie tot gevolg kunnen hebben dat metalen uit-geloozd worden, aangezien de vrije metaalionen weggenomen worden door het metaal-EDTA-complex. De oplosbaarheden van de vaste fasen van de beschouwde metalen zijn echter van dien aard dat de uitloging alleen bij Cd een rol kan spelen.
7. Om definitieve uitspraken te kunnen doen over uitloging (waarbij niet alleen thermodynamische evenwichten maar ook de kinetiek en andere factoren een rol spelen) zullen de modelgegevens getoetst moeten worden aan experimenten.
8. In het leidingnet kan de verdeling van EDTA over de verschillende metalen veranderen. De totale hoeveelheid metalen die wordt geconsumeerd wordt echter niet significant verhoogd door EDTA.

Literatuur

1. Anderson, R. L., Bishop, W. E. and Campbell, R. L. (1985). *A review of the environmental and mammalian toxicology of nitrilotriacetic acid*. Crit. Rev. in Toxicol. 15, 1-102.
2. Belly, R. T., Lauff, J. J. and Goodhue, C. (1975). *Degradation of Ethylenediaminetetraacetic acid by microbial populations from an aerated lagoon*. Appl. Microbiol., 29, 787-794.
3. Bhattacharyya, D. and Raymond Cheng, C. Y. (1987). *Activated Carbon Adsorption of Heavy Metal Chelates from Single and Multicomponent Systems*. Environm. Progress, 6 (2), 110-117.
4. Brauch, H. J. und Sontheimer, H. (1986). *Physikalisch-chemische Untersuchungen an den Fließgewässern im Bereich der AWBR*, 19. 18. Bericht, 57-75.
5. Brauch, H. J. und Schullerer, S. (1987). *Verhalten von Ethylenediaminetetraacetat (EDTA) und Nitrilotriacetat (NTA) bei der Trinkwasser-aufbereitung*. Vom Wasser, 69, 155-164.
6. Canabiss, S. E. (1987). *TITRATOR: an interactive program for aquatic calculations*. Environm. Sci. Technol., 21, 209-210.
7. CEFIC (1990). *Chelating Agents: Questions and Answers*. Brussel.
8. Dietz, F. (1987). *Neue Meßergebnisse über die Belastung von Trinkwasser mit EDTA*. GWF Wasser. Abwasser, 128, H. 5, 286-288.
9. Fayyad, M., Tutunji, M. and Taha, Z. (1988). *Indirect trace determination of EDTA in water by potentiometric stripping analysis*. Anal. Letters, 21 (8), 1425-1432.
10. Frimmel, F. H., Grenz, R., Kordik and E., Dietz, F. (1989). *NTA and EDTA in rivers of the Federal Republic of Germany*. Vom Wasser, 72, 175-184.
11. Funk, W., Dammann, V., Vonderheid, C. und Oehler, G. (1985). *Statistische Methoden in der Wasseranalytik*.
12. Gardiner, J. (1976). *Complexation of trace metals by EDTA in natural waters*. Wat. Res., 10, 507-514.
13. Gilbert, E. and Hoffman-Glewe, S. (1990). *Ozonation of EDTA in aqueous solution, influence of pH value and metal ions*. Wat. Res., 24 (1), 39-44.
14. Grachok, M. A., Prokudina, S. A., Shulyat'ev, M. I. and Gerasimova, T. S. (1988). *Oxidation of EDTA by ozone in aqueous solutions*. Soviet J. Water Chem. Techn., 10 (4), 322-324.
15. IPCS (1988). *Environmental Health Criteria for Nickel- First Draft. International Programme on Chemical Safety*. WHO, Geneva, Switzerland (Unedited draft).
16. Kramer, C. J. M. and Meent, D., van de (1988). *Application of Chemical Speciation Models. In: Manual on Aquatic Ecotoxicology*. Ed.: de Kruijff, H. A. M., de Zwart, D., Ray, P. K., Viswanathan, P. N., 95-99.
17. Lockhart, Jr, H. B. and Blakeley, R. V. (1975). *Aerobic photodegradation of X (N) chelates of EDTA-Implications for natural waters*. Environm. Lett., 9, 19-31.
18. RIVM-rapport nr. 718629005. Wondergem, A. E., de Groot, A. C., 't Hart, M. J. en Dijk-Looijaard, A. M., van. (1990). *Analyse van NTA en EDTA in drink- en oppervlaktewater*.
19. RIVM-rapport nr. 718629006. Dijk-Looijaard, A. M., van, Groot, A. C., de, Janssen, P. J. C. M. en Wondergem, E. A. (1990). *EDTA in drink- en oppervlaktewater*.
20. RIVM-rapport nr. 718629008. Janssen, P. J. C. M., Taalman, R. D. F. M. en Knaap, A. G. A. C. (1990). *Humane toxicologie van EDTA*.
21. Schullerer, S. and Brauch, H. J. (1989). *Oxidation and adsorption processes in water containing EDTA and NTA*. Vom Wasser, 72, 21-29.
22. Siegrist, H., Alder, A., Gujer, W. and Giger, W. (1988). *Verhalten der organischen Komplexbildner NTA und EDTA in Belebungsanlagen*. Gas Wasser Abwasser, 68 (3), 101-10-9.
23. Sillén, L. G. and Martell, A. E. (1964). *Stability constants of metal-ion complexes. Special Publication no. 17*. The Chemical Society, London.
24. Sillén, L. G. and Martell, A. E. (1971). *Supplement No. 1 to Stability constants of metal-ion complexes. Special Publication No. 25*. The Chemical Society, London.
25. Svenson, A., Kaj, L. and Björndal, H. (1989). *Aqueous Photolysis of the Iron (III) complexes of NTA, EDTA and DTPA*. Chemosphere, 18 (9/10), 1805-1808.
26. Tiedje, J. M. (1977). *Influence of environmental parameters on EDTA biodegradation in soils and sediments*. J. Environ. Qual., 6 (1), 21-26.
27. RIVM-rapport nr. 714701001. Hrubec, J. et al. (1990). *Gedrag van enkele gesubstitueerde benzenen, bestrijdingsmiddelen en complexvormers tijdens langzame zandfiltratie*.

● ● ●