

1. Inleiding

Uit vroegere en recente reacties blijkt dat het gebruik van NTA (nitrilotriazijnzuur) naast toxicologische vragen, die in een vorig artikel [1] reeds uitgebreid aan de orde zijn geweest, ook vragen oproept met betrekking tot een eventuele risicoverhoging door de in ons oppervlaktewater bestaande verontreiniging met zwaar-metaalionen. Als mogelijke problemen voor de gezondheid zijn gesuggereerd: de mobilisatie van zware metalen uit sediment en de slechte afbreekbaarheid van NTA-zwaar-metaal-



C. J. A. VAN ECHELD
Limnologisch Instituut
Nieuwersluis
Huidig adres:
Biochemisch Laboratorium,
de Uithof, Utrecht



H. L. GOLTERMAN
Limnologisch Instituut
Nieuwersluis

complexen met als gevolg een verhoging van het zwaar-metaalgehalte van oppervlakte- en drinkwater.

2. Toxiciteit van zware metalen in combinatie met NTA

2.1. Acute toxiciteit

De invloed van NTA op de acute toxiciteit van cadmium is onderzocht aan ratten door orale toediening van $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_3\text{NTA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ of $\text{CdCl}_2 + \text{NaCl}$ (compenserend voor natrium in Na_3NTA) in doses tot 80 mg CdCl_2/kg l.g. en 250 mg $\text{Na}_3\text{NTA} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ l.g. [2]. CdCl_2 alleen had na 96 uur een significante daling in lichaamsgewicht en een hoge mortaliteit der proefdieren tot gevolg. In combinatie met NTA was van daling in lichaamsgewicht nagevoel geen sprake en werd de mortaliteit met $\pm 50\%$ gereduceerd. Tevens droeg de aanwezigheid van NTA zorg voor een snellere faecale uitscheiding van cadmium en een verhoogd cadmium-gehalte in de urine.

2.2. Invloed van NTA op het zwaar-metaalgehalte van weefsels

Eenmalige orale toediening van dezelfde hoge doses cadmium en NTA als in 2.1. genoemd [2, 3] aan drachtige ratten tijdens de organogenese laat na zowel 24 als 96 uur bij de Cd-NTA groep in vergelijking met de Cd-NaCl groep een 2 à 3 maal lager cadmium-gehalte in lever-, nier-, spier- en

foetaal weefsel zien. Herhaalde toediening via drinkwater van CdCl_2 en CH_3HgCl in veel lagere doses tot 4 mg Cd of Hg per kg lichaamsgewicht (l.g.)/dag en $\text{Na}_3\text{NTA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ tot doses van 20 mg/kg l.g./dag [4] laat een week na de laatste dosis een variërend zwaar-metaalgehalte zien, afhankelijk van soort weefsel (lever, nier, hersen en foetaal) en soort metaal. In alle gevallen was het zwaar-metaalgehalte dosisgebonden — het foetaal cadmium-gehalte, dat onder alle omstandigheden zeer laag bleef uitgezonderd — maar werd niet door de gelijktijdige aanwezigheid van NTA beïnvloed. Om de invloed van de gelijktijdige aanwezigheid van andere ionen en chelators te onderzoeken werden in eenzelfde studie als [4] naast de zwaar-metaal en NTA doses 7 mg FeCl_3/kg l.g./dag en 20 mg $\text{Na}_3\text{citraat} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ l.g./dag in verschillende mogelijke combinaties toegediend [5]. De geringe onderlinge afwijkingen in zwaar-metaalgehalte van weefsels bij verschillende combinaties volgden geen vast patroon en de gevonden gehalten waren niet hoger dan in [4].

2.3. Teratogene effecten van NTA-zwaar-metaalcomplexen

De resultaten van teratologische studies aan ratten, waaraan oraal NTA-zwaar-metaalcomplexen [3, 4, 5, 6] werden toegediend waarin tot 80 mg CdCl_2/kg l.g./dag en tot 8 mg $\text{CH}_3\text{HgCl}/\text{kg}$ l.g./dag vergezeld van resp. 250 en 40 mg $\text{Na}_3\text{NTA} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ l.g./dag werd gegeven, geven eenzelfde beeld te zien. Mortaliteit van de moederdieren bij hoge zwaar-metaal doses werd gereduceerd door NTA, zwangerschaps-gewichts-, weefsel-, skelet- en hartafwijkingen en levensvatbaarheid der foetussen werd in geen der gevallen negatief beïnvloed door NTA, in enkele gevallen was sprake van een gunstige invloed. Samenvattend blijkt de toxiciteit van zware metalen of niet beïnvloed te worden door de gelijktijdige aanwezigheid van NTA, of er blijkt enig beschermend effect.

3. Afbreekbaarheid van NTA-zwaar-metaalcomplexen

Door een groot aantal auteurs is gewezen op de slechte bacteriële afbreekbaarheid van NTA-zwaar-metaalcomplexen in water. In geactiveerd slib en bodemslib is hiervan veel minder sprake. Met name zijn problemen genoemd bij de afbraak van Cu, Cd, Hg, Zn en Ni-NTA-complexen. De onderlinge experimentele verschillen en de in sommige studies wel erg hoog opgevoerde zwaar-metaalconcentraties staan evenwel een eenduidige conclusie in de weg. Anderzijds is melding gemaakt van afbraak van Ca, Mn, Mg, Cu, Zn, Cd, Fe en Na-

NTA-complexen die voor alle complexen met vergelijkbare snelheid verliep, mits de concentratie van het vrije metaal laag genoeg bleef om, volgens de auteurs, toxiciteit voor de bacteriën te vermijden [7]. Tragere afbraak vonden zij nog slechts bij het Ni-NTA-complex.

Een realistischer benadering van dit probleem is gemaakt door de invloed van zware metalen op de afbreekbaarheid van 5 mg NTA/l te vergelijken met de afbreekbaarheid van 5 mg/l alkylbenzeensulfonaat (C_{12} LAS) onder gelijke omstandigheden [8]. De hoogste zwaar-metaalconcentratie bedroeg 0,026 mM en was equimolair met de NTA-concentratie. Hoewel de LAS-afbraak altijd sneller verliep was de verhouding in afbraaksnelheden relatief constant en traden problemen en lange afbraaktijden voor beide stoffen met name bij de hoge Hg, Cu, Ni, Zn en Cd-concentraties meestal gelijktijdig op. Ook bij een mengsel van Pb, Cd, Cu, Ni, Zn en Fe in een verhouding gebaseerd op hun gemiddeld gehalte in wateren in de USA en een hoeveelheid die 10 x dit gemiddelde gehalte betrof, werd eenzelfde patroon in afbraaksnelheden gevonden. De gebruikte zwaar-metaalconcentraties waren in de orde van de in de USA hoogste ooit gevonden concentraties. Tevens bleek dat bij de gelijktijdige aanwezigheid van NTA en LAS in alle gevallen, Hg uitgezonderd, de LAS-afbraak sneller verliep dan zonder NTA. Enig inzicht in hoe de afbraak van het NTA verloopt kan verkregen worden uit de waarneming dat door verhoging van de hoeveelheid calcium in Cu-NTA experimenten de NTA-afbraak sneller verliep [9]. Dit wijst op een afbraak van het NTA-calcium complex i.p.v. vrij NTA omdat dit door toevoeging van extra metaalionen slechts afneemt en op een beschermend effect van calcium doordat dit het relatieve aanbod van zwaar-metaalcomplexen vermindert.

Gelet op het calciumgehalte van het Nederlandse oppervlaktewater en de invloed van andere chelators en ionen zijn moeilijkheden in de afbraak van NTA slechts te verwachten bij een dusdanig hoge zwaar-metaalbelasting dat deze zonder de aanwezigheid van NTA al wel de nodige fatale gevolgen zal hebben.

4. Mobilisatie van zware metalen uit sediment door NTA

De meest gebruikte methode om schattingen te maken over het vermogen van NTA om zwaar-metaalionen uit sediment te mobiliseren is het schudden van een hoeveelheid sediment met NTA-bevattend water en het zwaar-metaalgehalte in sediment en/of water te volgen.

In twee representatieve studies [10, 11] op dit gebied, waarin van deze methode gebruik gemaakt wordt, worden evenwel op grond van de verschillende resultaten tegenstrijdige conclusies getrokken. Banat et al [10] vonden mobilisatie van zware metalen (vrnl. Cu, Cd, Ni en Zn) uit sedimenten bij langdurig schudden met NTA-oplossingen (boven 1 mg/l), terwijl Allen en Boonlayangoor [11] vrijwel geen mobilisatie vonden beneden concentraties van 0.75 mg/l NTA. De resultaten van dergelijke studies worden door een groot aantal factoren bepaald, zoals: aard van het sediment en van de sediment-zwaar-metaalinteractie (i.e. adsorptie, complexering, 'ionenwisseling'), zwaar-metaalgehalte van sediment en water, NTA-gehalte van het water, gehalte van andere ionen en complexvormers, bacteriële activiteit, kinetiek van de optredende processen, stabiliteit van de sedimentdeeltjes, temperatuur, pH, sediment/water verhouding. Hoe en in welke mate elk van de genoemde factoren de experimentresultaten beïnvloedt is voor de meeste moeilijk en slechts gedeeltelijk aan te geven.

Het sediment en het interstitieel water in plas, meer of rivier kan beschouwd worden als een relatief immobiele fase t.o.v. het daarboven staande of stromende water. Daardoor kunnen bijv. een van het water verschillende pH en redoxpotentiaal gehandhaafd worden, maar tevens een hoge concentratie aan geadsorbeerde of gecomplexeerde ionen door de hoge 'concentratie' adsorptie- en complexeringsplaatsen. In de schudexperimenten wordt het grensvlak tussen sediment en water aanzienlijk uitgebreid en bij lage sediment/water verhoudingen worden evenwichten verschoven in de richting van vrije ionen en vrije adsorptie- en complexeringsplaatsen, zodat deze experimenten in het extreme geval van een zeer lage sediment/water verhouding en een zeer hoge NTA-concentratie ons iets leren over de ionbindingscapaciteit van het sediment, maar niets over het mobiliserend vermogen van NTA. Uit experimenten bij verschillende sediment/water verhoudingen bleek dat voor de meeste metalen pas bij 100 g sediment/l een zeker plateau bereikt werd in de hoeveelheid gemobiliseerde metaalionen, ook in geval NTA werd toegevoegd [11]. Op grond van bovenstaande overwegingen moet worden geconcludeerd dat de resultaten van de experimenten van Banat et al. [10] aan sediment uit het Ruhrgebied, waarbij een sediment/water verhouding van 1 g/l en zeer hoge NTA-concentraties van 1 - 100 mg/l werden gebruikt, niet indicatief zijn voor een reële sediment-NTA interactie en de conclusie dat een groot aantal zwaar-metaalionen door NTA in relatief lage (niet

nader aangeduide) concentratie in grote mate gesolubiliseerd kan worden, moet dan ook als overdreven worden beschouwd. In hun schudexperimenten vinden Allen en Boonlayangoor [11] bij een sediment/water verhouding van 100 g/l een significante mobilisatie van zwaar-metaalionen uit het sterk gecontamineerde sediment van de Mahoning rivier (Ohio, USA) bij een NTA-concentratie 10 mg/l. In een aantal andere gevallen wordt al een significante mobilisatie waargenomen bij 0.75 mg NTA/l, o.a. zink en ijzer uit Rijn-sediment, dat relatief minder gecontamineerd is dan het Mahoning-sediment, waaruit duidelijk de mogelijke verschillen door een verschillende sediment-aard naar voren komt. Een wisselende of negatieve correlatie van mobilisatie en schudtijd werd in enkele gevallen voor ijzer en koper gevonden en voor ijzer zelfs enkele malen een mobilisatie die het NTA-gehalte stoichiometrisch overschreed (peptisatie van colloïdaal $\text{Fe}(\text{OH})_3$?), hetgeen wellicht indicatief is voor de invloed van de verschillende sediment-zwaar-metaal interacties, de stabiliteit van de sedimentdeeltjes en eventueel andere complexvormers. Ofschoon de ligging der evenwichten hier minder sterk door de sediment/water verhouding beïnvloed wordt, blijft het bezwaar van de grensvlakuitbreiding bestaan.

Een informatiever en betrouwbaarder experimentele opzet is die van Barica et al. [12], die gedurende 4 maanden in tanks meerwater lieten stromen over gecontamineerd sediment uit Clay Lake, Ohio, USA. Aan dit water werd met een constante snelheid NTA, TPP of EDTA toegevoegd, zodanig dat concentraties resulteerden van 0,5, 1 of 5 mg NTA/l en 1 mg TPP of EDTA/l. Significante ($P < 0,05$) toename in het uitstromende water werd slechts gevonden voor zink bij 1 mg EDTA/l. Duidelijk is dat sedimenten van verschillende aard een verschillend gedrag t.o.v. NTA kunnen vertonen en dat de experimenten van Barica et al. [12] dus niet zonder meer model kunnen staan voor de Nederlandse situatie. Bij de te verwachten NTA-concentratie in het Nederlandse oppervlaktewater [13], die aanzienlijk lager zal blijven (nl. ongeveer 0,06 mg/l) dan in de bovengenoemde experimenten, bestaat echter — zelfs niet op grond van de resultaten van de schudexperimenten, die een overschatting van de mobilisatie geven — geen aanleiding te veronderstellen dat NTA het zwaar-metaal-gehalte in het oppervlaktewater zal verhogen.

5. Discussie en conclusies

De toxicologische studies met NTA-zwaar-metaalcomplexen zijn alle verricht aan

ratten. In een vorig artikel [1] is de verschillende respons van mens en rat op NTA aan de orde geweest. Het verschil in respons bestond hierin dat de mens een zeer groot deel van het NTA in de faecaliën uitscheidt, terwijl bij de rat een groot deel van het NTA in het bloed wordt opgenomen en in de urine uitgescheiden wordt. Daar oraal toegediend NTA ongetwijfeld grotendeels met in voedsel voorkomende ionen gecomplexeerd in de darm zal voorkomen, bestaat er geen aanleiding te veronderstellen dat dit absorptieverschil tussen mens en rat niet voor NTA-metaalcomplexen zou bestaan. Gelet op deze overweging, de gunstige resultaten van de rattenstudies en de invloed van andere ionen en complexvormers in ons voedsel en drinkwater, kan men concluderen dat de zwaar-metaaltoxiciteit niet door NTA beïnvloed wordt. Een reëler geuit bezwaar is dat NTA indirect risicoverhogend werkt door een toename van het zwaar-metaalgehalte in ons oppervlakte- c.q. drinkwater te veroorzaken. Dat dit gelegen zou zijn in het feit dat de NTA-zwaar-metaalcomplexen zo stabiel zijn dat ze bacterieel niet afgebroken kunnen worden, wordt ontzenuwd door het feit dat wel degelijk afbraak van deze complexen plaats vindt, mits het zwaar-metaalgehalte laag genoeg blijft en dat bij hoge zwaar-metaalgehalten ook de afbraak van andere verbindingen geremd wordt.

De kans op mobilisatie van zwaar-metaalionen uit sediment lijkt onder de gemiddelde Nederlandse condities uiterst gering. Problemen kunnen zich echter voordoen op lozingspunten van onbehandeld afvalwater waar de NTA-concentratie mogelijk tot ± 1 mg/l [11] kan oplopen. Uit de studies van Barica et al. [12] blijkt evenwel dat Tripolyfosfaat (TPP), dat nu in onbehandeld afvalwater voorkomt, ongeveer dezelfde geringe mobiliserende eigenschappen als NTA heeft. Verhoging van de mobilisatie, voorzover deze optreedt, lijkt dan ook niet te verwachten. Daarbij komt nog dat dit water ten enenmale ongeschikt is voor de drinkwaterbereiding. Verlaging van het mobilisatierisico kan uiteraard bewerkstelligd worden door meer afvalwater te zuiveren en zelfs door eenvoudige verdunning van het afvalwater. Tenslotte willen wij er nogmaals en misschien ten overvloede op wijzen dat risico's bij de vervanging van TPP in wasmiddelen door NTA, hoe uiterst klein ze dan ook mogen zijn, bestaan, maar dat ze afgewogen dienen te worden tegen de steeds groter wordende gevaren verbonden aan de steeds voortschrijdende eutrofiëring. En al zijn er zelfs wellicht situaties waar

TABEL XV - In werking tredend aantal sprinklers bij branden.

42,4 % bedwongen door	0—3 sprinklers;
33,5 % bedwongen door	3—7 sprinklers;
14,0 % bedwongen door	7—13 sprinklers;
4,3 % bedwongen door	13—19 sprinklers;
2,0 % bedwongen door	19—31 sprinklers;
2,7 % bedwongen door	31—49 sprinklers;
1,1 % bedwongen door	meer dan 49 sprinklers.

Volledigheidshalve wordt onderstaand ook aandacht gegeven aan het waterverbruik door sprinklerinstallaties, dat zijn dus brandblusinstallaties met gesloten sprinklers die tengevolge van de warmte-ontwikkeling van een brand alleen ter plaatse van de brand in werking treden. Door deze installaties wordt maar zelden de maximale capaciteit benut en dan nog geleidelijk. Tabel XIV geeft een overzicht van risicoklassen van de bebouwing, maximaal aantal in werking tredende sprinklers waarop moet worden gerekend volgens de geldende sprinklervoorschriften en de benodigde watervoorraad. Bij aansluiting op het waterleidingnet zullen de genoemde hoeveelheden in één uur geleverd moeten kunnen worden. De werkelijke verbruikte hoeveelheden zijn veel geringer. Blijkens een onderzoek naar voorgekomen branden in gesprinklerde objecten tussen 1961 en 1970 is gemiddeld 98 % van deze branden door de sprinklerinstallatie bedwongen. De daarbij gebruikte aantallen sprinklers zijn vermeld in tabel XV.

Ter illustratie van het voorgaande volgen onderstaand enige gegevens omtrent een grote brand die op zaterdag 15 oktober '77 plaatsvond te Oss. Daarbij ging het winkelcentrum 'De Ruwwerd' met 16 winkels, 2 supermarkten, 3 banken, een snackbar en een restaurant geheel verloren. De schade wordt geschat op 10 à 20 miljoen gulden. Met het oog op brandblussing is het winkelcentrum uitermate gunstig gelegen zoals blijkt uit afb. 13. De brandweer heeft zeven brandkranen kunnen gebruiken, waarvan maximaal zes gelijktijdig. De waterlevering vindt normaal plaats vanuit pompstation Macharen (zie afb. 11). In verband met de brand heeft pompstation Loosbroek assistentie verleend van ca. 8.30 tot ca. 9.30 uur en met verhoogde druk gedraaid. Uit de afleveringsgegevens van beide pompstations is de grafiek van afb. 14 geconstrueerd, waarin tevens de aflevering over de voorgaande zaterdag is weergegeven. Voor de blussingswerkzaamheden is een capaciteit van maximaal 1050 m³/uur gebruikt, terwijl een uur lang ten minste 500 m³/uur werd gebruikt. De totale afname voor deze brand wordt geschat op ca. 2000 m³. Helaas hebben de gunstige omstandigheden voor de bluswatervoorziening er niet toe kunnen leiden het winkelcentrum geheel of gedeeltelijk te behouden.

o vervolg van pagina 548

NTA en zware metalen

fosfaat niet langer de beperkende factor in de algengroei is, dan dient niet uit het oog verloren te worden dat vermindering van de fosfaatbelasting meer perspectieven biedt om de waterkwaliteit te verbeteren dan beperking van de stikstofbelasting.

Literatuur

1. Echteld, C. J. A. van, Golterman, H. L., H₂O 11 (1978) 99.
2. Scharpf, L. G., Ramos, F. J., Hill, I. D., Tox. Appl. Pharm. 22 (1972) 186.
3. Scharpf, L. G., Wright, I. D., Plank, J. B., Keplinger, H. L., Calandra, J. C., Nature 239 (1972) 231.
4. Nolen, G. A., Buchler, E. V., Geil, R. G., Goldenthal, E. I., Tox. Appl. Pharm. 23 (1972) 222.
5. Nolen, G. A., Bohne, R. L., Buchler, E. V., Tox. Appl. Pharm. 23 (1972) 238.
6. IBTC-report B 162 en B 327 (1971) geciteerd in: Thayer, P. S., Kensler, C. J. CRC Critical Reviews in Environmental Control 3 (1973) 375.
7. Firestone, M. K., Tiedje, J. M. Appl. Microbiol. 29 (1975) 758.
8. Swisher, R. D., Taulie, T. A., Malec, E. J., in: Trace metals and metal-organic-interactions in natural waters p. 237-263, Ann Arbor scientific publishers (1973).
9. Björndal, H., Bouveng, H. O., Solyom, P., Werner, J., Vatten 28 (1972) 5.
10. Banat, K., Förstner, U., Müller, G., Chemical Geology 14 (1974) 199.
11. Allen, H. E., Boonlayangoor, C., 'Mobilization of metals from sediment by NTA', lecture presented at the International Limnologic Congress, Copenhagen, Denmark, August 7-14 (1977).
12. Barica, J., Stainton, M. P., Hamilton, A. L., Water Research 7 (1973) 1791.
13. Golterman, H. L., Weelden, R. H. van, H₂O 9 (1976) 57.



Presentatie rapport Studiegroep Retourbemaling en voordrachten int. tunnelsymposium

Op initiatief van de Sectie voor Tunneltechniek van het KIVI is in 1976 de Studiegroep Retourbemaling in het leven geroepen, die de volgende opdrachten kreeg:

— Een inventarisatie en een analyse maken van de tot op heden toegepaste retourbemalingen.

— De omstandigheden beschrijven, waarin een retourbemaling tot de reële mogelijkheden behoort.

— Een eisenpakket opstellen, waaraan de installatie moet voldoen.

De studie is neergelegd in een rapport, dat op 14 december a.s. te Utrecht in een vergadering van de Sectie zal worden gepresenteerd.

Programma

— Inleiding door ir. H. Abbenhuis, Rijks-waterstaat.

— *Rekenmethoden*, door ir. T. N. Olsthoorn, KIWA.

— Discussie.

Na de discussie zullen prof. ir. H. P. S. van Lohuizen en ir. C. H. J. Vos nader ingaan op ervaringen rondom het Internationale Tunnelsymposium in Japan, in juni 1978.

Het rapport van de Studiegroep 'Retourbemaling' is te bestellen:

— Per giro: nummer 2596594, t.n.v. secretaris Sectie Tunneltechniek te Vught.

— Per bank: AMRO nummer 42.17.72.867 t.n.v. ir. N. A. Koorn te Utrecht.

De kosten bedragen per rapport f 25,—.

Nog eenmaal koelwatercursus

Voor de in H₂O nr. 22 aangekondigde cursus koelwaterberhandling blijkt zo'n grote belangstelling te bestaan, dat Krachtwerktuigen heeft besloten deze cursus nog eenmaal te herhalen en wel op de maandagmiddagen 8, 15 en 22 januari 1979, wederom in het Jaarbeurscongrescentrum te Utrecht.

Aanmelding schriftelijk vóór 1 januari a.s. bij Krachtwerktuigen (Postbus 165, Amersfoort) met gelijktijdige overmaking van de deelnamekosten t.w. f 125,— p.p. voor leden en f 175,— p.p. voor niet-leden.

Inlichtingen: tel. (033) 17245, toestel 126.

OQSI

Bij het doorlezen van een aantal jaarverslagen kwamen we omschrijvingen van grootheden tegen die niet in overeenstemming zijn met het SI.

a. Capaciteit van opjagers: 622 m³/uur; dit is een eenheid voor hydraulisch vermogen bestaande uit het symbool voor de eenheid volume en de naam van een eenheid voor tijd (het uur als eenheid voor tijd behoort niet tot het SI maar is wel toegelaten).

De correcte eenheid is m³/s, terwijl m³/h toegelaten is.

b. Filtersnelheid van 0,30 ml per uur; in feite is niet de snelheid van de filters maar de filtratiesnelheid bedoeld; beter had kunnen worden geschreven 0,30 m/h. Voorkeur wordt echter gegeven aan de eenheid mm/s; in het bedoelde geval zou de filtratiesnelheid dan met 0,83 mm/s kunnen worden aangegeven.

c. Buismiddellijn van 200 M./M., dit is gewoon een foute aanduiding; de juiste eenheid voor de grootte lengte is de meter (m), bij buismiddellijnen is de millimeter (mm) het meest in gebruik.