

# Nogmaals: Toxicologische aspecten van NTA in oppervlaktewater

## Enkele opmerkingen t.a.v. het artikel van Van Echteld en Golterman

In hun artikel, *H<sub>2</sub>O*, 9, p. 99 (1978), hebben Van Echteld en Golterman belangwekkende informatie verschaft over enkele mogelijke gevolgen voor de kwaliteit van oppervlaktewater en drinkwater van toepassing van NTA als vervangingsmiddel voor fosfaten in wasmiddelen. Naar hun zeggen, was het voornaamste doel van hun artikel de weg voor de toepassing van het NTA verder te effenen. Hun conclusies zijn conform deze doelstelling. Zij zijn erin geslaagd vele argumenten tegen NTA uit de weg te ruimen. Toch blijven er mijns inziens enkele vraagtekens over t.a.v. een niet gering aantal onduidelijke resp. minder gunstige gevolgen van een eventueel massaal gebruik van NTA. In het onderstaande zijn enkele van deze onduidelijkheden en bezwaren vermeld.

Vooraf dient te worden opgemerkt, dat het niet de bedoeling van dit korte betoog is om argumenten te leveren tegen de toepassing van NTA, maar wel om de lezer te tonen dat niet alle bezwaren zo irrationeel behoeven te zijn, als uit de voorbeelden, die in de inleiding van het betrokken artikel worden genoemd, zou kunnen worden afgeleid.

1. In het artikel geldt als een belangrijk uitgangspunt de veronderstelling dat de NTA concentratie in het Nederlandse oppervlaktewater laag zal zijn. Naar een schatting van Golterman en Van Weelden [1], zal de concentratie in het Nederlandse oppervlaktewater bij de meest ongunstige omstandigheden 60 µg NTA/l gaan bedragen. Uit een oogpunt van de drinkwatervoorziening zijn echter niet de gemiddelde concentraties in het Nederlands oppervlaktewater in het algemeen van belang, maar voornamelijk die welke optreden in de grote rivieren, waaraan water voor de drinkwatervoorziening wordt onttrokken. Volgens de schatting van Golterman en Van Weelden [1] kan, bij een NTA afbraak van 50 % in de afvalwaterzuiveringsinstallatie en van 20 % in de rivier, door de Rijn 23,4 · 10<sup>6</sup> kg NTA per jaar aangevoerd worden. Daaruit volgt een aanzienlijk hogere concentratie, namelijk 360 µg NTA/l bij een gemiddelde Rijnafvoer van 2.000 m<sup>3</sup>/sec.

2. In de conclusie van het artikel omtrent de inname van NTA via het drinkwater wordt aangenomen dat er geen afname tijdens de drinkwaterbereiding plaatsvindt, wat op zich zelf, mede gezien het gebrek aan informatie over de verwijdering van NTA door verschillende waterzuiveringstechnieken als een welkome veiligheidsfactor kan worden beschouwd.

Aan de andere kant werd bij de beoordeling geen rekening gehouden met de mogelijkheid van het ontstaan van schadelijke produkten bij de waterzuivering bijv. als gevolg van toepassing van oxidatietechnieken. Onder de schaarse informatie hieromtrent zijn enkele verontrustende berichten. Volgens Simmon [2] die de mutageniteit na ozonisatie van waterige oplossingen van 29 verschillende stoffen heeft onderzocht, was NTA één van de drie stoffen welke na ozonbehandeling een mutagene activiteit vertoonden. Verder werd bij de proeven door Monsanto betreffende chloring van NTA houdend afvalwater gevonden, dat er gechlorideerde aminozuren ontstaan [3].

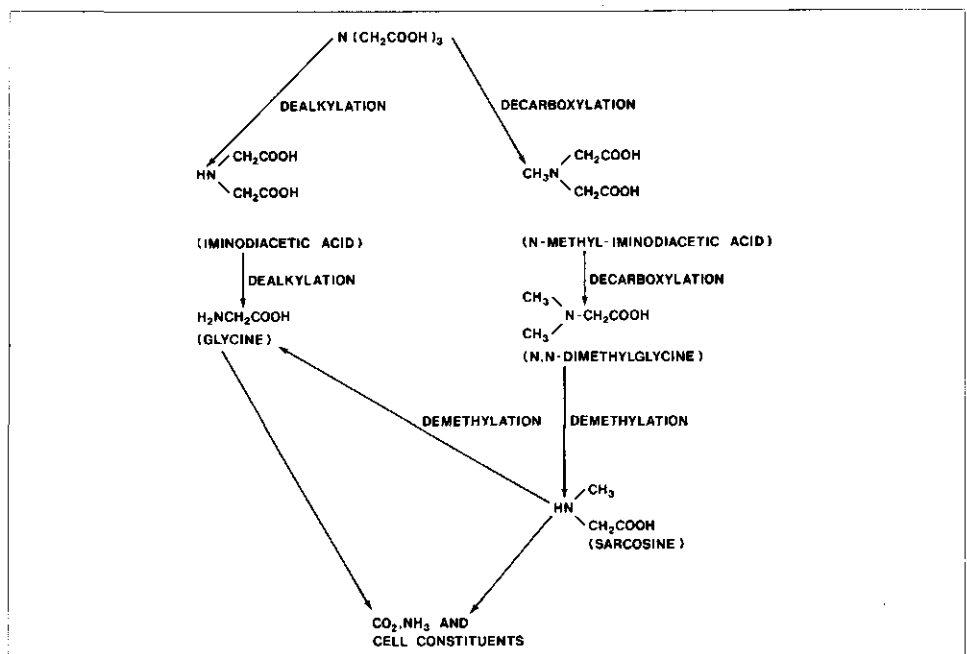
3. Nergens in het artikel is te vinden op welke gronden de conclusie gebaseerd is, dat eventueel NTA in het drinkwater als Ca- of Fe-chelaat zal voorkomen. Volgens een modelstudie van distributie van NTA complexen in een natuurlijk watersysteem, zijn namelijk bij een concentratie van 20 µg NTA/l en bij de minerale samenstelling van het water van het Ontario meer, chelaten van Cu<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> en Zn aanwezig. Pas bij een concentratie van 38 mg NTA/l zou het Ca-complex het meest voorkomende zijn [4]. Volgens een andere studie [6] zou bij een toevoeging van NTA aan een oplossing van zware metalen bij de in drinkwater voorkomende concentratie 98 % van het NTA bij een concentratie van 100 µg/l en bij afwezigheid van driewaardige ionen (Fe, Al, Cr) met het Cu gecomplexeerd worden. Voor zover driewaardige ijzer aan-

wezig zou zijn zou 99,8 % van het NTA met ijzer gecomplexeerd worden. Uit deze voorbeelden kan men concluderen, dat een voorspelling in welke complexen NTA in het Nederlandse drinkwater zal voorkomen een riskante zaak is.

4. In het artikel werd uitgebreid de problematiek van afbraakprodukten en met name die van nitrosoiminoazijnzuur besproken. Volgens de in het artikel geciteerde publicatie van Lijnski et al. [12] is het nitrosoiminoazijnzuur niet kankerverwekkend voor ratten. Maar naast iminoazijnzuur kan bij de afbraak van NTA, volgens het vaak geciteerde afbraakschema (zie afb. 1) ook sarcosine ontstaan, dat als een secundaire amine met nitriet nitrosoamine kan vormen, dat voor ratten wel kankerverwekkend is [5]. Men zou daarom verwachten dat bij de bespreking van de potentiële afbraakprodukten sarcosine betrokken zou zijn.

5. In het artikel werd een schatting gegeven van de maximale kans op tumorvorming bij ratten en muizen na langdurige toediening van NTA. Bij doses van 5 - 50 µg per kg voedsel werd een maximale kans van 1 : 2.000.000 gevonden. De beoordeling van de betekenis van deze waarde kan op verschillende wijzen geschieden. Een mogelijkheid biedt hier een vergelijking met de schatting van de kans op tumorvorming bij de inname van enkele in het drinkwater gevonden organische stoffen, zoals deze door de US National Academy of Sciences [7] werd gepubliceerd (zie tabel I). Uit de vergelijking blijkt, dat

Afb. 1 - Possible Pathways of NTA Biodegradation.



TABEL I - Categories of Known or Suspected Organic Chemical Carcinogens Found in Drinking Water.

Compound	Highest observed concentrations in finished water ( $\mu\text{g/l}$ )	Upper 95% Confidence estimate of lifetime cancer risk per $\mu\text{g/liter}$ *
<b>Human Carcinogen •</b>		
Vinyl Chloride	10	$5.1 \times 10^{-7}$
<b>Suspected Human Carcinogens</b>		
Benzene	10	I.D.●●
Benzo(a)pyrene	D.	I.D.
<b>Animal Carcinogens</b>		
Dieldrin	8	$2.6 \times 10^{-4}$
Keponc	N.D.	$4.4 \times 10^{-4}$
Heptachlor	D.	$4.5 \times 10^{-5}$
Chlordane	0.1	$1.8 \times 10^{-5}$
DDT	D.	$1.2 \times 10^{-5}$
Lindane ( $\gamma$ -BHC)	0.01	$9.3 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -BHC	D.	$6.5 \times 10^{-6}$
$\beta$ BHC	D.	$4.2 \times 10^{-6}$
PCB (Aroclor 1260)	3	$3.1 \times 10^{-6}$
ETU	N.D.	$2.2 \times 10^{-6}$
Chloroform	366	$3.7 \times 10^{-7}$
Carbontetrachloride	5	$1.5 \times 10^{-7}$
PCNB	N.D.	$1.4 \times 10^{-7}$
Trichloroethylene	0.5	$1.3 \times 10^{-7}$
Diphenylhydrazine	1	I.D.
Aldrin	D.	I.D.
<b>Suspected Animal Carcinogens</b>		
Bis (2-chloroethyl) ether	0.42	$1.2 \times 10^{-6}$
Endrin	0.08	I.D.
Heptachlor epoxide	D.	I.D.

●● I.D. = Insufficient data to permit a statistical extrapolation of risk.

N.D. = Not detected.

D. = Detected but not quantified.

\* = See text for details.

gezien de concentraties van de in de tabel genoemde stoffen die in het water voorkomen, de kans van tumorvorming bij het NTA niet veel verschilt van die van deze stoffen.

6. Een van de belangrijkste steunen voor de algemene bewering van de auteurs, dat de toepassing van NTA geen aanzienlijke risico's t.a.v. oppervlaktewater met zich brengt zijn de resultaten van de onderzoeken die in het kader van het Canadese 'National NTA Monitoring Program' zijn verkregen. Uit de resultaten van dit programma komt naar voren dat er geen accumulatie van NTA in Canadese oppervlaktewateren plaats vindt en dat er geen schadelijke gevolgen voor het milieu worden gevonden.

Aan de andere kant dient men rekening te houden met verschillen tussen de waterhuishouding in Canada en in Nederland, daar de Nederlandse condities alleen vergelijkbaar zijn met die in de meeste geëxponeerde delen van Canada. De gevolgen

van het gebruik van NTA in deze gebieden zijn nog niet duidelijk en na het National NTA-monitoringsprogramma gedurende vier jaren werden hier de volgende conclusies getrokken [3] 'More concentrated attention should be directed toward specific areas which have been shown by the present surveys to be sensitive. Where large amounts of NTA are discharged and where the receiving waters are reused for water supplies before sufficient time for degradation elapses, large populations may be exposed to an unavoidable NTA intake' en verder 'Intensive study should be done on the degradation of NTA in a receiving stream. Most of the information available at present concerns small streams where detention times, reaeration and bottom-to-volume ration are much different from those in large rivers. The small amount of information concerning the fate of NTA in large rivers is too limited to be useful'. Het behoeft geen betoog dat deze conclusies duidelijk een algemene geldigheid hebben.

7. In overeenstemming met de titel werd in het artikel de problematiek van de eventuele beïnvloeding door het NTA van de grondwaterkwaliteit welke uit een oogpunt van drinkwatervoorziening van primair belang is, niet behandeld.

Over het gedrag van NTA bij de percolatie door de grond en over andere aspecten, die de kwaliteit van het grondwater kunnen beïnvloeden zoals de afbreekbaarheid in anaerobe omstandigheden, mobilisatie van zware metalen uit de grond en de problematiek van afbraakprodukten, bestaat aanzienlijk minder informatie dan over het gedrag in het oppervlaktewater.

De afbreekbaarheid van NTA in de grond is, zoals vele malen werd geconstateerd, bij aerobe condities, snel en volledig. De resultaten van onderzoeken naar het gedrag van NTA tijdens kunstmatige infiltratie van rivierwater zoals deze door het RID momenteel in de proefinstallatie te Leiduin worden uitgevoerd, laten zien dat ook bij een lichte anaerobie, waarbij in het water na percolatie nog nitraten aanwezig zijn, een snelle afname van NTA optreedt. Maar bij een sterke anaerobie, is de afbraak uitermate langzaam zoals uit onderzoeken en veldmetingen blijkt. Volgens Klein [8] was de afbraak zeer gering bij een langdurige percolatieproef van effluent van septic tanks onder anaerobe omstandigheden, terwijl reeds bij een laag zuurstofgehalte (0,5 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ ) een volledige afbraak plaatsvond. Dat het NTA in een anaerobe grond niet wordt afgebroken is ook door Tiedje [9] gevonden. Uit de gegevens over concentraties van NTA in het grondwater blijkt uit het Canadese NTA-monitoring programma ook, dat na percolatie van het water door

anaerobe grond het gehalte in het grondwater hoog kan liggen: het maximum dat in Canada werd gevonden bedroeg  $3.900 \mu/\text{l}$ . Opgemerkt dient te worden, dat onder Nederlandse omstandigheden, waarbij sterke anaerobie van het grondwater vaak voorkomt, het aspect van slechte anaerobe afbreekbaarheid een grotere betekenis heeft dan elders.

Door de slechte afbreekbaarheid kan tijdens de percolatie van het water met hogere concentraties van NTA een mobilisatie van zware metalen uit de grond worden bevorderd. Gezien de enkele informatie over mobilisatie van zware metalen uit rivierslib, volgens welke metalen als Cu, Cd en Zn al bij NTA concentraties in orde van mg/l gemobiliseerd blijken te worden [10, 11], lijkt het niet denkbeeldig, dat hoge concentraties van NTA in het grondwater gepaard zullen gaan met een hoger gehalte aan zware metalen.

Tenslotte lijkt de problematiek van het eventuele ontstaan van nitrosoaminen in anaerobe omstandigheden in het grondwater een grotere betekenis te hebben dan in het geval van oppervlaktewater. Immers onder anaerobe condities in de grond, waarbij de afbraak zeer langzaam verloopt, waarbij nitriet aanwezig kan zijn als gevolg van de zeer lange reactietijden zijn de condities voor het eventuele vormen van nitrosoaminen aanzienlijk gunstiger dan in het oppervlaktewater.

Al met al nog voldoende redenen om de introductie van NTA met een gepaste mate van voorzichtigheid te omkleden.

*ir. J. Hrubec*

#### Literatuur

1. Golterm, H. L., Weelden, R. H. van. *H<sub>2</sub>O*, 9, 57 (1976).
2. Simmon, V. F. 'Methods for Evaluating the Mutagenic Activity of Ozoned Chemicals'. AWWA Research Foundation Water Reuse Report, Vol. No. 8, No. 30, 1976.
3. Metheson, D. H. 'Nitritotricentric Acid in the Canadian Environment', Inland Waters Directorate, Scientific Series, No. 74, Ottawa, 1977.
4. Lerman, A., Childs, C. W. and Singer, P. C. 'Trace Metals and Natural Waters', Ann Arbor, Chapter 7 (1975).
5. Warren, C. B., Malec, E. J., Science, 176, 277 (1972).
6. Thayer, P. S., Kensler, C. H. J., Crit. Reviews in Envir. Control, 3, 375 (1973).
7. 'Drinking Water and Health', Recommendation of the National Academy of Sciences, Federal Register, 42, No. 132 (1977).
8. Klein, S. D., JWPCF, 46, 78 (1974).
9. Tiedje, J. H., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 38, 278 (1974).
10. Chan, Y. K., Shiomi, M. T., Water, Air and Soil Poll. 1, 149 (1972).
11. Banat, K. et al. Chemical Geology, 14, 199 (1974).
12. Lijnski, et al. J. Nat. Cancer Inst. 50, 1061 (1973).

