

Fosfaten

Inleiding

Fosfaten worden op grote schaal in landbouw (90%) en industrie (10%) toegepast. Fosfaten zijn niet schadelijk voor mens en dier. Zij vormen voor planten en dieren onmisbare voedingsstoffen, maar daarbij is er wel een kwantitatieve grens. Hoge gehalten aan plantenvoedingsstoffen in water leiden in het algemeen tot overmatige ontwikkeling van algen en/of hogere waterplanten, vooral in stilstaande en semi-stilstaande, ondiepe, zoete oppervlaktewateren. Als gevolg van het hoge fosfaatgehalte is een aantal plassen en meren in Nederland, evenals in de Verenigde Staten en vele andere Europese landen, troebel of groen geworden.

De groei zelf is niet het enige probleem, maar ook kan de zuurstofconsumptie in de afbraakfase van de alg leiden tot zuurstofloos water, hetgeen schade betekent voor het ecosysteem van het water.

In Nederland zijn de fosfaten pas in het midden van de jaren zestig als een alarmerende verontreiniging van het oppervlaktewater onderkend. De weerstand tegen fosfaat nam sterk toe in het begin van de jaren zeventig en richtte zich in het bijzonder op de fosfaten afkomstig van wasmiddelen. Toen meer inzicht in de problematiek was verkregen, bleek dat vervuiling van het oppervlaktewater voornamelijk een huishoudelijk afvalprobleem (wasmiddelen, faecaliën en voedselresten) was. Een groot gedeelte van de oppervlaktewateren wordt ook belast door fosfaat uit de Rijn. Daarnaast hebben het kwelwater, het industriële afval, de fosfaatreserve uit de bodem en het landbouwfosfaat door uitspoeling van overbemest land plaatselijk een belangrijke invloed.

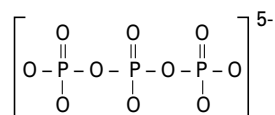
Fysische en chemische eigenschappen

Men spreekt van orthofosfaten als de zuurrest het PO_4^{-3} -ion bevat, van polyfosfaten als $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ -groepen aanwezig zijn en van metafosfaten als cyclische ringen van $(\text{PO}_3)_n$ voorkomen.

Fosfaten worden traditioneel stoechiometrisch voorgesteld als combinatie met het oxide: men spreekt dan ook in termen van P_2O_5 -inhoud en oxideverhoudingen.

Anorganische fosforzouten zijn derivaten van orthofosforzuur (H_3PO_4), waarin één, twee of alle drie de waterstofatomen (protonen) door kationische groepen (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} of NH_4^+) zijn vervangen. Zij verschillen in wateroplosbaarheid en stabiliteit. De natriumfosfaten worden toegepast vanwege hun bufferende werking en als neerslagmiddel voor meerwaardige metaalionen o.a. voor de winning van deze metalen. De ammoniumfosfaten worden voornamelijk gebruikt als kunstmeststoffen.

Natriumtripolyfosfaat (NTPP) heeft de chemische formule $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Het anion heeft de volgende structuurformule:



0669_038

NTPP komt voor in twee kristalmodificaties die slechts verschillen in hydratatiesnelheid. De oplosbaarheid van NTPP in water bij 20 °C bedraagt 13,2 g per 100 g oplossing. NTPP bezit de eigenschap dat het samen met meerwaardige kationen, zoals calcium en magnesium, complexen vormt die in water oplosbaar zijn. Het complexvormend vermogen van NTPP gaat in het afvalwater door hydrolyse verloren. NTPP wordt vanwege die complexerende werking als builder in synthetische wasmiddelen en in een reeks van huishoudelijke en industriële afwas- en reinigingsmiddelen toegepast. Builders ontharden het water en ondersteunen daarom de waswerking van synthetische wasmiddelen.

Lange ketens polyfosfaten worden verkregen door thermische de-

hydratatie van monofosfaat of mengsels van verschillende fosfaat-zouten.

Ze zijn moeilijk zuiver te fabriceren. De meeste polyfosfaten zijn amorf van structuur.

Er bestaan meerdere polyfosfaten met een hoog moleculair gewicht in kristalvorm. Ze worden toegepast als complexerende middelen voor meerwaardige metalen.

Productie en toepassing

Fosfaten werden oorspronkelijk verkregen uit gecalcineerde botten en guano (vogelmest). Sinds het einde van de 19de eeuw worden ze gemaakt uit natuurlijke fosfaatertsen, vooral uit fluoroapatieten $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F},\text{OH},\text{Cl}]$, die in verschillende delen van de wereld voorkomen. Grote vindplaatsen komen voor in de Verenigde Staten, verscheidene landen in Zuid-Amerika, Afrika en Azië, in de USSR en in de Stille Oceaan.

In Europa gebruikt men voornamelijk Afrikaans erts en Russisch „Kola“- fosfaaterts; in de Verenigde Staten vooral „Florida“-fosfaaterts.

In 1979 bedroeg het wereldverbruik aan fosfaaterts ca. 100 miljoen ton. Hiervan werd ongeveer 90% voor de kunstmestproductie gebruikt, de overige 10% voor industriechemicaliën (waarvan ca. 6% voor wasmiddelen).

In het jaar 1982/1983 werd in Nederland 81.000 ton fosforzuurmeststoffen (uitgedrukt als P_2O_5) gebruikt. De belangrijkste fosformeststoffen zijn: fosforzuur (H_3PO_4), superfosfaten (calciumsulfaat + primair calciumorthofosfaat), ammoniumfosfaten en dubbelzoute meststoffen. De laatste categorie van kunstmeststoffen vertegenwoordigt 67% van de totale productie.

Meer dan 90% van het fosforzuur (H_3PO_4) in de wereld wordt gefabriceerd volgens het „natte-zuur“-proces, waarin apatieten direct met zwavelzuur (H_2SO_4) behandeld worden. Thermische H_3PO_4 ,

025-4 Fosfaten

verkregen door elementaire fosfor te verbranden, wordt uitsluitend toegepast in produkten die een hoge zuiverheidsgraad vereisen. H_3PO_4 wordt gebruikt in reinigingsmiddelen, vloeibare kunstmeststoffen, farmaceutische- en chemische produkten en dient als basis voor de fabricage van alle fosfaat-zouten.

De natriumfosfaat-zouten zijn commercieel het belangrijkste. Ze worden toegepast in de kunstmestindustrie en als waterontharder.

Van de bestaande tripolyfosfaten is alleen het natriumtripolyfosfaat ($Na_5P_3O_{10}$) van betekenis. De wereldproductie van NTPP bedroeg in 1979 ca. 2,5 miljoen ton, waarvan ongeveer de helft in West-Europa werd geproduceerd. In Nederland wordt NTPP gefabriceerd, zowel volgens het natte-proces als door thermische H_3PO_4 met natriumhydroxide te neutraliseren. Het handelsprodukt bevat tussen 56 en 58% P_2O_5 .

Een andere belangrijke toepassing van fosfaten is als toevoeging aan veevoerders, vooral kippevoer, ter verhoging van de voedingswaarde. Verder worden fosfaten toegepast ter vervanging van gist in bakpoeder, als schuurmiddel in tandpasta en als vlamvertrager o.m. in textiel (nachtkleding).

Toxiciteit

Fosfaten en polyfosfaten worden in een breed scala van in het dagelijks leven gangbare produkten toegepast. In verband hiermee is vooral in de jaren zestig in Duitsland, Nederland en de Verenigde Staten veel onderzoek verricht naar de acute en chronische toxiciteit van genoemde stoffen, alsmede naar hun mogelijke irriterende, mutagene, carcinogene en teratogene werking.

De acute toxiciteit (LD 50) van polyfosfaten is voor ratten en honden 3,1 g/kg lichaamsgewicht. Op grond van dit gegeven kunnen polyfosfaten als „zwak giftig” worden beschouwd. Chronische, orale toediening van polyfosfaten, zelfs over meerdere generaties, leidde niet tot waarneembare, schadelijke effecten.

In dermale proeven met konijnen werd met een 10%-NTPP-oplossing geen huid- of oogirritatie gevonden.

Proeven met ratten, muizen, hamsters en konijnen naar een mogelijke carcinogene, mutagene of teratogene werking van $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ waren negatief.

Er is geen wettelijke verplichting voor bedrijfsgeneeskundig preventief onderzoek bij werknemers die zijn blootgesteld aan fosfaten of polyfosfaten.

Van acute of chronische toxiciteit van deze stoffen ten opzichte van waterorganismen is niets bekend. Van accumulatie in de voedselketen is geen sprake; wel kan accumulatie in sedimenten optreden.

Gevolgen voor het milieu

Door het toegenomen gebruik van fosfaten in landbouwprodukten, in wasmiddelen en in een groot aantal andere chemische produkten, naast de grote hoeveelheden fosfaten in menselijke en dierlijke faecaliën, is overbemesting van het oppervlaktewater (eutrofiëring) de laatste halve eeuw in vele ontwikkelde landen opgetreden.

In Nederland vindt de vervuiling door fosfaten plaats zowel in het zoete oppervlaktewater als in de voedselarme zandgronden. Bekende verschijnselen in het water zijn de massale algengroei en de sterfte van vissen als gevolg van zuurstofgebrek door afsterven van de algen. Dit leidt tot een verarming van het aquatisch ecosysteem: de diversiteit wordt geringer, onderwatervegetatie verdwijnt, de bodemfauna wordt beïnvloed en bepaalde vissoorten en watervogels verdwijnen.

De vele algen maken het oppervlaktewater minder geschikt voor recreatie en voor de drinkwatervoorziening vanwege de onaangename geur en smaak van het water, terwijl zich onder bepaalde omstandigheden een overmaat van blauwalgen kan ontwikkelen, waarvan sommige soorten gifstoffen kunnen produceren. De vervuiling van het oppervlaktewater door landbouwfosfaat ontstaat door afspoeling van overbemeste landbouwgronden, vooral in gebieden met intensieve veehouderij, en op langere termijn door uitspoeling naar

het grondwater bij verzadiging van de bovengrondlaag. Voor de landbouwgrond heeft een te grote hoeveelheid dierlijke mest directe gevolgen voor de keuze van de gewassen. Door legering van granen en lagere opbrengst van suikerbieten zijn de boeren verplicht om van deze cultuurgewassen af te zien en over te gaan op snij-maïs dat beter bestand is tegen overbesteding. Uiteindelijk kan op lange termijn een cumulatie in de bodem van nog andere ongewenste stoffen optreden, zoals koper uit varkensmest waardoor geen gewassen meer op het land verbouwd kunnen worden.

De verontreiniging van het milieu in Nederland door fosfaten is mede een gevolg van de bevolkingsgroei en van de toegenomen welvaart in de afgelopen 40 jaar. De aanleg op grote schaal van rioleeringen heeft ervoor gezorgd dat vrijwel al het fosfaat uit het afvalwater van de huishoudens uiteindelijk in het oppervlaktewater terecht komt. Bovendien heeft de Nederlander zijn wasgedrag aanzienlijk veranderd: men doet nu gemiddeld 3,5 keer in plaats van één keer per week de was. In de praktijk wordt de toelaatbare P_2O_5 -dosering, voor landbouwgronden (akkers) geschat op 70 kg/ha per jaar, ruim overschreden.

Omdat deze ontwikkelingen op ongeveer dezelfde wijze in de omliggende landen plaatsvinden, krijgt Nederland de fosfaatbelasting van de grote buitenlandse rivieren, vooral de Rijn, nog extra te verwerken.

Maatregelen en alternatieven

Het landelijk beleid van de overheid om de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater te verlagen werd in de Fosfatennota van 1979 geformuleerd. Het richt zich voornamelijk op fosfaatloosheid van wasmiddelen en defosfatering van afvalwater op rioolwaterzuiveringsinstallaties in prioriteitsgebieden (gebieden waar herstel nog mogelijk wordt geacht). Circa eenderde van het totale Nederlandse oppervlaktewater behoort tot de aangewezen gebieden.

In overleg met de wasmiddelenindustrie is in 1983 een gefaseerde reductie van fosfaat in wasmiddelen gerealiseerd tot 50% van de waarde van de jaren zeventig. Daarnaast worden nu een groot aantal produk-

ten met fosfaatvervangers zoals zeolieten, nitrilotriazijnzuur (NTA) en citraat, alsmede fosfaatloze produkten op de markt aangeboden. Een mechanisch/biologische zuiveringsinstallatie verwijdert ca. 10-30% van het fosfaat uit het afvalwater. Bij een chemische defosfatering worden de fosfaten met ijzer-, aluminiumsulfaat of kalk neergeslagen. Met deze chemische techniek, die o.a. in Zweden en Zwitserland met succes wordt toegepast, is een beperking van het fosfaatgehalte van 75 tot 95% verkregen. In Nederland zijn twee nieuwe technieken van defosfateren in ontwikkeling: de biologische defosfatering en de defosfatering in een gefluïdiseerd zandbed. Ondanks de aangekondigde maatregelen werd in 1984 slechts op 10 inrichtingen van de 500 rioolwaterzuiveringsinstallaties in Nederland gedefosfateerd ter bestrijding van de eutrofiëring.

In mei 1983 heeft de Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren (CUWVO) in een nieuwe nota adviezen uitgebracht over een aantal aanvullende maatregelen ten aanzien van de defosfatering van afvalwater. Het betreft o.a. het uitbaggeren van het verrijkte bodemsediment, het doorspoelen met fosfaatarm water en het voor eutrofiëring gevoelig water gescheiden houden van kwel- en Rijnwater. Blijft over het verminderen van het fosfaat uit de landbouw en het beperken van de toevoer van het fosfaat in de Rijn.

Normen

De basiskwaliteit van het oppervlaktewater mag maximaal 0,2 mg fosfaat per liter bevatten; de hoeveelheid wordt gemeten via chlorofyl: 0,2 mg/l fosfaat komt daarbij overeen met 100 microgram chlorofyl.

Voor de periode 1985-1989 wordt ernaar gestreefd het aantal te defosfateren inwonerequivalenten op te voeren tot 3-4 miljoen. Een inwonerequivalent is de hoeveelheid zuurstof die nodig is om het afvalwater dat één persoon per etmaal levert biologisch te zuiveren. Tevens wil men overleg met de wasmiddelenindustrie over fosfaatloosheid van wasmiddelen voortzetten. Tot op heden is Nederland het enige land in West-Europa dat naar fosfaatloosheid in wasmid-

delen streeft. In andere landen waar eutrofiëring aan de orde komt, zijn toelaatbaarheidslimieten voor het wassop vastgesteld: West-Duitsland (0,5 tot 1,00 g fosfaat/l), Zwitserland (0,44 tot 0,8 g fosfaat/l). In Zweden mogen wasmiddelen tot maximaal 8% fosfaat (32% NTPP) bevatten.

Er is een aantal initiatieven ontplooid om de fosfaatbelasting door de landbouw terug te dringen: het fosfaatgehalte in veevoeders is in 1982 met twintig procent verminderd en bemestingsnormen voor dierlijke mest zijn vastgesteld. Drie wettelijke maatregelen om de normen te halen zijn in voorbereiding: de Meststoffenwet, de Bodembeschermingswet en de interim-wet van Braks waardoor de vestiging of uitbreiding van varkens- en kippenfokkerijen verboden zijn. Vermindering van de fosfaatbelasting van de Rijn wordt geregeld in het kader van het Rijn-chemieverdrag. Er is tot op heden nog geen norm voor fosfaat in de Rijn vastgelegd.

Literatuur

- Wijnands, J. H. M. en H. H. Luesink, een economische analyse van transport en verwerking van mestoverschotten in Nederland. LEI Den Haag, 1984.
- CUWVO 1983. Werkgroepen VI. Aanbevelingen voor bestrijding van de vervuiling van de Nederlandse oppervlaktewateren.
- Fosfatennota 1979. Tweede Kamer zitting 1978-1979, 15.640, nrs. 1-2.
- Indicatief Meerjaren Programma Water, 1985-1989. Ministerie van Verkeer en Waterstaat, 's Gravenhage 1984.
- Kirk-Othmer encyclopedie – Chemical Technology, 3de editie, volume 5.
- Landbouw Economisch Instituut – Jaarstatistiek van de Kunstmeststoffen 1982/1983.
- Symposium analyse van het fosfaatbeleid. KNCV Wageningen, 23 maart 1984, Chemisch Magazine, april 1984.

januari 1985

Drs. D. J. E. van Reede-Smit