

Factsheet fosfaatvervangers

Resultaten van een beknopt literatuuronderzoek

*W.A.M. van Emmerik
Sportvisserij Nederland
oktober 2012*

1. Inleiding

Aanleiding voor dit literatuuronderzoek zijn vragen vanuit de VBC IJssel / federatie Oost Nederland. Met enige regelmaat verschijnen er berichten over fosfaatvervangers (in wasmiddelen) en de stelling dat deze even schadelijk of schadelijker zouden zijn dan fosfaat.¹

Er zijn websites zoals die van de Stichting Wetenschappelijk Natuur en Milieubeleid (zie toelichting aan het einde van deze factsheet) die claimen hiervoor aanwijzingen te hebben.

Gevraagd is uit te zoeken wat momenteel bekend is over fosfaatvervangers en de mogelijke schadelijkheid voor aquatische ecosystemen en vis(serij).²

Het doel van de voorliggende factsheet is om op basis van een beknopt literatuuronderzoek in kaart te brengen:

- A. achtergrond van het toepassen van fosfaatvervangers;
- B. welke vervangers van (poly)fosfaten in wasmiddelen worden toegepast en wat de chemische eigenschappen en werkingsmechanismen zijn (in vergelijking met (poly)fosfaten);
- C. wat uit onderzoek bekend is over toxiciteit van fosfaatvervangers m.b.t soorten en het aquatisch ecosysteem;
- D. welke concentraties fosfaatvervangers in het oppervlaktewater worden gemeten;
- E. kunnen er uitspraken gedaan worden over de effecten van fosfaatvervangers op visbestanden? [conclusies]

2. Achtergrond toepassing fosfaatvervangers

In 1979 werd door de Nederlandse overheid de Fosfatennota 1979 opgesteld, waarin werd gesteld dat wasmiddelen in 1985 (poly)fosfaatvrij moesten zijn en dat fosfaten vervangen moesten worden door fosfaatvrije alternatieven. Daarnaast moesten rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) additionele fosfaatverwijderingsstappen aanbrenge(n). Doel was het terugdringen van de belasting van het riool- en oppervlaktewater met fosfaten, leidend tot o.a. overmatige ontwikkeling van (blauw) algen in oppervlaktewateren (eutrofiering).

Het fosfaatbeleid is verder aangescherpt. De meeste RWZI's hebben nu een extra fosfaatverwijderingsstap (81% in 2008).

¹ In wasmiddelen zijn naast fosfaatvervangers veel andere stoffen aanwezig die ook potentieel nadelige effecten hebben op het aquatisch ecosysteem. Dit onderzoek is echter toegespitst op fosfaatvervangers in wasmiddelen.

² Er zijn regelmatig geruchten in de media die stellen dat de achteruitgang van visbestanden het gevolg is van het terugdringen van fosfaat. Dit onderwerp valt buiten de scope van deze factsheet. Er wordt op teruggekomen als bijlage bij deze factsheet.

3. Fosfaten en fosfaatvervangers, chemische eigenschappen, toepassing in wasmiddelen, effecten en toxiciteit

Deze aspecten worden goed beschreven in een rapport van twee onderzoekers van het Instituut voor Milieuvraagstukken: Van der Veen & Lamoree, 2010: Minder schadelijke fosfaatvervangers in wasmiddelen. Zij hebben veel informatie gehaald uit een rapport van Madsen *et al.*, (2001) van het Danish Environmental Protection Agency. De uitkomsten van het rapport van Van der Veen & Lamoree worden hieronder samengevat en zonodig aangevuld met informatie uit andere literatuur.

Gebruik van fosfaten in wasmiddelen

Fosfaten hebben in wasmiddelen een meervoudige werking:

- als waterontharder (binding calcium en magnesium). Fosfaten gaan een chemische binding aan met calcium en magnesium zodat deze zich niet kunnen binden aan de reinigende stof van het wasmiddel. Daardoor wordt de reinigende werking van een wasmiddel verhoogd.
- in het losmaken van vuildeeltjes van het textiel
- tegengaan/voorkomen neerslag van vuildeeltjes
- en ervoor zorgen dat de juiste zuurgraad (basisch) wordt verkregen voor optimale werking van de wasactieve stoffen.

Fosfaat wordt ook wel een 'builder' genoemd. Builders zijn stoffen die de werkzaamheid van wasmiddelen (op meerder manieren) verhogen.

Fosfaat is een ook belangrijke voedingsstof voor organismen. Fosfaten zelf leveren nauwelijks toxische effecten op. Bij een te hoge concentratie fosfaat in het water kan echter eutrofiëring optreden. Dit kan leiden tot een overmatige groei van (blauw) algen met alle problemen vandien.

Volgens de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) is de streefwaarde voor fosfaten in het oppervlaktewater minder dan 0,15 mg/l.

Als fosfaatvervangers worden besproken:

- zeolieten
- silicaten
- citraat
- EDTA (ethyleen-diamine-tetra-azijnzuur)
- NTA (Nitrilo-tri-azijnzuur)
- polycarboxylaten
- en fosfonaten

Sommige van deze stoffen zijn totale fosfaatvervanger zoals EDTA, andere hebben 'cobuilders' nodig, andere stoffen met een aanvullende werking. Voor de verdere chemische beschrijving van de fosfaatvervangers en hun toepassing wordt verwezen naar Van der Veen & Lamoree (2010).

Gedrag van fosfaatvervangers in het aquatisch ecosysteem en toxiciteit

(tenzij anders vermeld overgenomen uit Van der Veen & Lamoree (2010)).

Zeolieten (natrium-aluminium-silicaten) zijn niet wateroplosbaar of biologisch afbreekbaar. Het zijn stoffen die voor zover bekend weinig toxisch zijn (zie ook tabel 1 waarin de toxiciteitsgegevens van de verschillende fosfaatvervangers zijn weergegeven). In RWZI's hechten ze zich aan het slib en worden daardoor grotendeels verwijderd en komen nauwelijks in het oppervlaktewater.

Voor zover bekend worden zeolieten niet gemonitord in het oppervlaktewater. Er is geen informatie beschikbaar over het al dan niet voorkomen van deze stoffen.

Silicaten maken het water basisch, de zuurgraad wordt geneutraliseerd in de RWZI. Dit is op zich geen probleem, maar er komen wel zouten vrij, waardoor het oppervlaktewater zouter kan worden.

Door de RIWA (Vereniging van Rivierwaterbedrijven) wordt silicaat gemonitord op drie plaatsen in de Maas, in de Rijn, Lek en IJsselmeer. De concentraties in 2010/2011 varieerden tussen 0,4 tot 5,1 mg/l.

Citraat is goed afbreekbaar en wordt beschouwd als veilig voor het milieu.

EDTA bindt behalve aan calcium en magnesium ook gemakkelijk aan zware metalen. Deze zware metalen kunnen op andere plekken weer in het water vrij komen en het water daardoor vervuilen. EDTA is slecht afbreekbaar.

Door de RIWA wordt EDTA gemonitord op drie plaatsen in de Maas, Rijn, Lek, het Amsterdam-Rijnkanaal en het IJsselmeer. De waarden in 2010/2011 variëren van <2,3 tot 23 µg/l. De streefwaarde van de RIWA is 5 µg/l, deze waarde is in de Maas en Rijn diverse malen overschreden. EDTA is zelf niet toxisch, maar de zware metalen die het bindt en later weer kunnen vrijkomen wel.

Volgens het HERA³ risk assessment wordt in de RWZI 99% van het EDTA omgezet in DAED (diacetylenediamine), maar deze stof is niet toxisch.

In het HERA-rapport wordt aangegeven dat de hoeveelheid EDTA die in Europa wordt gebruikt in huishoudelijke schoonmaakproducten geschat wordt op 61.000 ton per jaar (2001).

NTA bindt net als EDTA zware metalen die elders vrij kunnen komen in het water.

NTA is slecht afbreekbaar, bij het deel dat wel afbreekt kunnen nitraten vrij komen die op hun beurt bijdragen aan eutrofiëring.

NTA wordt ook op een aantal plaatsen gemonitord door de RIWA en varieert in 2010 van 0,7 tot 13,6 µg/l. Uit acute toxicologische testen komt naar voren dat NTA een lage acute toxiciteit heeft voor o.a. vissen. In langdurige, hoge doses is NTA kankerverwekkend gebleken bij muizen en ratten waarbij tumoren aan de urinewegen werden veroorzaakt. De stof wordt gezien als *mogelijk carcinogeen* voor de mens.

De WHO heeft een richtwaarde voorgesteld van 200 µg NTA per liter in drinkwater. De Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn heeft voor NTA als doelstelling maximaal 5 µg/l vastgesteld. Het verschil is nogal groot.

Polycarboxylaten worden in de RWZI verwijderd uit het water door adsorptie aan zwevende deeltjes en slib. Ze komen daardoor vrijwel niet in het oppervlaktewater. Deze stoffen zijn slecht afbreekbaar. Dit zou kunnen betekenen dat er ophoping is in bijv. het bodemmateriaal, maar daarover was geen informatie voor handen. Bioaccumulatie in organismen zoals vissen, is niet waarschijnlijk aangezien de moleculen te groot zijn om celmembranen te passeren.

Fosfonaten breken moeilijk af, maar als uiteindelijk toch afbreken kunnen alsnog fosfaten ontstaan. Het grootste deel van de fosfonaten worden door RWZI verwijderd uit het afvalwater.

³ Het HERA (Human and Environmental Risk Assessment) project is een Europees vrijwillig initiatief gelanceerd in 1999 door de organisatie A.I.S.E. en Cefic. A.I.S.E. is een vereniging van de samenstellers en producenten van huishoudelijke schoonmaakmiddelen. In Cefic zijn de fabrikanten en leveranciers van de grondstoffen vertegenwoordigd.

Er zijn geen analytische methoden beschikbaar om fosfonaten in milieurelevante concentraties te meten en daarom worden deze met modellen voorspeld. De verwachting is dat de maximale fosfonaatgehalten in het aquatische milieu <30 µg/l zijn.

Tabel 1. Toxiciteit van fosfaatvervangers

soort(en)	type toxiciteit	bijzonde rheden	dagen	concentratie	ref
<u>zeolieten</u>					
vis (dikkopelrits)	LC50		4	>680 mg/l	1
ratten	LD50			>5g/kg BW	1
vis (dikkopelrits)	NOEC			87 mg/l	1
<u>silicaten</u>					
watervlooien	EC50	acuut, immobiliteitstest	2	0,28-49 mg/l	1
<u>citraat</u>					
muizen	LD50			7,1 g/kg BW	1
watervlo <i>Daphnia magna</i>	NOEC			80 mg/l	1
Chinook zalm	LOEC		4	10 mg/l	3
<u>EDTA</u>					
aquatische organismen	LC50	zacht water		61,2 mg/l	1
aquatische organismen	LC50	middelhard water		401,7 mg/l	1
aquatische organismen	LC50	hard water		807,3 mg/l	1
diverse organismen?	NOAEL			90 mg/kg BW/dag	2
rat	NOEL	oraal	90	5700 mg/kg BW/dag	2
<u>NTA</u>					
vissen	LC50			560-1000 mg/l	1
ratten	LD50			1460-2330 mg/kg BW	1
<u>polycarboxylaten</u>					
aquatische organismen (o.a. vissen)	LC50			>100-1000 mg/l	1
ratten	LD50	acuut		>5 g/kg BW/ dag	1
<u>fosfonaten</u>					
invertebraten, behalve een oestersoort (Eastern oyster) ->	EC50/LC50	afzond. fosfonaten getest	4	>100mg/l	3
			4	>50 en <100mg/l	3
vissen, div. soorten	LC50		4	>160-2400 mg/l	1
ratten	LD50	oraal		2,1-17,8 g/kg BW	1
ratten	LD50	dermaal		4-15,6 g/kg BW	1

EC50 (effect concentratie 50%) = de concentratie van een stof waarbij bij 50% van de geteste organismen effect waarneembaar is;

LC50 (letale concentratie 50%) de concentratie van een stof waarbij 50% van de geteste organismen sterft

LD50 (letale dosis50%) de dosis van een stof waarbij 50% van de geteste organismen sterft;

NOEC = no effect concentration – de drempelwaarde waaronder nog geen effect op de geteste organismen waarneembaar is.

LOEC Lowest Observed Effect Concentration; NOAEL = no observed adverse effect level. BW=bodyweight

Ref: 1. overgenomen uit Van der Veen & Lamoree, 2010(en diverse bronnen). 2. HERA Targeted Risk Assessments <http://www.heraproject.com/>. 3. Madsen *et al.*, 2001

4. Conclusies

1. De toxiciteit van afzonderlijke fosfaatvervangers lijkt in de huidige concentraties niet echt een groot probleem.

Bijlage - Toelichting op website Stichting Wetenschappelijk Natuur- en Milieubeleid (SWNM) (<http://www.swnm.nl/>)

De website van SWNM gaat voornamelijk over het terugdringen van fosfaat in Nederland (en omliggende landen) en stelt dat dit een verkeerde keuze is geweest die heeft geleid tot een vermindering van de visproductie in de Noordzee. Men is van mening dat fosfaat-toevoeging aan zeewater nodig is om de visstanden te herstellen. Daarbij wordt ook verkondigd dat fosfaatvervangers meer nadelige effecten zouden hebben op de omgeving dan fosfaat. De Stichting verwijst naar een aantal wetenschappers die voorheen aan het RIVO (Rijksinstituut voor Visserij Onderzoek) verbonden waren (tegenwoordig IMARES (Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies)) die haar standpunten zouden steunen.

Op de website van SWNM staat een bulk aan teksten van heel verschillende niveaus, van semi-wetenschappelijk tot populair. De teksten zijn voor een groot deel nogal suggestief, de referenties lijken selectief gekozen en de gevolgde redeneringen zijn soms onbegrijpelijk. Het is voor een groot deel onduidelijk wanneer welke stukken zijn geschreven en in welke volgorde men ze zou moeten lezen.

Belangrijk is het voorstel om een veldonderzoek te doen naar het effect van fosfaattoevoeging aan het Nederlandse kustwater (Boddeke & Hagel, 2007, dit onderzoeksvoorstel is niet op internet vindbaar).

Daar staat tegenover een rapport van de huidige IMARES wetenschappers (Lindeboom & Rijnsdorp, 2006) die stellen dat de gevolgen van fosfaatbemesting onvoorspelbaar zijn en mogelijk leiden tot zuurstofloosheid en algenbloei.

Dit voorstel voor fosfaatadditie is indertijd (2007?) besproken door LNV, LEI, NIOZ, IMARES, Rijkswaterstaat, RIKZ, NWO, Productschap Vis, Greenpeace, Stichting De Noordzee en visserijvertegenwoordigers. Het voorstel heeft het niet gehaald, fosfaattoevoeging bleek politiek onhaalbaar, te duur, standpunten lagen ver uit elkaar en niet duidelijk was wie er gelijk had⁴. Politiek was het ook onhaalbaar omdat men bestuurlijk, juridisch en politiek (sinds de Wet Verontreiniging Oppervlaktewater) heeft ingezet op verlaging van nutriënten, helderder water (met name in het zoete water) en ecologisch herstel.

Op de website van SWNM wordt gesuggereerd dat fosfaatvervangers toxisch zijn. Er wordt hiervoor verwezen naar het proefschrift van Scholten (2004; huidige directeur IMARES): dit gaat over de zware metaalbindende effecten van EDTA. Zoals in de factsheet wordt besproken blijkt de huidige EDTA- concentratie in het oppervlaktewater echter ver onder de toxische waarden te liggen.

⁴ Voor verdere informatie over deze discussie, zie ook nog de ondergenoemde blogs.

<http://www.imares.wur.nl/NL/Publicaties/Weblogs/fosfaat/Blog/> - blog over al dan niet fosfaat toevoegen in zee van Han Lindeboom

<http://climategate.nl/2011/08/07/gastblog-dolf-boddeke-en-paul-hagel-fosfaat-in-zee-een-goed-idee/> - blog over nut van fosfaatadditie in zee door Dolf Boddeke en Paul Hagel.