Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling/RIZA

Bronnen van AMPA op rij gezet

D.F. Kalf en R.P.M. Berbee

RIZA werkdocument nummer: 02.162x

20 september 2002

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA)
Zuiderwagenplein 2
Postbus 17
8200 AA Lelystad

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave		**3**
Summary		**5**
Samenvatting		**7**
1	**Inleiding**	**9**
2	**Hoe is de studie aangepakt?**	**11**
3	**Fosfonaten: eigenschappen en omzettingen**	**13**
3.1	Wat zijn fosfonaten?	13
3.2	Toepassingen van fosfonaten in Nederland	13
3.2.1	Fosfonaten in koelwater, huishoudelijk en industrieel gebruik	13
3.2.2	Het herbicide glyfosaat	14
3.3	Chemisch/ecologisch gedrag van fosfonaten en glyfosaat	15
3.3.1	Algemene beschouwing gedrag van fosfonaten	15
3.3.2	Afbraakroutes voor fosfonaten in de literatuur	15
3.3.3	Afbraakgegevens voor glyfosaat in de literatuur	17
3.3.4	Adsorptie en verwijdering op de RWZI	17
4	**Resultaten emissieberekeningen en discussie**	**19**
4.1	Relatieve snelheid van AMPA vorming uit fosfonaten en glyfosaat	19
4.2	Kwantitatieve vorming van AMPA uit fosfonaten	20
4.3	Kwantitatieve vorming van AMPA uit glyfosaat	21
4.4	Jaarlijkse kwantitatieve AMPA vorming in Nederland	22
4.5	Welke bron(nen) zijn verantwoordelijk?	24
5	**Conclusies**	**27**
Literatuur		**29**

Bijlagen

Bijlage 1: Overzicht fosfonaten (chemische samenstelling) en hun gebruikshoeveelheden	**31**
Bijlage 2: Chemische structuurformules van fosfonaten	**33**
Bijlage 3: Formules en rekenmodellen	**35**
Bijlage 4: Toxiciteitsgegevens van fosfonaten en AMPA	**37**

Summary

In Europe a limit of 0.1 µg/l is used for pesticides and their main metabolites in surface water used for drinking water preparation. For aminomethylene-phoshonicacid (AMPA), the main metabolite of the pesticide glyphosate, this limit is exceeded on a regular basis. Usually in these circumstances emission reduction measures are proposed. The problem that authorities face is that there is a lack of knowledge on the sources which are responsible for exceeding the drinking water criteria. Formation of AMPA from glyphosate is well documented in the literature. However, it is likely that AMPA is also formed from phosphonates used in cooling water and in domestic and industrial cleaning. Literature confirms that AMPA can be formed from phosphonates like ATMP and EDTMP.

The aim of this study is to find out the relative contribution of AMPA sources, i.e. glyphosate® and phosphonates, in relation to the AMPA input into Dutch surface water. Calculations are made using sales volumes of phosphonates and glyphosate in the Netherlands. Emission estimations are made using kinetic data, physical chemical properties, emission routes and specific use parameters of the products.

It is estimated that 860 tons glyphosate is used annually in the Netherlands. The use of the phosphonates ATMP, DTPMP and EDTMP is estimated to be 75, 167 and 102 tons per year, respectively.
The total input and formation of AMPA into Dutch surface water in this study is estimated at being approximately 70 tons per year. Calculations in this report show that 89% of the annual AMPA input is originating from the use of glyphosate. Approximately 9% of the AMPA emissions originate from phosphonates used in domestic and industrial cleaning. Only 2% of the AMPA emission is from the use as cooling water additive. From the results of the calculations it is obvious that glyphosate is the main source of AMPA in the Netherlands. Therefore, it may also be concluded that glyphosate is of great importance when the drinking water criterion is exceeded. This conclusion becomes even clearer when the seasonal application of glyphosate is taken into account. Glyphosate is mainly used in the summer season. This means that in this period of the year the influence of AMPA originating from glyphosate is substantially larger than the calculated 89%. In the summer problems with the drinking water preparation due to exceeding of the limit value are evident.

Because of the overwhelming contribution of glyphosate it was concluded that small variations in the assumptions used in the emission calculations will hardly change the outcome. Furthermore, the seasonal effect of glyphosate/AMPA is also observed in monitoring programs in surface water, which is in line with the results of the calculations.

AMPA in Dutch surface water also originates from the countries upstream Rhine and Meuse. From measurements in these rivers it is confirmed that concentrations are up to, and sometimes above the criterion of 0.1 µg/l. This means that the problems appearing during drinking water preparation must be seen as a problem of international concern as well. It is obvious that other countries in the Rhine and Meuse basin deal with the same problem. It is very

likely that these problems are caused by the same sources as in the Netherlands (comparable use patterns). Measures concerning the large contribution of glyphosate to high AMPA concentrations should therefore also be discussed during international considerations.

Samenvatting

In Europa geldt voor de inname van oppervlaktewater voor drinkwaterbereiding een norm van 0.1 µg/l, voor individuele bestrijdingsmiddelen en hun metabolieten. Voor aminomethyleenfosfonzuur (AMPA), een afbraakproduct van het herbicide glyfosaat, wordt regelmatig overschrijding van deze norm waargenomen. Daarom ligt het voor de hand emissiereducerende maatregelen voor deze stof op te stellen. Het probleem voor de autoriteiten is dat niet geheel duidelijk is welke bron verantwoordelijk moet worden geacht voor de overschrijding. De vorming van AMPA uit glyfosaat is goed gedocumenteerd maar ook de vorming van AMPA uit fosfonaten is zeer waarschijnlijk. In de literatuur wordt bevestigd dat uit ATMP en EDTMP AMPA wordt gevormd en dat dit ook voor DTPMP aannemelijk is.

Het doel van deze verkennende studie is het vaststellen in hoeverre glyfosaattoepassingen en fosfonaten gebruikt in huishoudelijke- en industriële reinigingsmiddelen en koelwater een relevante bijdrage leveren aan de belasting van het oppervlaktewater met AMPA. Er zijn hiertoe berekeningen gemaakt waarbij kinetische gegevens, fysische/chemische parameters, emissieroutes en specifieke toepassingsparameters zijn gebruikt.
Uit de literatuur is naar voren gekomen dat vorming van AMPA uit fosfonaten waarschijnlijk plaatsvindt in de gehele keten van (af)wasmachine, riolering, zuiveringsinstallatie tot en met het oppervlaktewater zelf.

Er wordt naar schatting jaarlijks 860 ton glyfosaat in Nederland gebruikt. Het gebruik van AMPA vormende fosfonaten bedraagt 75, 167 en 102 ton per jaar voor ATMP, DTPMP en EDTMP.
De totale AMPA belasting op het Nederlandse oppervlaktewater is in deze studie geraamd op ca. 70 ton. Hiervan is ca. 9% afkomstig van het gebruik van industriële- en huishoudelijk reinigingsmiddelen en slechts ca. 2% van koelwatertoevoegingen. Het grootste deel, ca. 89% van de AMPA belasting wordt veroorzaakt door het gebruik van het herbicide glyfosaat.
Glyfosaat is dus de grootste AMPA bron en is derhalve van groot belang voor de overschrijding van de drinkwater norm. Deze conclusie wordt zelfs nog duidelijker indien erbij betrokken wordt dat glyfosaat vrijwel alleen in het zomerseizoen gebruikt wordt. Veldmetingen laten de seizoensfluctuatie van AMPA duidelijk zien. Problemen met de drinkwaterbereiding treden met name in dit seizoen op, hetgeen de conclusies in deze studie bevestigt.

AMPA in het Nederlandse oppervlaktewater is ook afkomstig uit het buitenland. Metingen in de rivieren Rijn en Maas laten concentraties zien die vaak de norm voor drinkwaterbereiding overschrijden. De AMPA problematiek moet dus als een internationaal probleem gezien worden. Het is duidelijk dat andere landen in de stroomgebieden van de Rijn en de Maas met dezelfde problemen te maken hebben. Het is aannemelijk dat ook hier het glyfosaatgebruik de voornaamste reden is voor de hoge AMPA concentraties. De gebruikspatronen zullen immers niet wezenlijk verschillen. Eventuele maatregelen zullen dan ook mede in internationaal overleg aan de orde gesteld moeten worden.

Fosfonaten, waaronder ook AMPA moet worden gerekend, bioaccumuleren niet, zijn niet erg toxisch, maar zijn wel in zekere mate persistent. De fosfonaten die in reinigingsmiddelen worden gebruikt worden waarschijnlijk voor een aanzienlijk deel verwijderd op de Rioolwaterzuiveringsinstallatie

(RWZI). Regulering van deze reinigingsmiddelen is geregeld via het reguliere stoffenbeleid. Fosfonaten die in koelwater worden gebruikt worden meestal ongezuiverd geloosd. In feite behoren deze volgens de Wet verontreiniging oppervlaktewater (Wvo) aangepakt te worden conform aanpak B van de algemene beoordelingsmethodiek. *In de gangbare praktijk wordt hier nog onvoldoende invulling aan gegeven.*

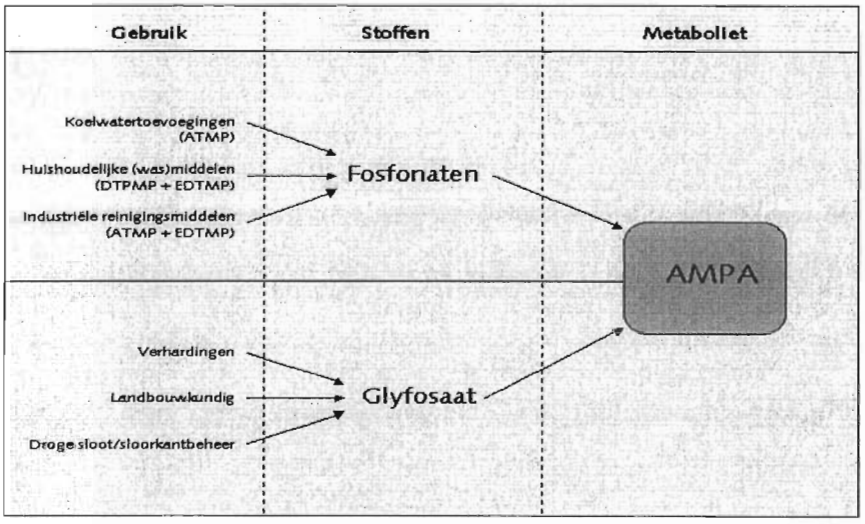
Door deze studie is het inzicht in het belang van glyfosaat als AMPA bron toegenomen. Een meetprogramma in het veld, naar het gedrag van fosfonaten, glyfosaat en AMPA, lijkt niet zinvol omdat de contouren van de problematiek duidelijk zijn.

1 Inleiding

Achtergrond
In Europa geldt voor de inname van oppervlaktewater voor drinkwaterbereiding een norm van 0.1 µg/l voor individuele bestrijdingsmiddelen en hun afbraakproducten.

Voor aminomethyleenfosfonzuur (AMPA) wordt regelmatig overschrijding van deze norm waargenomen (Staats *et al.*, 2002). Zelfs de signaleringswaarde van 1 µg/l, die door Rijkswaterstaat wordt gehanteerd om de drinkwaterbedrijven te 'alarmeren', wordt voor AMPA in de grote rivieren met zekere regelmaat overschreden.
Het ligt dus voor de hand emissiereducerende maatregelen voor deze stof op te stellen. Het probleem is echter dat niet geheel duidelijk is welke bron verantwoordelijk moet worden geacht voor de hoge AMPA gehalten in het oppervlaktewater. Staats *et al.* (2002) hebben aangetoond dat glyfosaat waarschijnlijk een grote, cq de grootste, AMPA bron is. De vorming van AMPA uit de fosfonaten ATMP en EDTMP wordt in de literatuur bevestigd, maar er is tot nu toe geen consistent beeld.

Doel van het onderzoek
Het doel van deze verkennende studie is het vaststellen in hoeverre glyfosaatgebruik en de toepassing van fosfonaten in huishoudelijke reinigingsmiddelen, industriële reinigingsmiddelen en koelwater een relevante bijdrage leveren aan de belasting van het oppervlaktewater met AMPA.



Figuur 1
Bronnen van AMPA in het oppervlakte-Water.

Door het uitvoeren van deze studie ontstaat er een beter beeld in de relevantie van de verschillende bronnen die tot AMPA vorming aanleiding geven. Voor Rijkswaterstaat is dit als verantwoordelijke voor de kwaliteit van het oppervlaktewater belangrijke informatie. Tevens kan aan de hand van de uitkomsten beoordeeld worden of een aanvullend meetprogramma in het veld, naar het gedrag van fosfonaten, glyfosaat en AMPA, zinvol is.

2 Hoe is de studie aangepakt?

In eerste instantie is bij de grootste leveranciers van fosfonaten informatie opgevraagd over de typen en gebruikshoeveelheden die in Nederland in koelwater worden gebruikt. De gegevens kunnen in bijlage 1 worden teruggevonden.

Vervolgens is de literatuur over gebruik van detergenten in Nederland nader bestudeerd (NVZ, 1997).

De afbraakgegevens van fosfonaten welke zijn vermeld in diverse rapporten en studies zijn bestudeerd en er zijn keuzen gemaakt over de te gebruiken getallen. Met name de fysische- en chemische eigenschappen en de reactiekinetiek is uitgebreid uitgewerkt in hoofdstuk drie.

Voor de gegevens over glyfosaat in relatie tot AMPA vorming is gebruik gemaakt van Staats *et al.* (2002). Een samenvatting van de in deze studie gebruikte gegevens kunnen in hoofdstuk drie teruggevonden worden.

In hoofdstuk vier is op basis van de geselecteerde gegevens bekeken welke hoeveelheid AMPA door verschillende toepassingen in het oppervlaktewater zal komen. In de discussie zal nader worden ingegaan op de betekenis van deze uitkomsten.

In hoofdstuk 5 zijn de conclusies getrokken.

3 Fosfonaten: eigenschappen en omzettingen

3.1 Wat zijn fosfonaten?

De meeste fosfonaten die in het milieu worden aangetroffen zijn stoffen die door mensen worden gesynthetiseerd. Fosfonaten komen van nature voor in oppervlaktewater, maar dan wel in kleine hoeveelheden (Vandepitte, 1995). Dit betreft echter wel compleet andere fosfonaten dan de synthetische varianten waar het in deze studie over gaat.

Fosfonaten worden gekarakteriseerd doordat ze een chemische C-P binding bevatten die bekend staat door de hoge stabiliteit (Vandepitte, 1995). Het herbicide glyfosaat bevat één fosfonaatgroep. Sommige fosfonaten bevatten een aminegroep. Er zijn fosfonaten met één, twee of drie fosfonaatgroepen (zie bijlage 2 voor de chemische structuren). Met name de fosfonaten met twee of drie fosfonaatgroepen zijn effectieve sequestranten. Dit zijn stoffen die stabiele complexen kunnen vormen met metaalionen (Staats *et al.*, 2002).

3.2 Toepassingen van fosfonaten in Nederland

Toepassingen van fosfonaten kunnen in een viertal hoofdcategorieën worden opgesplitst, te weten:
- Koelwatertoevoegingen
- Huishoudelijke (was)middelen
- Industriële reinigingsmiddelen
- Onkruidbestrijdingsmiddelen (glyfosaat® en glufosinaat®)

3.2.1 Fosfonaten in koelwater, huishoudelijk en industrieel gebruik

Koelwatertoevoegingen
In koelwater worden fosfonaten toegepast als hardheidsstabilisatoren. De fosfonaten kunnen afzetting van hardheidszouten voorkomen door belemmering van het kristallisatieproces. Dit gebeurt door adsorptie op de nucleatiekernen van de kristallen. Op deze wijze wordt aanleiding gegeven tot de groei van meer amorfe kristallen die beter in suspensie blijven. Hierdoor ontstaan minder snel afzettingen in de koelsystemen en wordt voldoende warmteoverdracht gegarandeerd (Van der Schaaf, 1995). Daarnaast betekent verminderde scaling ook een lagere corrosie door bijvoorbeeld ongewenste zwavelbacteriën.

De in Nederland meest toegepaste fosfonaten met hun gebruikshoeveelheden[1] per jaar in koelwater zijn:

aminotrimethyleenfosfonaat (ATMP)	ca. 19 ton/jr
fosfonobutaantricarboxylaat (PBTC)	ca. 25 ton/jr
hydroxyethaandifosfonaat (HEDP)	ca. 9 ton/jr

[1] Deze gegevens over gebruikshoeveelheden zijn afkomstig van het *steunpunt emissies* van het RIZA. De gebruikshoeveelheden zijn gecorrigeerd voor gebruik in Nederland t.o.v. de Benelux (verhouding NL:B+L = 55:45) en op basis van het energiegebruik binnen de chemisch industrie volgens het CBS (2002). De gebruikshoeveelheden zijn gecorrigeerd voor de gehalten aan actieve stof (zie ook bijlage één).

Tevens wordt er nog een aantal andere fosfonaten gebruikt waarvan de gebruikshoeveelheden zo klein zijn dat ze niet verder beschouwd zullen worden (NVZ, 1997; zie bijlage 1).

Huishoudelijke (was)middelen
In huishoudelijke wasmiddelen worden fosfonaten toegepast[2] ter voorkoming van het neerslaan van calciumzouten van detergenten en de stabilisatie van bleekmiddelen. De werking berust op het vormen van zeer stabiele complexen met bivalente metaalionen.

Er zijn drie fosfonaten die met name worden toegepast in huishoudelijke middelen (NVZ, 1997; zie bijlage 1), namelijk:

hydroxyethaandifosfonaat (HEDP)	ca. 134 ton/jr
diethyleentriaminepentamethyleenfosfonaat (DTPMP)	ca. 166 ton/jr
ethyleendiaminetetramethyleenfosfonaat (EDTMP)	ca. 87 ton/jr

Industriële reinigingsmiddelen
Voor de fosfonaten in industriële reinigingsmiddelen geldt hetzelfde werkingsmechanisme als bij huishoudelijke reinigingsmiddelen. De neerslag van kalkzouten moet voorkomen worden

Er zijn vier fosfonaten die binnen de industriële reiniging toegepast worden waarvan één in relatief geringe hoeveelheid (NVZ, 1997; zie bijlage 1).
Het betreft hier:

hydroxyethaandifosfonaat (HEDP)	ca. 19 ton/jr
aminotrimethyleenfosfonaat (ATMP)	ca. 56 ton/jr
diethyleentriaminepentamethyleenfosfonaat (DTPMP)	ca. 1 ton/jr
ethyleendiaminetetramethyleenfosfonaat (EDTMP)	ca. 15 ton/jr

3.2.2 Het herbicide glyfosaat

De onkruidbestrijdingsmiddelen (herbiciden) glyfosaat en glufosinaat zijn chemisch gezien ook fosfonaten. De werking is erop gebaseerd dat de middelen worden opgenomen en naar alle delen van de plant worden getransporteerd (systemisch). Vervolgens wordt er in de plant de vorming van essentiële aminozuren stopgezet. Het betreft hier de aminozuren : phenylalanine, tyrosine en tryptophan (Giesy *et al.*, 2000). Hierdoor neemt de synthese van eiwitten af en zal de plant sterven doordat de groei stil komt te liggen.

Volgens Staats *et al.* (2002) wordt glyfosaat met name voor drie toepassingen gebruikt: op verhardingen (trottoirs enz.), in de landbouw (akkers) en langs (droge) sloten t.b.v. oever- en slootkantenbeheer. De gebruikte hoeveelheden bedragen maximaal respectievelijk 151, 681 en 28 ton/jr. Voor een uitgebreid overzicht over de achtergronden van deze gebruikshoeveelheden zie Staats *et al.* (2002).

[2] Een kleine duidelijk niet representatieve steekproef bij de auteurs thuis laat zien dat diverse was- en vaatwasmiddelen fosfonaten bevatten: SUN vaatwaspoeder 5-15%; Neutral hoofdwas <5% en C1000 vaatwastabletten <5%. Dixan en Biotex bevatten eveneens fosfonaten echter in onbekende hoeveelheden.

3.3 Chemisch/ecologisch gedrag van fosfonaten en glyfosaat

3.3.1 Algemene beschouwing gedrag van fosfonaten

Alle fosfonaten worden gekarakteriseerd doordat ze een chemische C-P binding bevatten. Waarschijnlijk is mede hierdoor de afbraak van fosfonaten vertraagd t.o.v. de reguliere fosfaatesterverbindingen die van nature veel voorkomen (C-O-P binding). Voorbeelden van deze laatste zijn de fosfolipiden (fosfaatesters van vetzuren), de energiedrager ATP maar ook RNA en DNA.

Fosfonaten kunnen voorkomen als zuur of als metaalzout. Soms is de zure vorm slecht oplosbaar in water. In dergelijke situaties kan de oplosbaarheid verhoogd worden door toevoeging van zuren als HCl of zwavelzuur (Monsanto, 1986). De vorm waarin in oppervlaktewater of afvalwater fosfonaten aanwezig zijn is in sterke mate afhankelijk van de heersende pH, die op haar beurt weer beïnvloed wordt door bufferende stoffen als fosfaten en carbonaten e.d.

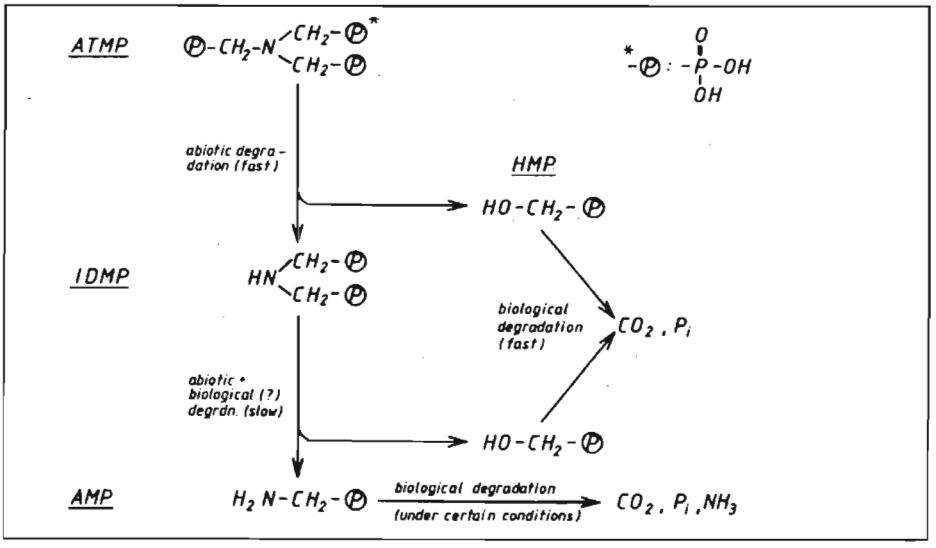
Er zijn fosfonaten met en zonder aminegroep. Dit onderscheid is van belang omdat alleen de fosfonaten met een aminegroep AMPA kunnen vormen.

3.3.2 Afbraakroutes voor fosfonaten in de literatuur

In de literatuur zijn twee afbraakroutes voor stikstofhoudende fosfonaten aangegeven. Deze zijn gemeten met behulp van C_{14} gelabelde verbindingen (Steber en Wierich, 1987).

In figuur 2 zijn voor ATMP de verschillende afbraakstappen geschetst. ATMP ontleedt via een zuiver chemisch proces (hydrolyse) binnen enkele uren (ca. 6 uur) in IDMP (iminodimethyleenfosfonzuur) en HMP (hydroxymethyleenfosfonzuur). De stof HMP breekt biologisch af tot CO_2 en fosfaat. De afbraak van IDMP leidt tot de vorming van AMPA (aminomethyleenfosfonzuur) en opnieuw HMP in ca. 18 uur.

Hoe verloopt de afbraak?
ATMP
Stoffen als ATMP vormen analoog aan aminozuren intern een zwitterion waarbij één van de fosfaatgroepen een zuurgroep afsplitst. Deze wordt vervolgens door de aminegroep opgenomen. De mogelijkheid tot vorming van zwitterionen versnelt vermoedelijk de hydrolytische omzetting.
De stof IDMP is minder geactiveerd dan ATMP en daardoor gaat het hydrolytisch proces daarna waarschijnlijk veel trager. Biologische en abiotische omzettingen leiden tot de vorming van AMPA uit IDMP.



Figuur 2
Afbraakmechanisme van ATMP (Steber en Wierich, 1987). De stof AMPA wordt als AMP weergegeven in deze figuur.

Het twee stappen afbraakproces van ATMP naar AMPA heeft een halfwaardetijd van in totaal ca. 24 uur (Steber en Wierich, 1987). De omzetting van AMPA verloopt relatief traag onder laboratoriumcondities. Uit 1 mol ATMP zal maximaal 15 mol% AMPA gevormd worden (Steber en Wierich, 1987). De volgende reactievergelijkingen zijn van toepassing:

ATMP + H_2O -> *HMPA* + *IDMP*

IDMP + H_2O -> *HMPA* + *AMPA*

EDTMP

Ook voor EDTMP verloopt de afbraak op dezelfde wijze zoals hiervoor voor ATMP beschreven (Steber en Wierich 1987). De stof EDTMP hydrolyseert chemisch en microbiologisch via verschillende tussenproducten tot HMPA (hydroxymethyleenfosfonaat), glycol en AMPA.

reactievergelijking:

EDTMP + 4H_2O -> 2*HMPA* + 2 *AMPA* + *glycol*

DTPMP

De biologische afbraak van DTPMP zal waarschijnlijk ook op dezelfde wijze als bij ATMP verlopen. Het precieze gedrag van deze stof is onbekend. De stof DTPMP hydrolyseert chemisch en microbiologisch via verschillende tussenproducten tot HMPA (hydroxymethyleenfosfonaat), een ethanolamine en AMPA

reactievergelijking:

DTPMP + 6 H_2O -> 2*HMPA* + 3 *AMPA* + *methyloldiethanolamine*

Theoretisch gezien is het dus mogelijk dat uit fosfonaten meerdere AMPA moleculen ontstaan, waarbij waarschijnlijk het mechanisme geldt dat hierboven voor ATMP is beschreven. De snelheid van deze reacties zal steeds sterk afhangen van de mate van de reactiviteit van de uitgangsstof en haar metabolieten. Tevens is bij biologische afbraak de aanwezigheid van andere fosfaatbronnen en metalen van belang. Bij biotische afbraak speelt de bacteriestam Rhizobium isolaat MMM101a waarschijnlijk een rol (Vandepitte, 1995). Vandepitte (1995) geeft aan dat het verbreken van de C-P binding in bijvoorbeeld AMPA slechter verloopt indien andere, meer toegankelijke fosfaatbronnen aanwezig zijn, of wanneer de fosfonaten gecomplexeerd zijn met bivalente metaalionen. De reden waarom organismen in staat zijn de C-P bindingen te verbreken is tot op heden onduidelijk (Vandepitte, 1995).

Ook fotolyse is mogelijk een afbraakroute voor fosfonaten (Jaworska *et al*, 2002). Deze resultaten zijn echter verkregen onder laboratorium-omstandigheden. Fotodegradatie verloopt dan meestal efficiënter dan in oppervlaktewater en sedimenten. Dit komt doordat onder de natuurlijke condities de lichtindringing door zwevend stof minder is. Fotodegradatie zal daardoor in de natuur vermoedelijk een minder relevant proces zijn.

Een algemene conclusie die getrokken kan worden is dat gecontroleerde laboratoriumomstandigheden geen zuiver beeld geven van de afbraaksnelheid van fosfonaten in het riool, de RWZI, het oppervlaktewater en in sediment/water systemen. Fosfaten en bivalente metalen zullen hier in grote hoeveelheden beschikbaar zijn waardoor de afbraaksnelheid overschat wordt. Ook de NVZ (1997) concludeert dat de persistentie van fosfonaten in het

milieu veel hoger zal zijn dan in de laboratoriumsituatie, omdat adsorptie aan sedimenten de afbraak d.m.v. fotolyse en hydrolyse sterk vermindert. Deze conclusie wordt eveneens getrokken door Jaworska *et al.* (2002) en RIZA (1998): volledige afbraak van fosfonaten verloopt "slecht tot matig " en hangt af van plaatselijke condities (troebelheid, temperatuur, pH enz.).

Fosfonaten zonder aminegroep zijn niet in staat AMPA te vormen. Ze worden onder andere gebruikt in wasmiddelen en koelwater. De meest gebruikte, hydroxyethyleendifosfonaat (HEDP) en fosfonobutaantricarboxylaat (PBTC), zijn niet in staat tot de vorming van interne zwitterionen en zijn mede daardoor vermoedelijk persistenter (NVZ, 1997 ; Vandepitte, 1995 en ECB, 2000). In die gevallen zal de hydrolysereactie zoals bij ATMP veel moeilijker plaatsvinden. Voor HEDP zijn halfwaardetijden gerapporteerd van meestal meer dan 150 dagen (NVZ, 1997).

Voor de berekeningen is gebruik gemaakt van een DT50 van 1 dag voor de hydrolytische omzetting van ATMP naar AMPA. Daarbij is de omzetting van IDMP naar AMPA duidelijk de snelheidsbepalende stap (zie figuur 2). Deze DT50 is afgeleid uit de metingen van Steber en Wierich (1987). Voor de omzetting van AMPA naar fosfaat, water en ammoniak is een DT50 aangehouden van 5 dagen (CTB, 2000).

3.3.3 Afbraakgegevens voor glyfosaat in de literatuur

Het CTB heeft afbraakstudies gerapporteerd in water en water/sediment systemen (CTB, 2000). De resultaten lopen sterk uiteen. Het blijkt dat de afbraak in water een stuk sneller verloopt dan in sediment/water sytemen (zie tabel 1). Een verklaring voor deze verschillen zou kunnen zijn dat het glyfosaat dat geadsorbeerd is aan de vaste sediment fase minder toegankelijk is voor micro-organismen (Staats *et al.*, 2002).

In deze studie is gebruik gemaakt van de halfwaardetijden voor glyfosaat in water. Dit in tegenstelling tot Staats *et al* (2002) die de sediment/water halfwaardetijden heeft gehanteerd die door het College Toelating Bestrijdingsmiddelen (CTB) zijn gebruikt bij de toelatingsbeoordeling van glyfosaat bevattende bestrijdingsmiddelen zoals b.v. Roundup® (CTB, 2000). Deze keuze is gemaakt omdat gebleken is dat hydrolytische afbraak van fosfonaten in water voor deze studie het meest relevant is. Om fosfonaten en glyfosaat op gelijke wijze te kunnen beschouwen is gekozen de afbraakgegevens voor het water compartiment te gebruiken.

Tabel 1
Afbraakgegevens van glyfosaat (CTB, 2000)

	Systeem	DT50 (dagen)
Glyfosaat	Water	3,8
	Water/sediment	15,2-23,4 (19 gem.)
AMPA	Water	2-5
	Water/sediment	19-45 (32 gem.)

In de berekeningen in hoofdstuk4 is voor glyfosaat gebruik gemaakt van de DT50 waarde van 3,8 dagen voor de omzetting naar AMPA. Voor de omzetting van AMPA naar fosfaat, water en ammoniak is de DT50 van 5 dagen aangehouden (CTB, 2000).

3.3.4 Adsorptie en verwijdering op de RWZI

Fosfonaten die in koelwatercirculatiesystemen worden toegepast zullen heel vaak rechtstreeks op het oppervlaktewater worden geloosd. Er is hier in zijn algemeenheid dus geen sprake van behandeling in een RWZI of biologische

afvalwater zuiveringsinstallatie (AWZI). Voor de huishoudelijke en industriële reinigingsmiddelen is dit laatste wel het geval.

Verwijdering van fosfonaten op de zuivering zal voor het overgrote deel worden veroorzaakt door adsorptie aan zuiveringsslib (Jaworska *et al.* 2002). De verblijftijd van fosfonaten in een RWZI is niet lang genoeg om de persistente stoffen af te breken (verblijftijd voor slib is ca. 30 dagen en voor water ca. 1 dag). Dit wordt bevestigd door Nowack (1996) die geen tot weinig biologische afbraak voor fosfonaten vond bij behandeling op de RWZI. Daar komt nog bij dat de afbraak sterk wordt beperkt door de aanwezigheid van meer toegankelijke fosfaatbronnen en bivalente metaalionen (Vandepitte, 1995).

Zaranyika en Nyandora (1993) hebben voor glyfosaat experimenteel bepaald dat in een RWZI 35% aan het slib adsorbeert .

Met behulp van modelsimulaties (SIMPLETREAT 3.0) is door Gledhill en Feijtel (1992) een schatting gemaakt van de verwijderingspercentages in RWZI's voor een viertal fosfonaten (ATMP, HEDP, EDTMP en DTPMP). De berekende modelsimulaties laten de volgende verwijderingspercentages zien voor een biologische zuivering met voor- en nabezinking (NVZ, 1997):

ATMP	78%
HEDP	75%
EDTMP	66%
DTPMP	79%

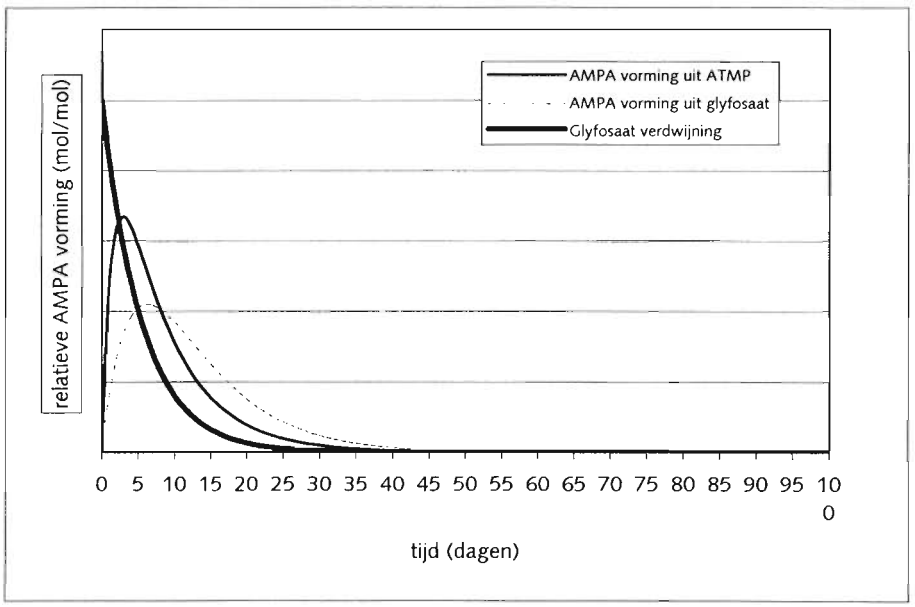
In de literatuur worden deze verwijderingspercentages bevestigd door diverse bronnen. Muller *et al.*, 1984 vonden voor HEDP in laboratorium- en veldtesten een verwijderingspercentage van 50-70% en >90% indien er sprake was van nabezinking. Steber en Wierich (1986) vonden een verwijdering van maximaal 60% voor HEDP in een model RWZI en Nowack (1996) rapporteert verwijderingspercentages van 85, 80 en 70% voor DTPMP, ATMP en EDTMP.

Gezien het redelijk consistente beeld van verwijdering in de RWZI is in deze studie met de verwijderingspercentages van de NVZ (1997) gerekend (zie de opsomming hierboven).

4 Resultaten emissie berekeningen en discussie

4.1 Relatieve snelheid van AMPA vorming uit fosfonaten en glyfosaat

Indien de afbraakkinetiek van ATMP (Steber en Wierich, 1987) en glyfosaat gebruikt wordt om de relatieve vorming en afbraak van AMPA weer te geven ontstaat het beeld dat in figuur 3 is weergegeven. Een toelichting op de gebruikte modelberekeningen is te vinden in bijlage 3. Deze modelberekeningen geven een beeld van de situatie dat op een tijdstip t=0 ATMP en glyfosaat beide in water terechtkomen. Uit beide stoffen ontstaat dan AMPA en deze stof wordt vervolgens weer afgebroken. De omzetting naar AMPA vanuit glyfosaat en ATMP beïnvloeden elkaar niet.



Figuur 3
Relatieve vorming van AMPA uit glyfosaat en ATMP.
Er is vanuit gegaan dat op t=0, glyfosaat en ATMP in water terechtkomen in een molverhouding 1:1. De gebruikte halfwaardetijden zijn 1 dag voor AMPA vorming uit ATMP en 3,8 dag voor AMPA vorming uit glyfosaat. Voor AMPA verwijdering is voor beide stoffen een halfwaardetijd van 5 dagen aangenomen (zie bijlage 3 voor de gebruikte modellen).

Uit figuur 3 blijkt dat uit ATMP binnen zeer korte tijd AMPA ontstaat. Ter illustratie is de verwijdering van glyfosaat in figuur 3 opgenomen. Duidelijk is te zien dat de lijn van *AMPA vorming uit glyfosaat* en die van *glyfosaat verwijdering* elkaar al na circa vijf dagen passeren. In theorie betekent dit dat na een verblijftijd van vijf dagen er altijd meer AMPA dan glyfosaat wordt aangetroffen. Deze conclusie wordt bevestigd door metingen in een aantal Limburgse beekjes/riviertjes, waar de verblijftijd meer dan 5 dagen is (zie tabel 2). Het betreft hier metingen die door het RIZA zijn uitgevoerd in de zomer van 2002 (Knijff, 2002).

Tabel 2
AMPA en glyfosaat concentraties in een aantal Limburgse wateren (µg/l)

Rivier/beek	glyfosaat	AMPA	verhouding
Roer	0,14	0,39	1:3
Dieze	0,23	1,5	1:6
Geleenbeek	0,44	1,5	1:3
Niers	0,12	0,94	1:8

Deze beekjes/riviertjes zijn alle sterk beïnvloed door communaal afvalwater uit Nederlandse en Duitse steden. Het door het model voorspelde beeld wordt in de praktijk ook gezien.

4.2 Kwantitatieve vorming van AMPA uit fosfonaten

Hieronder is per fosfonaat kort samengevat hoe en in welke kwantiteit AMPA wordt gevormd. In tabel 3 is een overzicht gegeven van de gemaakte berekeningen. Bij de berekeningen zijn de volgende aannamen gedaan:

1. Alle fosfonaten met een aminegroep kunnen AMPA vormen;
2. Theoretisch gezien ontstaat uit één mol ATMP maximaal één mol AMPA; uit één mol EDTMP maximaal twee mol AMPA en uit één mol DTPMP maximaal drie mol AMPA. Steber en Wierich (1987) constateren dat er in de praktijk per mol ATMP maximaal 15% AMPA gevormd wordt. Dit betekent dat er maximaal 0,15, 0,30 en 0,45 mol AMPA uit ATMP, EDTMP en DTPMP zal ontstaan;
3. Alle koelwater gaat direct naar oppervlaktewater zonder een RWZI of AWZI te passeren;
4. Er is geen rekening gehouden met de extra afbraak die op kan treden bij verhoogde temperaturen en pH in wasmachines en koelwater;
5. Voor verwijdering op de RWZI is uitgegaan van de verwijderingspercentages uit hoofdstuk 3.4 (NVZ, 1997);
6. Er is geen rekening gehouden met verwijdering van AMPA op de RWZI ondanks het feit dat er mogelijk al AMPA is gevormd in wasmachines, het riool of in een koelsysteem;

Tabel 3
Raming jaarlijkse maximale AMPA vorming als gevolg van fosfonatengebruik (per toepassing)

	Koelwater toevoegingen	Huishoudelijke wasmiddelen	Huishoudelijke wasmiddelen	Industriële Reinigings middelen	Industriële Reinigings middelen	Industriële Reinigings middelen	Totaal
	ATMP	DTPMP	EDTMP	ATMP	DTPMP	EDTMP	
Toegepaste fosfonaten (ton/jr; bijlage 1)	19	166	87	56	1	15	
Molmassa fosfonaat	299	573	436	299	573	436	
Potentieel AMPA vormend (mol AMPA/mol fosfonaat)	1	3	2	1	3	2	
Hoeveelheid fosfonaten in mol/jr AMPA vormend	6,4E+04	8,7E+05	4,0E+05	1,9E+05	2,6E+03	6,9E+04	
Molmassa AMPA	111	111	111	111	111	111	
Potentieel Maximum AMPA vorming (ton/jr)	7,1	96,5	44,3	20,8	0,3	7,6	
Verwijdering RWZI (%)		79	66	78	79	66	
Potentieel max. AMPA na verwijdering RWZI (ton/jr)	7,1	20,3	15,1	4,6	0,1	2,6	
Max. vorming (%) Steber en Wierich (1987)	15	15	15	15	15	15	
Potentieel max. AMPA bij max. 15% vorming en na RWZI (ton/jr)	1,1	3,0	2,3	0,7	0,01	0,4	7,4

In totaal komen de berekeningen uit op maximaal 7,4 ton AMPA per jaar gevormd voor alle fosfonaattoepassingen tezamen. Dit is na passage van de zuivering (niet voor koelwater) en een maximale vorming van 15 mol%aannemend. De huishoudelijke reinigingsmiddelen leveren de grootste AMPA bijdrage (ca. 72%). Koelwater toevoegingen en industriële reinigingsmiddelen hebben ieder een bijdrage van ca. 14% aan de totale AMPA vorming.

Per fosfonaat wordt nu een korte toelichting gegeven op de omzettingsprocessen.

ATMP
De voornaamste toepassing van ATMP zijn industriële reinigingsmiddelen (56 ton/jr) en koelwater (19 ton/jr).
Het ATMP gebruikt in koelwaterinstallaties wordt voor het grootste deel rechtstreeks op het oppervlaktewater gebracht. Volgens de berekeningen in tabel 3 wordt er maximaal 1,1 ton AMPA per jaar gevormd. Het ATMP afkomstig van industriële reiniging zal grotendeels via riolering en RWZI op het oppervlaktewater worden geloosd. Uit deze toepassing wordt maximaal 0,7 ton AMPA per jaar gevormd. Tijdens het reinigingsproces (hoge pH), in de riolering en in de zuivering zal ATMP in principe kunnen worden omgezet. Hoe snel deze omzettingen in de praktijk echt gebeuren is onduidelijk. Er is dan ook geen rekening mee gehouden in de berekeningen.

DTPMP
De voornaamste toepassing van DTPMP is in huishoudelijke reinigingsmiddelen (166 ton/jr).
Deze stof zal voornamelijk na behandeling in een RWZI op het oppervlaktewater worden geloosd. Voor de huishoudelijke en de industriële toepassing wordt een maximale AMPA vorming van iets meer dan 3,0 ton per jaar berekend.

EDTMP
Voornaamste toepassingen in huishoudelijke reinigingsmiddelen (87 ton/jr) en 15 ton/jr aan industriële reinigingsmiddelen.
Uit tabel 3 kan worden opgemaakt dat er maximaal 2,7 ton AMPA per jaar uit EDTMP wordt gevormd vanuit huishoudelijke- en industriële reinigingsmiddelen.

Niet AMPA vormende fosfonaten
Hydroxyethaandifosfonaat(HEDP) wordt slechts zeer traag (halfwaardetijd is honderden dagen) omgezet naar CO_2, water en fosfaat. Deze stof wordt alleen in reinigingsmiddelen gebruikt (153 ton/jr). De verwijdering op een zuivering bedraagt 75%. Een kwart van het product wordt dus geloosd op het oppervlaktewater.
Fosfonobutaantricarboxylzuur (PBTC) wordt waarschijnlijk slechts zeer traag omgezet in CO_2, water en fosfaat. Precieze gegevens ontbreken. De stof wordt alleen in koelwater gebruikt (25 ton/jr).

4.3 Kwantitatieve vorming van AMPA uit glyfosaat

Van dit bestrijdingsmiddel wordt naar schatting jaarlijks 860 ton actieve stof in Nederland toegepast (Staats *et al.*, 2002). Via allerlei routes komt het afbraakproduct van deze stof (AMPA) in het oppervlaktewater terecht. Bij afbraak wordt hydroxyazijnzuur afgesplitst.
In de berekeningen in tabel 4 zijn de gegevens over afspoeling en drift ontleend aan Staats *et al.* (2002), Maximaal 35% van het glyfosaat wordt verwijderd op de RWZI (Zaranyika en Nyandoro, 1993). Theoretisch gezien kan er uit 1 mol glyfosaat maximaal 1 mol AMPA ontstaan.

Uit de resultaten valt op te maken dat er maximaal ca. 63 ton AMPA gevormd wordt uit de verschillende glyfosaattoepassingen. Met name het gebruik op verhardingen (67%) en langs droge sloten voor oeverbeheer (22%) zijn van belang. De wijze van toepassen heeft veel invloed op de hoogte van de emissie. Er is hier sprake van een snelle belastingsroute naar het oppervlaktewater. Het

landbouwkundige gebruik levert de laagste bijdrage aan AMPA belasting van het oppervlaktewater omdat de adsorptie aan de landbouwgrond heel sterk is.

Tabel 4
Raming jaarlijkse maximale AMPA vorming als gevolg van glyfosaatgebruik

	Verhardingen*1	Landbouw*2	Droge Sloot	Totaal
Potentieel AMPA vormend glyfosaat (ton/jr)	151	681	21	860
Molmassa glyfosaat	169	169	169	
Potentieel AMPA vormend glyfosaat (mol/jr)	8,9E+05	4,0E+06	1,2E+05	
Molmassa AMPA	111	111	111	
Potentieel maximale AMPA vorming (ton/jr)	99	447	14	560
Afspoeling (%) oppervlakte	50	1	100	
Afspoeling na overstort (%)	28	-	-	
Drift (%)		0,45	-	
Verwijdering RWZI (%)	35	-	-	
Potentieel maximale AMPA vorming na RWZI (ton/jr)	42	6,5	14	
Max. vorming (%)	100	100	100	
Potentieel maximale AMPA vorming na toepassen en passage RWZI (ton/jr)	42,2	6,5	13,8	62,5

*1 De helft spoelt van het oppervlakte af. Hiervan gaat 50% naar het riool. Hiervan gaat nog 28% rechtstreeks naar oppervlaktewater als gevolg van overstort vanuit het riool. Van de 65% die naar de RWZI gaat wordt 35% verwijderd door hechting aan slib.

*2 Er is rekening gehouden met maximaal 1 % afspoeling en 0.45% drift (Staats *et al.* 2002)

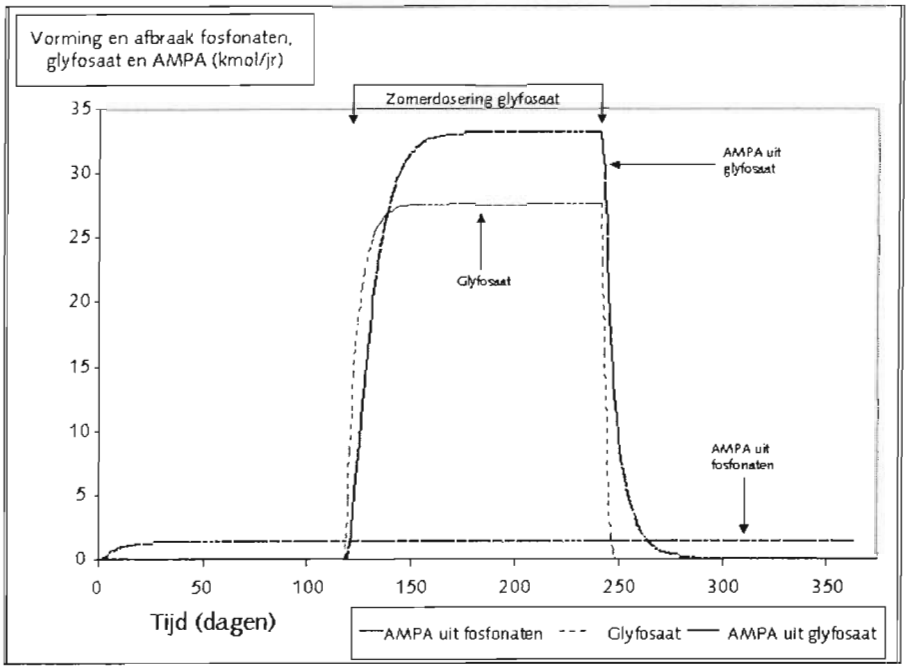
4.4 Jaarlijkse kwantitatieve AMPA vorming in Nederland

Uit de gemaakte berekeningen blijkt dat er ca. 7 ton AMPA per jaar uit fosfonaten en ca. 63 ton AMPA per jaar uit glyfosaat op het oppervlaktewater wordt gebracht. Deze hoeveelheid AMPA komt duidelijk niet in één keer in het oppervlaktewater terecht. In tegendeel, voor een belangrijk deel wordt de AMPA zelfs in het oppervlaktewater gevormd.
Fosfonaten gebruikt in circulatiekoelsystemen en reinigingsmiddelen komen over het gehele jaar gespreid in het oppervlaktewater terecht. Daarentegen zal de AMPA vorming door het gebruik van glyfosaat vooral in de zomerperiode plaatsvinden.

Er zijn berekeningen uitgevoerd naar de snelheid van vorming van AMPA uit glyfosaat en vanuit de andere toepassingen, waarbij is gecorrigeerd voor de toepassingsperiode. Dit zijn ingewikkelde berekeningen waarvan de essentiële rekenstappen in bijlage 3 nader zijn toegelicht.
De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in figuur 4. Daarin staat het totaal van de relatieve vorming en afbraak van AMPA als functie van de verblijftijd in het (oppervlakte)water uitgezet. Uit deze figuur blijkt dat in de zomerperiode tijdens de toepassing van glyfosaat het AMPA vooral afkomstig is van het gebruik van dit herbicide. De bijdrage afkomstig van de toepassing in koelwater en wasmiddelen is duidelijk veel minder groot. Dit is vooral een continue achtergrondbelasting gedurende het gehele jaar.

Figuur 4
Seizoensinvloed van glyfosaat- en fosfonatengebruik op vorming en afbraak van AMPA.

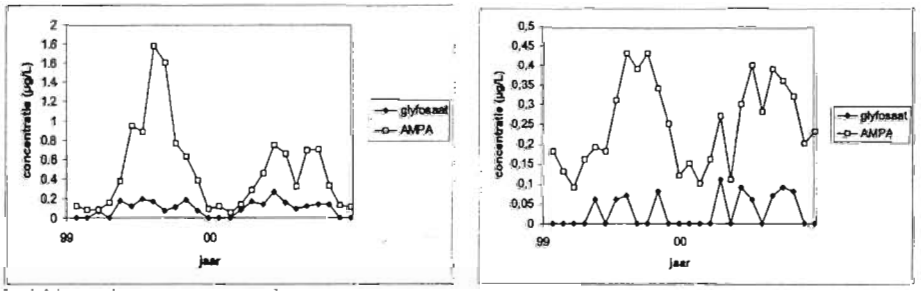
Glyfosaat wordt toegepast in de zomermaanden en fosfonaten diffuus over het hele jaar. Dit zijn resultaten van modelberekeningen op basis van gemeten vorming- en omzettingsnelheden van AMPA uit glyfosaat en fosfonaten. I.g.v. glyfosaat wordt er dagelijks glyfosaat gebruikt. Daardoor lijkt er sprake van een relatief groot aandeel van glyfosaat t.o.v. AMPA. Dit is een consequentie van het gebruik van een mathematisch model. In veldsituaties zullen er grotere verschillen tussen AMPA en glyfosaat kunnen optreden.



Figuur 4 geeft echter nog meer informatie. AMPA afkomstig van glyfosaat en fosfonaten wordt in het (oppervlakte)water gevormd en op langere termijn omgezet in fosfaat. AMPA afkomstig van glyfosaat verdwijnt in de tijd omdat deze stof vooral in de zomerperiode wordt gebruikt. Dit verdwijnen van AMPA gebeurt in het Nederlandse oppervlaktewater door omzettingsprocessen (zie hoofdstuk 3). Voor een belangrijk deel gebeurt dit echter pas in zeewater. Dit hangt samen met de verblijftijd van het glyfosaat/AMPA in het stromende oppervlaktewater. De verblijftijd van het oppervlaktewater in Nederland varieert. Voor grote rivieren bedraagt dit slechts enkele dagen, maar voor water in sloten en meren zal dit veel langer zijn. AMPA zal bij het verlaten van Nederland nog steeds in rivieren aanwezig kunnen zijn. De restafbraak vindt dan in zee plaats. Glyfosaat en AMPA dat vrijkomt in kleine sloten zal door de wat langere verblijftijden in iets sterkere mate kunnen worden omgezet.

Het is niet verwonderlijk dat er in de zomerperiode verhoogde gehalten van AMPA te zien zijn. Figuur 4 laat zien dat de AMPA-bijdrage altijd hoger is dan die van glyfosaat. Dit is een fenomeen dat vrij goed overeenkomt met de daadwerkelijke metingen in oppervlaktewater in Nederland (zie figuur 5a en b). Uiteraard dient hierbij de nodige nuance aangebracht te worden. Indien er zeer dicht bij de bron gemeten wordt kan het beeld anders zijn (zie hiervoor figuur 3).

Figuur 5 a+b
Meetgegevens van de afgedamde Maas bij Brakel en de Biesbosch (Staats *et al.*, 2002). De AMPA pieken in het zomerseizoen zijn duidelijk veel hoger dan de glyfosaat pieken



De verblijftijden en de afbraaksnelheden kunnen invloed hebben op de gemaakte berekeningen. Indien er echter met de afbraaksnelheid en verblijftijd gevarieerd wordt (b.v. veel hogere of veel lagere DT50 waarden gebruiken) is te zien dat het overgrote deel van het gevormde AMPA in de zomer altijd van glyfosaat afkomstig zal zijn. De invloed van deze variaties heeft dus weinig invloed op de conclusies gemaakt in deze studie.

4.5 Welke bron(nen) zijn verantwoordelijk?

Problemen met de inname van drinkwater als gevolg van hoge AMPA concentraties is een complexe materie. In de zomer worden hoge AMPA gehalten gemeten. De hoge pieken worden zeer waarschijnlijk veroorzaakt door seizoens-afhankelijke glyfosaattoepassing. Er moet ook geconstateerd worden dat fosfonaten uit koelwater en industrieel/huishoudelijk gebruik een veel kleinere diffuse AMPA belasting naar het oppervlaktewater veroorzaken. Hierdoor kan AMPA vorming uit fosfonaten, in zowel Nederland als daarbuiten, buiten het gebruiksseizoen van glyfosaat wel degelijk enige invloed hebben. AMPA gevormd uit fosfonaten zal immers gedurende het hele jaar tot een achtergrondsbelasting aanleiding geven.

Voor glyfosaat ligt dit heel anders. Er wordt veel meer AMPA gevormd dan uit fosfonaten (ca. 10 maal zoveel) en de toepassing is geconcentreerd in het zomerseizoen. Tevens is er sprake van langere verblijftijden in de Nederlandse watersystemen waardoor de periode van AMPA vorming langer is. Het is aannemelijk dat glyfosaatgebruik in aanzienlijke mate zal bijdragen aan de overschrijding van het 0.1 µg/l criterium. Deze conclusie wordt bevestigd door diverse metingen in het veld.

Wat betekenen deze bevindingen?
Indien de gehalten aan AMPA omlaag zouden moeten worden gebracht zal gesproken moeten worden over het terugdringen van het gebruik en of de emissiepaden van glyfosaat. Bij de toepassingen op verhardingen en langs droge sloten is de grootste winst te behalen omdat dit de toepassingen zijn van waaruit relatief het meeste AMPA naar oppervlaktewater wordt geëmitteerd. Voor beide toepassingen zijn goede alternatieven beschikbaar die milieuvriendelijker zijn (Saft en Staats, 2002). Hierbij kan voor verhardingen gedacht worden aan het toepassen van heet water, stoom of borstelen.

Wat betekent de buitenlandse input van AMPA?
Het blijkt dat ook de buitenlandse aanvoer van belang is. Gezien de vermoedelijk overeenkomstige gebruikspatronen mag aangenomen worden dat het AMPA dat wordt aangetroffen in bijvoorbeeld de rivieren Rijn en Maas voor het overgrote deel ook van glyfosaat afkomstig zal zijn. De discussie in het buitenland verschilt dus in wezen niet van die in Nederland. Ook in andere Europese landen geldt de norm voor drinkwater bereiding. De concentraties in de rivieren Rijn en Maas liggen vaak al boven de norm. Eventuele maatregelen zullen dan ook mede via internationaal overleg tot stand moeten komen.

Zijn alternatieven voor fosfonaten in huishoudelijke- en industriële reinigingsmiddelen zinvol?
Voor fosfonaten in huishoudelijke en industriële reinigingsmiddelen lijkt het vanuit de AMPA problematiek gezien niet zinvol naar alternatieven te kijken. De grote verwijdering in de RWZI is ondanks de slechte afbraak naar verwachting afdoende om ervoor te zorgen dat de bijdrage aan de AMPA belasting waarschijnlijk beperkt is. Overstappen naar fosfonaten die geen

AMPA kunnen vormen zou de AMPA problematiek niet of nauwelijks veranderen. Dit zou de emissies van andere onbekende stoffen en metabolieten, waarvan we de risico's niet kennen, doen toenemen. HEDP een niet AMPA vormende fosfonaat wordt reeds op grote schaal toegepast. De stof is zeer persistent met name indien complexvorming met metalen is opgetreden (Vandepitte, 1995). Gebruik van alternatieve stoffen als EDTA en NTA lijkt geen oplossing omdat deze stoffen mogelijk nog persistenter zijn en nu al in te problematische hoeveelheden worden toegepast.

Zijn alternatieven voor fosfonaten in koelwater toepassingen zinvol?
Specifiek voor koelwater is het zoeken naar alternatieven mogelijk nuttig omdat deze fosfonaten rechtstreeks op het oppervlaktewater geloosd worden. Het ATMP dat in koelwater wordt toegepast draagt echter weinig bij aan de AMPA belasting van het oppervlaktewater. PBTC, een ander koelwaterfosfonaat waaruit geen AMPA gevormd kan worden, is zeer persistent. Volgens ECB (2000) wordt deze stof vrijwel niet biologisch en chemisch afgebroken. Wat is hier dus wijsheid? Willen we een fosfonaat die tot AMPA afbreekt of een fosfonaat die vrijwel niet afbreekt ? Het zoeken naar alternatieven zou in elk geval gemakkelijker worden indien het gedrag van fosfonaten bij hogere temperatuur en pH in koelsystemen duidelijk zou zijn. Op dit moment is de kennis dus te beperkt om uitspraken te doen over mogelijke alternatieven.

Heeft een meetprogramma voor fosfonaten zin?
Uit de berekeningen is te concluderen dat het geen zin heeft fosfonaten te gaan meten in een aanvullend meetprogramma. De oorzaak van de AMPA belasting in het oppervlaktewater ligt als jaargemiddelde maar zeker in de zomer overduidelijk bij het glyfosaat gebruik. Zowel AMPA als glyfosaat worden al lange tijd gemeten en er zijn goede analytische technieken beschikbaar. Voor de overige fosfonaten geldt dat ze vrijwel niet bijdragen aan de AMPA problematiek. Er is bijvoorbeeld niet verder onderzocht of de beschikbare analytische technieken afdoende zijn om kwantitatieve metingen in het oppervlaktewater uit te voeren.

Zijn er afgezien van persistentie andere milieubezwaren?
In bijlage 5 zijn de toxiciteitsgegevens uit NVZ (1997) weergegeven. In zijn algemeenheid kan gesteld worden dat fosfonaten, AMPA en ook glyfosaat niet erg toxisch zijn (Jaworska *et al.*, 2002). Volgens NVZ (1997) hebben fosfonaten weinig neiging te accumuleren in organismen. Persistentie is dus de parameter die de grootste milieubezwaarlijkheid met zich meebrengt.

Ontbreekt er nog relevante kennis?
De resultaten van dit onderzoek laten zien dat glyfosaat de meest belangrijke bron van AMPA in oppervlaktewater is. Wel is tijdens deze studie gebleken dat op enkele vlakken de kennis tekort schiet om de AMPA vorming uit fosfonaten (reinigingsmiddelen en koelwaterchemicaliën) nog inzichtelijker te maken. Hieronder staan een aantal wezenlijke vragen opgesomd die de resultaten nog wat verder kunnen verbeteren.

Vragen:
- Wat is de hydrolyse/microbiologische snelheid van afbraak van de diverse fosfonaten in reinigingsmiddelen bij verhoogde temperatuur en pH? Hierbij wordt gedacht aan de situatie in circulatiekoelsystemen en (af)wasmachines.
- Wat voor kennis is beschikbaar over het hydrolytische/microbiologisch gedrag van de fosfonaten uit reinigingsmiddelen in de riolering maar ook in de RWZI?

- In leidingwater, oppervlaktewater, regenwater en grondwater zit in potentie Ca en Mg. Deze zullen in zekere mate fosfonaten binden waardoor hydrolyse wordt tegengaan. Wat zullen de gevolgen hiervan zijn?
- Is de aanname dat DTPMP op dezelfde wijze als ATMP en EDTMP hydrolytisch worden omgezet naar AMPA wel reëel?
- Wat is de invloed van gemakkelijk toegankelijk fosfaat en metaalionen op de afbraak van fosfonaten in het oppervlaktewater, het riool en de RWZI?

5 Conclusies

De aanwezigheid van AMPA wordt veroorzaakt door het gebruik van fosfonaten in reinigingsmiddelen, koelwatertoevoegingen en door het gebruik van het herbicide glyfosaat. Uit informatie in de literatuur is naar voren gekomen dat de vorming van AMPA uit fosfonaten waarschijnlijk plaatsvindt in de gehele keten van (af)wasmachine, riolering, zuiveringsinstallatie tot en met het oppervlaktewater zelf.
Fosfonaten waarvan het bewezen is dat ze in AMPA worden omgezet zijn ATMP en EDTMP. Voor DTPMP is het aannemelijk dat ook hieruit AMPA gevormd kan worden.

De totale AMPA belasting op het Nederlandse oppervlaktewater is afgeleid met behulp van rekenmodellen en wordt geschat op ca. 70 ton/jr. Hiervan is ca. 9% afkomstig van het gebruik van industriële- en huishoudelijk reinigingsmiddelen. De bijdrage door het gebruik van fosfonaten in circulatiekoelsystemen bedraagt slechts ca. 2%. Het grootste deel, jaargemiddeld ca. 89% van de AMPA belasting, komt door het gebruik van het herbicide glyfosaat. De emissies door het fosfonatengebruik in koelwater en door het gebruik van reinigingsmiddelen vinden gespreid over het hele jaar plaats. De AMPA emissies door het gebruik van glyfosaat zijn in het zomerseizoen geconcentreerd waardoor juist dan de 89% zelfs nog een onderschat aandeel is.

De discussie rond AMPA t.g.v. het gebruik van glyfosaat is gebaseerd op het criterium dat het gehalte van individuele bestrijdingsmiddelen of hun afbraakproducten in oppervlaktewater niet boven de 0.1 µg/l mag liggen. We hebben echter ook te maken met AMPA in oppervlaktewater uit andere bronnen (fosfonaten) die op een geheel andere wijze worden gereguleerd. Voor reinigingsmiddelen is dat het reguliere stoffenbeleid en voor koelwaterchemicaliën speelt daarnaast de Wvo een belangrijke rol. De discussie of fosfonaten met hun AMPA vorming bijdragen aan de overschrijding van de norm die voor bestrijdingsmiddelen is opgesteld, lijkt irrelevant.

Ook de buitenlandse aanvoer van AMPA is significant. Gezien de vermoedelijk overeenkomstige gebruikspatronen mag aangenomen worden dat het AMPA dat wordt aangetroffen in de rivieren Rijn en Maas voor een groot deel eveneens van glyfosaat afkomstig is. De discussie in het buitenland verschilt dus in wezen niet van die in Nederland. Eventuele maatregelen zullen dan ook mede in internationaal overleg tot stand moeten komen.

Fosfonaten, waaronder ook AMPA moet worden gerekend, bioaccumuleren niet, zijn niet erg toxisch, maar zijn in zekere mate persistent. De fosfonaten die in reinigingsmiddelen worden gebruikt, worden waarschijnlijk voor een groot deel verwijderd in de RWZI. Fosfonaten die in koelwater worden gebruikt worden meestal ongezuiverd geloosd. In feite behoren deze volgens de Wet verontreiniging oppervlaktewater (Wvo) te worden aangepakt volgens aanpak B uit de algemene beoordelingsmethodiek. *In de gangbare praktijk wordt hier nog onvoldoende invulling aan gegeven.*

Een meetprogramma in het veld, naar het gedrag van fosfonaten, glyfosaat en AMPA, lijkt niet zinvol omdat de contouren van de problematiek duidelijk zijn. De oorzaak van de AMPA belasting in het oppervlaktewater ligt als jaargemiddelde maar zeker in de zomer overduidelijk bij het glyfosaat gebruik. Voor de overige fosfonaten geldt dat ze vrijwel niet bijdragen aan de AMPA problematiek.

Literatuur

CBS (2002) Centraal Bureau voor de Statistiek. Jaarverslag 2001.

ECB (2000) IUCLID Dataset fot PBTC. European Commission.

Giesy, J.P., S. Dobson and K.R. Solomon (2000) Ecotoxicological Risk Assessment for Roundup® Herbicide. Reviews Environmental Contamination Toxicology, 167, 35-120.

Gledhill, W.E. en T.C.J. Feijtel (1992) Environmental properties and safety assessment of organics phosphonates used for detergent and water treatment applications. Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 Berlin Heidelberg. pp. 261285.

Jaworska, J., H van Genderen-Takken, A. Hanstveit, E.J. van de Plassche, en T. Feijtel (2002) Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic and cleaning agents in the Netherlands. Chemosphere, 47, 655-665.

Kalf (2002) Spreadsheet; berekeningen m.b.t. vorming en afbraak van fosfonaten, glyfosaat en AMPA.

Knepper, T.P. (2001) F+E Vorhaben; Eintrage synthetischer Komplexbildner in die Gewasser ESWE-Institut fur Wasserforschung and Wassertechnologie, FKZ 29924284.

Knijff (2002) Persoonlijke mededeling over nog ongepubliceerde meetgegevens in een aantal Limburgse riviertjes/beekjes.

Levenspiel (1972) Chemical reaction engineering; second edition. Wiley Internationale edition.

Meerkerk, M.A. en L.M. Puijker (1997) Onderzoek naar de herkomst van AMPA in het oppervlaktewater. RIWA/KIWA.

Monsanto (1986) Technical Bulletin. Dequest phosphonates for the detergent industry. pp. 28.

Muller, G., G. Steber & H. Waldhoff (1984) The effect of hydroxyethanediphosphonicacid on the phosphate elimination with FeCl and remobilization of heavy metals. Vom Wasser, 63, 64-78.

Nowack (1996) Bestimmung von Phosphonaten in Klaranlagen. Abschlussbericht project 46005/46010. EMPA St. Gallen Abteilung Chemie.

NVZ (1997) Phosphonates in domestic Laundry- and cleaning agents. Environmental fate, behaviour, ecotoxicology and environmental risk assessment. Nota 4,december.

RIZA (1998) Een blik in de wereld van de industriële reinigingsmiddelen. RIZA rapport 98.044.

RIZA (1998b) Twee rivieren Rijn en Maas in Nederland. Ministerie van Verkeer en Waterstaat RIZA 98.041.

Saft, R.J en N. Staats (2002) Beslisfactoren voor onkruidbestrijding op verhardingen. LCA, risicoanalyse, kostenanalyse en hinderbeleving. IVAM Environmental Research.

Staats, N., Faasen, R. en Kalf, D.F. (2002) AMPA; Bronnen in het Nederlandse Oppervlaktewater. RIZA/IVAM B.V.

Steber, J. en P. Wierich (1986) Properties of Hydroxuethane diphosphonate affecting its environmental fate: biodegradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration. Chemosphere, Volume 15 no. 7, 929-945.

Steber, J. en P. Wierich (1987) Properties of aminotris(methylenephosphate) affecting its environmental fate: biodegradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration. Chemosphere, Volume 16 no. 6, 1323-1337.

Van der Schaaf, R.J. (1995) Eindrapport alternatieve koelwatersystemen industrie. Ministerie van Verkeer en Waterstaat. RIZA

Vandepitte (1995) Eco-physiological aspects of phosphonates and their biodegradation in the environment. Thesis. Universiteit Gent. Faculteit landbouwkundige en toegepaste biologische wetenschappen.

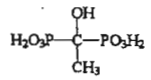
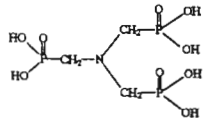
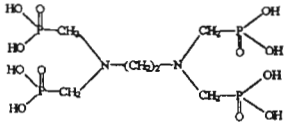
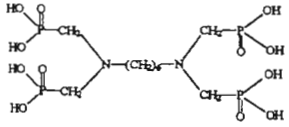
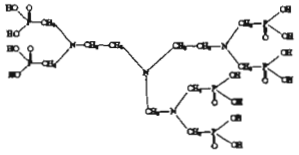
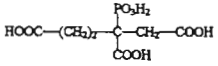
Zaranyika, M.F. en M.G. Nyandoro (1993) Degradation of glyphosate in the aquatic environment: an enzymatic kinetic model that takes into account microbial degradation of both free and colloidal (or sediment) particle adsorbed glyphosate. Journal of agriculture and food chemistry, 41, 838-842

Bijlage 1: Overzicht fosfonaten (chemische samenstelling) en hun gebruikshoeveelheden

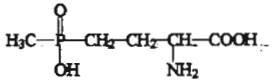
fosfonaat	vorming AMPA	vorming AMPA x mol	gehalten en chemische naamgeving	CAS registratie nr.	molmassa	GEBRUIKSHOEVEELHEDEN in (ton/jr)			
						Staats et al 2002 glyfosaat NL	Schatting RIZA 2001 Koelwater NL	NVZ 1997 huishoudelijke reiniging NL	NVZ 1997 Industriële reiniging NL
Glyfosaat	+	1	N-fosfonomethylglycine	1071-83-6	169	**860**			
AMPA	nvt	nvt	Aminomethylfosfonate	1066-51-9	111				
AEPA	nvt	nvt	Aminoethylfosfonate	-	-				
MeP	nvt	nvt	Methylfosfonate	-	-				
q-P	nvt	nvt	Phenylfosfonate	-	-				
HEDP	-	-	60% 1-Hydroxyethylidene-1,1-difosfonzuur	2809-21-4			9	134	19
ATMP	+	1	50% Nitrilotrimethyleentris(fosfonzuur)	6419-19-8	299		**19**		**56**
		1	40% Nitrilotrimethyleentris(fosfonzuur), natrium zout	20592-85-2			**0,2**		
DTPMP	+	3	Diethyleentriaminepenta (methylfosfonzuur)	15827-60-8	573			**166**	**0,5**
EDTMP	+	2	31% (Ethyleenbis(nitrilobis(methyleen)))tetrakisfosfonzuur, natrium zout	22036-77-7	436			**87**	**15**
HDTMP	+	2	34% (1,6-Hexanediylbis(nitrilobis(methyleen)))tetrakisfosfonzuur, kalium zout 23 % als zuur	38820-59-6	492		**0,002**		
PBTC	-	-	50% 2-fosfono-1,2,4-butaantricarboxylzuur	37971-36-1	-		25		
Extra 1	-	-	49% Hydroxyfosfonoazijnzuur (48-50%)	23783-26-8	-		0,09		
Extra 2	-	-	(Z)-a-9-Octadecenyl-w-hydroxypoly(oxy-1,2-ethaandiyl) fosfate, zout met diethanolamine, 10 %??	58855-63-3	-		0,05		
Totaal fosfonaten						*860*	*53*	*387*	*91*
Totaal potentieel AMPA vormend						*860*	*19*	*253*	*72*

Bijlage 2: Chemische structuurformules fosfonaten

Water additives:

	1-hydroxyethylene (1,1 diphosphonate acid) HEDP (D2010) Manufacturer: Monsanto
	Aminotri(methylenephosphonic acid), ATMP, (D2000) Manufacturer: Monsanto
	Ethylenediaminetetra (methylenephosphonic acid) EDTMP, (D2041) Manufacturer: Monsanto
	Hexamethylenediaminetetra (methylenephosphonic acid) HDTMP, (D2051) Manufacturer: Monsanto
	Diethylenetriaminepenta (methylenephosphonic acid) DETPMP, (D2060) Manufacturer: Monsanto
	2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid PBTC, (BAYHIBIT™) Manufacturer: Bayer

Herbicides and plant growth regulators (Royal Society of Chemistry (1994)):

	N-phosphonomethylglycine (gluphosinate) (Basta, Buster, Final, Finale, Ignite, Total etc...)™. Manufacturer: Hoechst
	N-phosphonomethyl glycine (glyphosate) (Roundup, Azural, Glider, Sting, Eclipse, etc...)™. Manufacturer: Monsanto

Bijlage 3: Formules en rekenmodellen

De afbraak van ATMP is beschouwd als een aantal irreveribele eerste orde reacties achter elkaar.
De afbraak van ATMP naar AMPA verloopt als volgt: ATMP + H_2O -> HMPA + IDMP; gevolgd door IDMP + H_2O -> HMPA + AMPA; en AMPA-> kooldioxide, fosfaat en ammoniak. Dit is aangetoond door Steber en Wierich (1987).

Vereenvoudigd gezien levert dit de volgende reactie
vergelijking op: ATMP → IDMP → AMPA→Eindproducten.
De omzetting van ATMP naar IDMP verloopt snel ($T_{1/2}$ enkele uren). Die van IDMP naar AMPA verloopt een stuk trager en is in feite snelheidsbepalend. Overall gezien kunnen deze twee stappen als één reactie worden gezien waarbij de $T_{1/2}$ 24 uur bedraagt. De omzetting van AMPA in de eindproducten kooldioxide, fosfaat en ammoniak verloopt op haar beurt nog trager $T_{1/2}$ 120 uur.

In feite kunnen deze omzettingen in de volgende vereenvoudigde vorm worden omgeschreven: ATMP-^{k1}->AMPA-^{k2}->Rest

Indien dan op t=0 een zekere hoeveelheid ATMP in water komt dan geldt volgens Levenspiel (1972) voor de vorming van AMPA:

$$C_R = C_{A0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

Hierbij is de reactie van ATMP naar AMPA als volgt weergegeven A-^{k1}->R-^{k2}->S; waarin A=ATMP, R=AMPA en S=rest. De k-waarden zijn de snelheidsconstanten voor de verschillende stappen op het tijdstip waarop de helft van de stof is verdwenen (de zogenaamde halfwaardetijd DT50). De k waarden worden berekend door $k_{1,2} = Ln(2)/T_{1,2}(_{1/2})$. Hieronder staan de berekende k waarden (CTB, 2000). Met temperatuurvariaties is dus geen rekening gehouden.

	DT50 k1(d)	DT50 k2(d)	k1	k2
Glyfosaat	3,8	5	0,182	0,139
Fosfonaat	1	5	0,693	0,139

De formule kan ook gebruikt worden om de relatieve vorming en afbraak van AMPA te modelleren. Dit heeft als volgt plaatsgevonden. Aangenomen is dat op t = 0 fosfonaten vrijkomen in water. Elke dag komt eenzelfde hoeveelheid fosfonaten vrij. Deze worden vervolgens omgezet in AMPA dat op haar beurt vertraagd wordt omgezet in fosfaat, CO_2, NH_3. Dit is gemodelleerd in excell 2000 [Kalf, 2002]. In deze situatie ontstaat vrij snel een plafond van AMPA en dat blijft constant in de tijd. Dit is in overeenstemming met het verwachte gedrag: een constant achtergrondsniveau van AMPA in zoet (of zout)

(oppervlakte)water. De stijging in het begin van figuur 4 voor fosfonaten is praktisch gezien niet mogelijk. Het is echter een consequentie van het modelleren. Het constante relatieve AMPA niveau in de tijd is hier het meest wezenlijk.
Voor glyfosaat is in principe dezelfde soort berekening gemaakt. Aangenomen is dat vanaf een bepaald moment in het zomerseizoen gedurende een periode van 122 dagen elke dag een gelijke hoeveelheid glyfosaat wordt toevoegd. Deze wordt op dag 1 voor een gedeelte omgezet in AMPA en dat wordt vervolgens weer omgezet in fosfaat, CO_2 e.d. Op dag 2 wordt opnieuw glyfosaat toegevoegd. Voor dag 2 geldt echter dat het restgedeelte van de glyfosaat van dag 1 eveneens wordt omgezet in AMPA (enzovoorts). Kortom, ook hier is sprake van een cumulatieve stijging van het AMPA niveau en glyfosaat tot een zekere plafondwaarde. Glyfosaat loopt in de tijd gezien enigszins voor, maar ligt qua plafondhoogte op een lager absoluut niveau dan AMPA. Op een gegeven moment wordt er geen glyfosaat meer toegevoegd. Dan is de situatie omgekeerd. Het glyfosaat niveau loopt direct terug en het AMPA niveau begint in de tijd iets vertraagd te dalen. Dit laatste komt omdat de laatste restjes glyfosaat eerst worden omgezet naar AMPA. Het niveau van deze stof begint daarna pas terug te lopen naar nul.

Voor de berekeningen is dezelfde exponentiële functie gebruikt (zie vorige pagina). Met dien verstande dat alleen de van toepassing zijnde K-waarden voor fosfonaat, glyfosaat en AMPA omzettingen zijn gebruikt.

Bijlage 4: Toxiciteitsgegevens voor fosfonaten

ACUTE AND PROLONGED TOXICITY TO FISH

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Oncorhynchus mykiss	14dLC50 flow through 96hNOEC static 96hLC50 static	450 180 180-252	OECD Guideline 204 OECD Guideline 203 OECD Guideline 203	Monsanto Monsanto Monsanto
Ictalurus punctatus	96hNOEC static 96hLC50 static	432 657	OECD Guideline 203 OECD Guideline 203	Monsanto Monsanto
Lepomis macrochirus	96hNOEC static 96hLC50 static	576 758	OECD Guideline 203 OECD Guideline 203	Monsanto Monsanto
Cyprinodon variegatus	96hLC50 static	5377	OECD Guideline 203	Monsanto

ACUTE TOXICITY TO AQUATIC INVERTEBRATES (e.g. DAPHNIA)

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Daphnia magna	48hNOEC 48hEC50 48hEC50	125 242.2 667	OECD Guideline 202 part 1 OECD Guideline 202 part 1 OECD Guideline 202 part 1	Monsanto Monsanto Monsanto
Chironomus tentans	48hNOEC 48hEC50	7589 9910	EPA-660/3-75-009 EPA-660/3-75-009	Monsanto Monsanto
Crassostrea virginica	96hEC50 10/container seawater intermittent flow	156	Bionomics Laboratory protocol	Monsanto
Palaemonetes pugio	96hEC50 static unaerated sea-water	4849	OECD Guideline 202 part 1	Monsanto

TOXICITY TO AQUATIC PLANTS (e.g. ALGAE)

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Selenastrum capricornutum	14dNOEC endpoint biomass 14dEC50 endpoint biomass	5 8.68	OECD Guideline 201 OECD Guideline 201	Monsanto Monsanto

TOXICITY TO MICROORGANISMS e.g. BACTERIA

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Photobacterium phosphoreum	30minEC0 aquatic	>2500	DIN 38412	Monsanto

There are no data mentioned of:

Chronic toxicity to FISH
Chronic toxicity to aquatic INVERTEBRATES (e.g. DAPHNIA)
Toxicity to SOIL DWELLING ORGANISMS
Toxicity to TERRESTRIAL PLANTS

TOXICITY TO OTHER NON-MAMMALIAN TERRESTRIAL ORGANISMS

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/kg bw)	METHOD	SOURCE
Colinnus virginianus	14dLC50 mortality	>2510	Wildlife Int. Laboratory Protocol	Monsanto

ATMP

ACUTE/PROLONGED TOXICITY TO FISH

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Salmo gairdneri	48hLC50 static	4344	OECD Guideline 203	Albright & Wilson Ltd
	96hLC50 static	>330		Monsanto
	14dNOEC flow through	47	OECD Guideline 204	Monsanto
	14dLC50 flow through	150	OECD Guideline 204	Monsanto
Cyprinodon variegatus	96hNOEC static	4831	OECD Guideline 203	Monsanto
	96hLC50 static	8132	OECD Guideline 203	Monsanto
Ictalurus punctatus	96hNOEC static	924	OECD Guideline 203	Monsanto
	96hLC50 static	1212	OECD Guideline 203	Monsanto
Lepomis macrochirus	96hLC50 static	330	Industrial Biotest Laboratory Protocol	Monsanto
Leuciscus idus	48hLC0 static	125	DIN 38412 Teil 15	Henkel

ACUTE TOXICITY TO AQUATIC INVERTEBRATES

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Daphnia magna	48hNOEC	125	OECD Guideline 202 part 1	Monsanto
	48hEC50	297	OECD Guideline 202 part 1	Monsanto
	48hEC50	833	OECD Guideline 202 part 1	Monsanto
	24hEC0	150	DIN 38412 Teil 11	Henkel
	24hEC50	190	DIN 38412 Teil 11	Henkel
	24hEC100	225	DIN 38412 Teil 11	Henkel
Palaemonetes pugio	96hEC50	4574	EPA 660/3-75-009	Monsanto
Chironomus tentans	48hNOEC	7040	EPA 660/3-75-009	Monsanto
	48hEC50	11400	EPA 660/3-75-009	Monsanto
Crassostrea virginica	96hEC50	201	Bionomic Laboratory Protocol	Monsanto

TOXICITY TO AQUATIC PLANTS e.g. ALGAE

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Selenastrum capricornutum	96hNOEC end-point biomass	7.4	OECD Guideline 201	Gledhill & Feijtel (1992)
	96hEC50 end-point biomass	19.6	OECD Guideline 201	Gledhill & Feijtel (1992)
	14dNOEC end-point biomass	7.4	OECD Guideline 201	Gledhill & Feijtel (1992)
	14dEC50 end-point biomass	19.6	OECD Guideline 201	Gledhill & Feijtel (1992)
Chlorella sp.	96hEC50 endpoint growth rate	100	OECD Guideline 201	Monsanto
	14dEC50	20	OECD Guideline 201	Monsanto

TOXICITY TO MICROORGANISMS e.g. BACTERIA

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Pseudomonas putida	30minEC0 aquatic	500	DIN 38412 Teil 27	Henkel

CHRONIC TOXICITY TO FISH

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Oncorhynchus mykiss	60dNOEC 60dEC50 endpoint hatchability length weight	>23 <47	ASTM Standard practice for conducting toxicity tests on the early life stage of fishes, Draft 2	Gledhill & Feijtel (1992)

CHRONIC TOXICITY TO AQUATIC INVERTEBRATES

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Daphnia magna	28dNOEC endpoint mortality	>25	OECD Guideline 202 part 2	Monsanto
	28dEC50 endpoint mortality	<54	OECD Guideline 202 part 2	Monsanto

ATMP continued

TOXICITY TO TERRESTRIAL PLANTS

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/l)	METHOD	SOURCE
Avena sativa	9dLC50	>1000		Monsanto

TOXICITY TO OTHER NON-MAMMALIAN SPECIES

SPECIES	TEST	TOXICITY (mg/kg bw)	METHOD	SOURCE
Colinnus virginianus	14dLC50 endpoint mortality	>2510	Wildlife Int. Laboratory Protocol	Monsanto
Anas platyrhynchas	14dLC50 endpoint mortality	>2510	Wildlife Int. Laboratory Prorocol	Monsanto

EDTMP

SPECIES	TEST	EDTMP TOXICITY EC IN MG/L	EDTMP TOXICITY NOEC IN MG/L
FISH			
Bluegill Sunfish	96hLC50	>164	164
Channel Catfish	96hLC50	967	522
Sheepshead Minnow	96hLC50	1513	605
Rainbow Trout	96hLC50	>164	164
Rainbow Trout	96hLC50	250	-
	14dLC50	250	35
Rainbow Trout	60d chronic	-	-
INVERTEBRATES			
Chironomus	48hEC50	7320	1956
Grass Shrimp	96hLC50	1436	605
Eastern Oyster	96hEC50	67	55
Daphnia magna	48hEC50	510	250
Daphnia magna	28d chronic	-	-
ALGAE			
Selenastrum	96hEC50	0.42	0.09
	14dEC50	21.7	9.3

Table 19. Aquatic toxicty (acute and chronic) of EDTMP after Gledhill & Feijtel (1992).

AMPA

	TEST TYPE	TEMPERATURE (°C)	DURATION METHOD	RESULT mg/l	REFERENCE
Daphnia magna	flow through	22	2d LC50	690	Burgess & Hicks (1991)
Salmo gairdnerii	flow through	12	4d LC50	>520	Bowman (1991)
Selenastrum capricornu-tum	static	nr*	3d EbC50	150	Dengler & Mende (1994)
Colinnus virgianus	oral	nr	LD50	>1975	Campbell et al. (1991)
Colinnus virgianus	diet	nr	8d LC50	>5092	Long et al. (1991a)
Anas pla-tyrhynchas	diet	nr	8d LC50	>5092	Long et al. 1991b)

* nr = not reported

Table 21: Ecotoxicity of AMPA to nontarget organisms after Goure (Monsanto).