

De vervanging van polyfosfaten in wasmiddelen door NTA¹⁾

De hypertrofiëring van het Nederlandse oppervlaktewater neemt nog steeds toe. Hoewel het verschijnsel al sinds 1965 herhaaldelijk en regelmatig wordt gesignaleerd, zijn nog geen stappen ondernomen die de nutriënten-toevoer zouden doen verminderen. In principe zijn hiervoor twee wegen mogelijk:

1. verwijdering van fosfaten uit het rioolwater, al dan niet na zuivering;
2. vermindering van het gebruik van fosfaten.

Ad 1. Na de aanvankelijk hoopgevende berichten, waarin sprake was van fosfaatverwijdering uit het effluent van de zuiveringsinstallaties te Harderwijk en Elburg, via een ijzer-fosfaat-precipitatie waarna op lange termijn een eventuele verbetering van het Veluwemeer verwacht mocht worden, blijkt thans in Harderwijk slechts een fractie van het effluent behandeld te worden²⁾.

Het onderzoek naar de uitwerking hiervan op het Veluwemeer is derhalve voortijdig gestopt.

Gezien ook het bedroevend lage percentage rioolwater dat in Nederland gezuiverd wordt, lijkt een fosfaatverwijdering uit gezuiverd rioolwater dat in meren komt geen reële verbetering op te zullen leveren.

Ook fosfaatverwijdering uit plassenwater zelf biedt wegens te hoge kosten geen definitieve oplossing. In kleine meren (bijv. Horsheshoe lake; Golterman, 1971) zijn spectaculaire resultaten met Al vertoond, doch voor grotere plassen is dit niet betaalbaar. Experimenten met Fe³⁺ zullen op korte termijn misschien enig soulaas geven, op langere termijn zal het fosfaat wel weer in de kringloop terecht komen, tenzij constant Fe³⁺ gedoseerd kan worden.

Van experimenten zoals die in het Brielse Meer — waar geprobeerd wordt het fosfaat met ijzer neer te slaan — kan op theoretische gronden niet veel verwacht worden, hoewel op zichzelf het experiment moet worden toegejuicht. Leergeld bij een eventuele geringere uitkomst dan thans verwacht wordt blijft nuttig besteed. Uiteindelijk zal wel blijken dat verwijdering bij de bron, d.w.z. in het effluent van zuiveringsinstallaties, moet gebeuren. Derhalve blijft alleen mogelijkheid 2 over.

Ad 2. Een deel van het fosfaat dat in het oppervlaktewater terecht komt kan worden vervangen of zelfs geheel worden weggelaten. Als voorbeeld voor dit

laatste kan het verbod gelden, dat in Zwitserland van kracht is tegen het vroegere bestaande gebruik 1 - 2 mg/l PO₄-P aan leidingwater toe te voegen als middel tegen ketelsteenvorming. Als voorbeeld van een vervanging kan het Canadese besluit de polyfosfaten uit wasmiddelen te weren, dienen. Als vervangende stof is o.a. NTA, Nitrilotriazijnzuur toegelaten.

Het is duidelijk dat een dergelijke vervanging nooit alle fosfaten weert. (Ruwweg geschat betreft het de helft van de totale aanvoer per inwoner-equivalent die in totaal ongeveer 4 g PO₄-P per hoofd per dag bedraagt.) De eutrofiëring wordt dus niet stopgezet doch vertraagd. En zo al ergens geldt in deze: „Een krijgsman wint genoeg, al wint hij niet dan tijd”. Tijd is er immers nodig om tot de benodigde volledige zuivering te komen. Het is niet onmogelijk, dat de polyfosfaten in wasmiddelen wel weer toegelaten kunnen worden als alle rioolwater gezuiverd wordt — ook wat betreft het fosfaat.

Eigenschappen van NTA

Trinitrioloazijnzuur [N(CH₂COOH)]₃ vormt complexen met twee- en driewaardige metalen, evenals het al langer bekende EDTA.

Enkele van de evenwichtsconstanten, die van belang zijn, zijn in tabel I samengevat:

TABEL I - *Stabiliteitsconstanten van NTA complexen*

| reactie | log K (gegevens ongepubl. Winnipeg); gedeeltelijk uit [1] en [2] |
|--|--|
| NTA ³⁻ + H ⁺ ⇌ HNTA ²⁻ | 10.3 |
| HNTA ²⁻ + H ⁺ ⇌ N ₂ NTA ⁻ | 13.3 |
| H ₂ NTA ⁻ + H ⁺ ⇌ H ₃ NTA | 14.9 |
| Cu ²⁺ + NTA ³⁻ ⇌ CuNTA ⁻ | 13 |
| Ca ²⁺ + NTA ³⁻ ⇌ CaNTA ⁻ | 6.4 |
| Ca ²⁺ + 2NTA ³⁻ ⇌ Ca(NTA) ₂ ⁴⁻ | 9.8 |
| Fe ³⁺ + NTA ³⁻ ⇌ FeNTA | 15.9 |
| Fe ³⁺ + NTA ³⁻ + H ₂ O ⇌ Fe(OH)NTA ⁻ + H ⁺ | 10.9 |
| 2Fe ³⁺ + 2NTA ³⁻ + 2H ₂ O ⇌ [Fe(OH)NTA] ₂ ²⁻ + 2H ⁺ | 25.8 |
| Ni ²⁺ of Pb ²⁺ + NTA ³⁻ ⇌ Ni of PbNTA ⁻ | 11.8 |
| Fe ²⁺ + NTA ³⁻ ⇌ FeNTA ⁻ | 8.8 |
| 2Na ⁺ + NTA ³⁻ ⇌ Na ₂ NTA ⁻ | 2.2 |

De hoge stabiliteit van het complex met ijzer springt in het oog — evenals dat het geval is met EDTA — doch ook Ca wordt sterk gebonden. Het directe gevolg hiervan

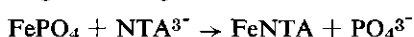
¹⁾ Dit artikel is het gevolg van een bezoek aan de „Eutrofication Section” van het Freshwater Institute van de Fisheries Research Board of Canada te Winnipeg. Ondergetekende is dank verschuldigd voor het vele materiaal hem daar verschaft en de nuttige discussies.

²⁾ Deze gang van zaken is des te meer bevreemdend daar volgens mededeling van de Gelderse Provinciale Waterstaat de installatie van Harderwijk een hoge fosfaatretentie vertoont, veroorzaakt door het daar voorkomende hoge Al-gehalte. Verhoging hiervan, zodat Aluminium-fosfaat precipitatie in de nabezinking kan plaatsvinden lijkt dan ook vooralsnog een veel logischer benadering.

is, dat in wasmiddelen met veel minder NTA dan polyfosfaten kan worden gewerkt. Eén der Zweedse wasmiddelen bevat dan ook slechts 2% NTA, tegenover 5 à 10% P in andere wasmiddelen. Het blijkt dat 1 deel PO₄ door 0.7 delen NTA vervangen kan worden.

In verband met de studie over bacteriële afbreekbaarheid van NTA is de analyse van veel belang. In oudere experimenten werd uitsluitend gekeken naar de eventuele stijging van de O₂ opname als NTA aan een biologische zuivering (al of niet op laboratoriumschaal) werd toegevoegd. Het is duidelijk dat deze methode niet adequaat is. De Fisheries Research Board of Canada liet derhalve door Povoledo betere methodes uitwerken, nl. een polarografische en een gaschromatografische. De laatste, die werkt via de trimethylester lijkt thans het meest belovend [3].

Gezien de stabiliteit van het metaal complex is het mogelijk dat NTA uit de bodem fosfaat zou kunnen losweken volgens de volgende reactie



In onze experimenten, waarin modder gedurende enkele dagen werd geëxtraheerd met een oplossing van 1 mg/l NTA in H₂O bleek geen Fe noch ook PO₄³⁻ in oplossing te komen. Gezien de toen nog niet beschikbare analyse-techniek weten wij nog niet of het NTA gedurende het experiment afgebroken werd door de modder. De lange adaptietijd — de tijd benodigd om afbraakmechanisme op te bouwen — voor dit proces maakt deze afbraak echter niet waarschijnlijk.

Biologische afbreekbaarheid

Oorspronkelijke onjuiste berichten hierover ten spijt is er thans geen twijfel meer over mogelijk, dat NTA in zuiveringsinstallaties en in de natuur wordt afgebroken. De oorspronkelijke bewering, dat dit niet zou geschieden bleek te berusten op onjuiste analyse methoden en de lange adaptietijd.

De eerste publikatie, die de afbreekbaarheid van NTA vermeldt is van Pollard [4]. Het artikel geeft helaas weinig experimentele gegevens. Vervolgens verschenen twee mededelingen van Forsberg en medewerkers [5] en [6]. In de eerste plaats toonden zij aan dat NTA in de concentratie reeks van 10 tot 100 mg/l een vrijwel lineaire toename van bacteriegroei vertoonde, als NTA als beperkende koolstofbron gegeven werd. De bacterie was geïsoleerd uit de „River Fyris”. Later werden uit vele Zweedse rivieren soortgelijke bacteriën geïsoleerd. Positieve resultaten werden in ongeveer 15% der gevallen bereikt; in al deze gevallen betrof het rivieren die afvalwater ontvangen. Uit het feit, dat zowel de koolstof als de stikstof als enige koolstof- en stikstofbron konden worden gebruikt concludeert Forsberg, dat het NTA molecuul gesplitst wordt, hetgeen automatisch leidt tot het verlies van het chelerend vermogen. Ook bij lagere temperatuur verloopt de omzetting nog zoals blijkt uit tabel II, hoewel zich hierbij lange adaptietijden voordeden.

Gezien de lange adaptietijd bij lagere temperaturen merkt Forsberg op, dat het derhalve goed lijkt NTA in het voorjaar op de markt te introduceren. De hierboven vermelde bacterie bleek tot het genus *Pseudomonas* te behoren. Soortgelijke resultaten werden bereikt door Swisher et al [7], die een volledige afbraak vonden in actief slib,

TABEL II - Bacteriële omzetting van NTA bij verschillende temperaturen en adaptietijden bij lagere temperaturen

| temp. | mg/l NTA per dag | „adaptietijd” in maanden (tijd nodig om bepaalde extinctie te bereiken) |
|-------|------------------|---|
| 2°C | 0.6 mg/l | 4.5 |
| 5°C | 1 | |
| 10°C | 3 | |
| 12°C | | 2 |
| 15°C | 6 | |

zowel voor NTA zelf als voor het ijzer complex. Ook nu was de adaptietijd lang, ongeveer 2 - 3 weken. NTA kon als enige koolstofbron voor de slibflora dienen, hoewel minder efficiënt dan glucose. In een continu doorstroomexperiment vonden Swisher et al een halfwaarde tijd van NTA, die korter was dan 3 uur.

Ook Bouveng en medewerkers [8, zie ook 9] hadden soortgelijke resultaten in een „trickling filter” plus oxidatie vijver, waarin 12.500 i.e. (BOD) en 40 - 50 kg/week NTA wordt afgebroken. Bouveng concludeert dat, als NTA ook in alle huishoudens die op deze installatie loosden gebruikt zou zijn geweest, toch slechts 10 - 20% van het NTA in het effluent gevonden zou worden en dat de degradatie compleet is in het ontvangende water. In de winter is de half-waarde tijd eerst lang, circa één maand, doch later schijnt er een tweede, vluggere fase te zijn. Bouveng wijst erop, dat het ontvangende water NTA kan afbreken, doch alleen wanneer het al enige tijd rioolwater ontvangt.

In een onlangs verschenen review van Thom [10] worden nog vele andere onderzoeken vermeld met min of meer hetzelfde resultaat.

Thom concludeert dan ook, dat bij een 70% vervanging van polyfosfaat door NTA de te verwachten concentratie van NTA 15 mg/l zal zijn en dat het NTA volledig wordt afgebroken. Een uitzondering moet worden genoemd voor de Cu en Ni complexen, die slecht worden afgebroken [11]. Gezien de hardheid van het Nederlandse water zullen deze Cu en Ni in de NTA complexen echter snel door Ca verdrongen worden. Het calcium complex wordt even snel als NTA afgebroken. Speciaal moet nog het onderzoek van Thompson en Duthie [12] genoemd worden, die met ¹⁴C techniek aantoonde dat NTA werd afgebroken in twee azijnzuur moleculen en een glycine molecuul.

Aangezien rioolwater ook in anaerobe ecosystemen kan komen, bestudeerden Enfers en Molin [13] de anaerobe afbraak. Zij isoleerden een facultatief anaerobe, NTA afbrekende stam, die NTA kan gebruiken als enige koolstofbron met NO₃⁻ als electron acceptor. Dezelfde stam gebruikt NTA als koolstof- en stikstofbron onder aerobe omstandigheden.

Ook de uitwerking van NTA op algencultures is uitgebreid onderzocht. Reeds lang wordt een homologe stof, EDTA, zeer veel in algencultures gebruikt, waarbij het opvalt, dat het snel verdwijnt. In het licht blijkt dit zelfs voor de Fe-EDTA stock-oplossing te gelden. Als deze in het laboratorium niet in het donker bewaard wordt, verdwijnt het EDTA snel (ca. 1 maand). Ook NTA voldoet als complex om Fe in voor algen

opneembare vorm te houden. De invloed van NTA op algen cultures of hun metabolisme wordt beschreven in [14, 15, 16, 17 en 18]. NTA is niet giftig tot concentraties van 275 mg/l voor *Chlorella pyrenoidosa* [14], terwijl de stikstof als stikstofbron gebruikt kan worden. Concentraties NTA van 1 en 5 mg/l hadden geen en 10 mg/l had een groeibevorderend effect op cultures van *Ankistrodesmus falcatus* en *Selenastrum capricornutum* [15]. In dit geval bleek NTA niet als N-bron te kunnen fungeren. Forsberg [16] geeft een overzicht van de invloed van detergenten — zowel fosfaat- als NTA bevattende — op verschillende algen en concludeert dat speciaal het fosfaat in het algemeen een groeibevorderende werking heeft. Gezien de lage stikstofgehalten is de geringe positieve invloed van NTA niet verrassend.

Een positieve invloed van NTA op de primaire produktie in „Chara meren” (hard water) is beschreven in [17]. Ook verdere effecten van NTA op *Microcystis* en *Scenedesmus* werden in dit artikel beschreven. De meeste effecten zijn toe te schrijven aan een indirecte invloed via de Fe-beschikbaarheid voor deze algen. Gezien het hoge humusgehalte van de meeste Nederlandse meren en de daarin te verwachten snelle afbraak van NTA kan van het NTA geen andere invloed op het aquatische ecosysteem verwacht worden dan een vermindering van de eutrofiëring.

Slotopmerkingen

Er is de laatste tijd enige onrust ontstaan door de vermeende toxiciteit van NTA-EDTA. Deze onrust is voornamelijk veroorzaakt door experimenten waarin Cd en Hg-zouten tegelijk met NTA geïnjecteerd werden. Afgezien van de onwetenschappelijke aanpak van deze liever niet met name genoemde, experimenten wijst de Winnipeg groep op het feit, dat een mens om soortgelijke hoeveelheden EDTA of NTA complexen op te nemen 5.000 à 10.000 gallons per dag zou moeten drinken, welke waterhoeveelheid zelf vermoedelijk al wel lethaal is.

Overigens is het goed er op te wijzen dat EDTA in vele voedingsmiddelen in de USA voorkomt (tot enkele honderden mg in jam). De geringe toxiciteit (lethale dosis ongeveer 4 gr NTA per kg lichaamsgewicht voor ratten) wordt uitvoerig besproken in een artikel van Nixon [19].

Voorts bleek voor vele vissoorten NTA of EDTA niet giftig te zijn tot boven de 200 mg/l. (Ongepubliceerde resultaten Winnipeg; zie ook Thom). Ook in Zweden geeft de „Socialstyrelsen” een „groen licht” voor het gebruik van NTA, daar deze raad geen medische risico's ziet. De „Socialstyrelsen” volgt hier een advies van een door de regering op 5 januari jl. ingestelde medisch-toxicologische werkgroep. NTA wordt in Zweden thans in een viertal wasmiddelen toegepast.

In Canada gaat men thans het verst. De Fisheries Research Board of Canada stimuleert het toepassen van NTA. Na de geleidelijke daling zal vanaf 1 januari 1973 geen beduidende hoeveelheid fosfaat meer in wasmiddelen mogen worden toegepast.

Thom ziet voor Engeland de noodzaak van het vervangen van fosfaten door NTA niet. De situatie is daar echter principieel verschillend. Zelfs Lund bijv. meent, dat fosfaateutrofiëring in Engeland nog geen ernstig probleem oplevert, hetgeen veroorzaakt wordt door een veel grotere waterafvoer via rivieren naar zee. Hierdoor is

bijv. het fosfaatgehalte van Windermere nog maar 10 mg/m³, hetgeen een significante, doch inderdaad kleine stijging t.o.v. 1950 (< 1 mg/m³) betekent.

Voor wie dagelijks geconfronteerd wordt met de toename van de groene kleur van de meeste Nederlandse plassen en de risico's kent die daaraan verbonden zijn, is de vertraging van het eutrofiëeringsverschijnsel door de polyfosfaten te vervangen door NTA een dringende noodzaak. Laten wij ons niet laten weerhouden door de vele (vermeende) bezwaren tegen NTA daar de bezwaren van de fosfaten reëler en groter zijn.

Literatuur

1. Sillen, L. G. and A. E. Martell, 1964. *Stability constants of metal-ion complexes*. Spec. Publ. No. 17 of the Chem. Society London, Pp 507-511.
2. West, T. S., 1969. *Complexometry with EDTA and related reagents; 3rd ed., compl. rev. and rewritten*. Bournemouth, Broglia Press, 1969. 235 pages.
3. Murray, D. and D. Povoledo, 1971. *Determination of nitrilotriacetic acid in Inland Waters by gas chromatography of the trimethyl ester*. Journ. Fish. Res. Board Canada, 28 (7); 1043-1047.
4. Pollard, R. R., 1966. *Amino acid chelating agents in detergent applications*. Soap chem. Spec., 42 (9); 58-62 and 130-135.
5. Forsberg, C. and G. Lindquist, 1967a. *On biological degradation of nitrilotriacetate (NTA)*. Life Sci., 6 (1961-1962).
6. Forsberg, C. and G. Lindquist, 1967b. *Experimental studies on bacterial degradation of nitrilotriacetate, NTA*. Vatten, 23; 265-277.
7. Swisher, R. D., M. M. Crutchfield and D. W. Caldwell, 1967. *Biodegradation of nitrilotriacetate in activated sludge*. Environ. Sci. Technol., 1; 820-827.
8. Bouveng, H. O., P. Solyom and J. Werner, 1970. *NTA in sewage treatment; prt. 2. Degradation of NTA in a trickling filter and an oxidation pond*. Vatten, 26; 389-402.
9. Bouveng, H. O., G. Davisson and E. M. Steinberg, 1968. *NTA in sewage treatment*. Vatten, 24; 348-359.
10. Thom, N. S., 1971. *Nitrilotriacetic acid: A literature survey*. Water Res., 5; 391-399.
11. Gudernatsch, H., 1970. *Verhalten von Nitrilotriessigsäure im Klärprozess und im Abwasser*. Gas- u. Wass.Fach., 111; 511-516.
12. Thompson, J. E. and J. R. Duthie, 1968. *The biodegradability and treatability of NTA*. Journ. Wat. Poll. Control. Fed., 40; 306-319.
13. Enfors, Sven-Olof and Nils Molin, 1971. *Anaerobic degradation of nitrilotriacetate (NTA) by bacteria*. Vatten, 27; 162-163.
14. Christie, A. E., 1970. *Trisodium nitrilotriacetate and algae*. Water Sewage Works, 117; 58-59.
15. Forsberg, C. och L. Wiberg, 1968. *Om fosforutflockning i avloppsvatten, NTA och alg tillväxt*. Vatten, 24; 142-148.
16. Forsberg, C., Dane Jinnerot and L. Davidsson, 1967. Vatten, 23; 2-16.
17. Forsberg, C., 1968. *Effekter av Nitrilotriacetat (NTA) på ¹⁴C-assimilation och tillväxt hos alger*. (Effects of Nitrilotriacetate (NTA) on ¹⁴C assimilation and growth of algae). Vatten, 24; 339-347.
18. Golterman, H. L., 1971. *Rapporten Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen; deel XXIII*.
19. Nixon, G. A., 1971. *Toxicity evaluation of trisodium nitrilotriacetate*. Toxicology and appl. Pharmacology, 18; 398-406.