



Rapport d'évaluation

Agents complexants

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Rapport n° 196



Editeur:

Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR)
Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Coblenz
Postfach 20 02 53, D 56002 Coblenz
Téléphone +49-(0)261-94252-0, téléfax +49-(0)261-94252-52
Courrier électronique: sekretariat@iksr.de
www.iksr.org

ISBN 3-941994-07-7978-3-94199407-2

© IKS-R-CIPR-ICBR 2012

Dans le cadre de la stratégie visant à réduire les apports de micropolluants issus des réseaux d'eaux usées urbaines et industrielles, la CIPR élabore pour 10 groupes de substances des rapports d'évaluation dont le but est de rassembler sous forme concise les faits scientifiques et techniques et de faire ressortir les lacunes existantes. Les rapports d'évaluation présentent également un large éventail d'actions envisageables allant de mesures à la source (par ex. autorisation de mise sur le marché de substances, restrictions d'utilisation) à des mesures techniques s'appliquant aux stations d'épuration centralisées (par ex. introduction d'une phase d'épuration supplémentaire). Les mesures les plus efficaces, qui doivent être examinées plus en détail dans le cadre d'une stratégie de la CIPR, figurent dans la conclusion des rapports d'évaluation. Ces mesures n'ont pas encore le caractère de recommandations de la CIPR adressées aux Etats membres. La CIPR se charge de rassembler dans un rapport synoptique les mesures listées dans ce chapitre afin de pouvoir tenir compte de leurs effets sur différents groupes de substances lors de l'évaluation finale. Sur la base de l'évaluation définitive de toutes les mesures, elle émettra des recommandations de mesures à l'adresse des Etats membres.

1. Introduction

Les agents complexants sont des produits chimiques industriels très répandus et utilisés dans des domaines les plus divers. Les agents complexants sont régulièrement détectés dans les eaux de surface en concentrations pouvant atteindre plusieurs dizaines de microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$). Les substances indicatives considérées ici en raison de leur large diffusion et de leur mauvaise biodégradabilité (EDTA, DTPA) sont de fabrication synthétique et entrent dans le groupe des acides aminopolycarboxyliques. Ces substances sont mesurées en quantités relativement élevées dans le Rhin et ses affluents. Ce sont des agents complexants puissants dont la propriété particulière est de lier les ions de métaux lourds. Leur application permet d'empêcher les réactions importunes (par ex. la formation de précipitations de sels alcalino-terreux ou de sels de métaux lourds) et stabilisent les solutions contenant des métaux lourds. En outre, ils doivent rester inertes vis-à-vis des composants de la formulation, c'est-à-dire aussi stables que possible au contact des acides, alcalis, substances oxydantes et réductrices et résister aux impacts thermiques. [1, 2]

En moyenne calculée sur la période comprise entre 2005 et 2009, les quantités annuelles mises sur le marché atteignent 3.700 tonnes pour l'EDTA et 1.600 tonnes pour le DTPA en Allemagne [3]. Les quantités relatives utilisées dans les autres Etats riverains du Rhin se situent dans un ordre de grandeur similaire. Sous l'angle quantitatif, on estime que ces substances entrent en majeure partie dans les cycles d'exploitation des PME et des entreprises industrielles. En outre, les ménages utilisent également des produits contenant des agents complexants. On ne dispose cependant pas de chiffres exacts sur la répartition des quantités utilisées. En 2009, la répartition des utilisations d'EDTA a été estimée pour le bassin allemand du Rhin dans les secteurs suivants [3] : industrie photographique 10 à 15%, industrie textile 1 à 2% et catégorie 'divers' , de loin la plus importante avec 80 à 85%, englobant les applications dans l'industrie de transformation du bois, l'industrie papetière, la métallurgie et la galvanisation [4], les produits de nettoyage, cosmétiques et médicaments [4], les adjuvants alimentaires [4], la production d'eau et le traitement des eaux usées ainsi que les micronutriments.

Dans le cadre de la « Déclaration sur la réduction de la contamination des eaux par l'EDTA », une baisse des émissions d'EDTA de 44% a pu être atteinte entre 1991 et 2002 dans le bassin allemand du Rhin [5]. Depuis plusieurs années, l'EDTA est progressivement remplacé par d'autres agents complexants (par ex. le DTPA, le NTA, les phosphonates etc.). Depuis 2004, on constate par exemple que les émissions d'EDTA d'une grande exploitation chimique ont pu être réduites de plus de 50% grâce à la mise en service d'une installation d'oxydation aux ultraviolets [6].

De nombreuses études analysent le comportement environnemental de ces substances. Les propriétés toxicologiques et écologiques de l'EDTA ont été évaluées en détail, entre autres par les services de la Communauté européenne [7]. On peut citer comme autres documents le rapport de l'institut néerlandais de la santé publique et de l'environnement [8] et un document d'arrière-plan de l'OMS (**O**rganisation **M**ondiale de la **S**anté) [4] dans lequel ont également été déterminées des valeurs indicatives d'EDTA pour la qualité de l'eau potable [4],[9].

Selon l'Office fédéral allemand de l'environnement (UBA), les mécanismes des nombreuses interactions possibles auxquelles sont associés les agents complexants ne sont, à l'opposé, que partiellement démontrés ou connus. Les évaluations sont parfois très différentes les unes des autres. L'UBA estime donc que la quantification des effets, et par conséquent l'estimation du risque, sont subordonnées à de fortes incertitudes.

2. Analyse des problèmes

Les agents complexants exigent une attention particulière dans le cadre de la production d'eau potable car les techniques de traitements habituelles ne permettent pas de les éliminer totalement.

Il ressort en effet d'analyses effectuées par les entreprises rhénanes de production d'eau potable que l'EDTA et le DTPA sont présents dans l'eau potable dans des concentrations de quelques µg/l. Les concentrations dans l'eau potable sont toutefois nettement inférieures aux limites toxicologiquement tolérables d'exposition pendant toute une vie (en raison de la faible toxicité directe) (cf. valeur indicative de l'OMS pour l'EDTA : 600 µg/l). L'IAWR/AWWR (groupe international de travail des usines d'eau du bassin du Rhin/groupe de travail des usines d'eau de la Ruhr) et la DVGW (Union allemande du gaz et de l'eau) fixent comme valeur seuil de concentration de substances synthétiques, les agents complexants par ex., une valeur de 5 µg/l pour chaque substance individuelle. Cette valeur visée est souvent dépassée autant dans le Rhin que dans ses affluents.

En revanche, les seuils d'impact écotoxicologique dépassent d'un facteur multiple les concentrations identifiées dans les eaux. L'évaluation du risque effectuée dans le cadre de l'UE a débouché sur une concentration prévisible sans effet (CPSE) de 2.200 µg/l pour l'EDTA.

Si l'on fait exception du DTPA, les concentrations d'agents complexants augmentent dans le Rhin à mesure que l'on va vers l'aval, les valeurs les plus élevées étant mesurées dans le Rhin inférieur et le delta du Rhin ainsi que dans plusieurs affluents rhénans.

Les valeurs moyennes d'EDTA relevées à partir de Karlsruhe en 2007-2008 dans le Rhin oscillent entre 3,6 et 5,4 µg/l, les pointes de concentrations pouvant atteindre entre 7 et 10 µg/l dans le tronçon allemand du Rhin au cours de cette période et jusqu'à 17 µg/l aux Pays-Bas (Kampen). En 2007 et 2008, les concentrations moyennes et maximales d'EDTA dépassent celles du Rhin dans de nombreux affluents, en particulier le Neckar, le Main, la Nahe, la Moselle, la Ruhr et l'Emscher.

Le DTPA également est détecté dans le Rhin et ses affluents. De 2007 à 2008, les valeurs mesurées sont inférieures à la limite de dosage dans env. 50% des cas. Au cours de la phase d'analyse allant de 2001 à 2008 Une valeur maximale de 18 µg/l a été mesurée dans le Rhin à la frontière germano-néerlandaise (Lobith). A l'opposé de l'EDTA, le DTPA est détecté dans tous les échantillons du Main prélevés à Bischofsheim, la teneur maximale s'élevant à 13 µg/l sur la période 2007-2008 et à 21,6 µg/l dans la Ruhr. En revanche, aucune augmentation n'est constatée plus en aval dans le Rhin.

Néanmoins, l'impact négatif éventuel de l'EDTA en particulier et des agents complexants en général sur l'environnement a peu à voir avec la toxicité spécifique de ce type de substances mais beaucoup plus avec les propriétés complexantes des agents complexants, qui favorisent les interactions avec d'autres substances (en premier lieu les métaux lourds, les éléments durcisseurs et les microfertilisants). Si par ex. des métaux lourds forment avec l'EDTA des complexes dans les eaux usées, ils ne sont pas éliminés par précipitation et décantation dans les boues d'épuration des stations d'épuration mais rejoignent en quantités surélevées les eaux de surface. Le type de complexes métalliques en présence dépend des conditions locales rencontrées.

On peut faire les observations suivantes à propos des propriétés des substances et de la qualité des eaux :

Selon les méthodes de l'OCDE (Organisation de coopération et de développement économiques), l'EDTA est difficilement biodégradable [7]. Une dégradation est cependant possible à partir d'un pH supérieur à 8. Dans les conditions définies au titre de la législation européenne sur les produits chimiques, l'EDTA peut être classé comme « enhanced biodegradable » [10, 11]. Toutefois, comme les pH sont généralement inférieurs à 8,5 dans les stations d'épuration urbaines, l'EDTA y est peu éliminé et rejoint ensuite le milieu récepteur. L'EDTA et le DTPA sont lentement microbiodégradables dans

la phase de passage dans le sous-sol [12]. Dans les stations d'épuration d'entreprises individuelles, par ex. de l'industrie laitière, un taux d'élimination élevé peut être atteint [13]. Cette constatation est importante dans le cadre de la conception de mesures envisageables de réduction.

Parallèlement aux impacts néfastes possibles sur le régime naturel des eaux dans le cours moyen et inférieur du Rhin (et dans quelques affluents), un effet perturbateur sur la production d'eau potable est concevable.

3. Analyse des voies d'apport

Les apports d'agents complexants proviennent pour la plupart de l'industrie et des PME. Il ressort des quantités utilisées qu'un pourcentage significatif des apports est également émis par les ménages. Les principales branches concernées sont l'industrie chimique, les sites de production de papier et la photographie, les embouteilleurs et fabricants de boissons, l'industrie textile, l'industrie laitière et les sites de galvanisation. Grâce aux mesures prises pour éviter, remplacer et traiter sous forme décentralisée les apports d'agents complexants, ceux-ci sont en baisse notable depuis le milieu des années 90. L'arrivée de la technologie numérique dans le domaine photographique a également contribué au recul des applications d'agents complexants (en tout cas de l'EDTA).

Il est cependant nécessaire d'effectuer un recensement systématique afin d'acquérir de meilleures connaissances sur les domaines d'application et les quantités utilisées pour dresser des évaluations des risques et des bilans de substances.

Des analyses des rejets d'agents complexants réalisées en Rhénanie-du-Nord-Westphalie (NRW) de 2007 à 2010 montrent que le rapport des flux d'EDTA est de 40% pour les STEP urbaines contre 60% pour les rejeteurs industriels directs sur cette même période. Le DTPA provient quasi exclusivement de rejets industriels. Le rapport 2009 sur la qualité des eaux de la Ruhr cite comme flux d'EDTA déterminé (sous forme de valeur médiane) une concentration de 4,7 mg/habitant/jour (mg/h*j) pour les STEP urbaines de l'Union de la Ruhr (Ruhrverband) [14].

La pression d'EDTA spécifique au nombre d'habitants est de l'ordre de 550 mg/EH/j (EH/j = équivalent habitant par jour) pour une STEP rejetant des eaux usées issues de l'industrie papetière dans le bassin de la Ruhr, ce qui est env. 100 fois supérieur à la valeur médiane de toutes les STEP [14]. Une étude réalisée entre février 2005 et mai 2007 a démontré que les flux journaliers d'EDTA émis par cette unique entreprise papetière dépassaient d'un facteur multiple ceux des STEP urbaines, voire d'un facteur supérieur à 10 dans le cas du total des agents complexants analysés (EDTA, DTPA) [15]. Cet exemple montre que les rejeteurs individuels du secteur industriel et de PME peuvent avoir une grande importance et que les apports dans les STEP peuvent fortement varier au niveau régional ou local.

4. Mesures envisageables

Il est possible de prendre à différents niveaux des mesures de réduction des émissions afin de minimiser les apports d'agents contrastants :

- mesures à la source ;
- information du grand public et des experts;
- traitement des flux partiels d'eaux usées ;
- mesures dans les STEP industrielles ;
- mesures dans les STEP urbaines ;
- ajustement des programmes d'analyse.

Les mesures potentielles sont précisées ci-dessous.

Mesures à la source

- Réduire la pression sur les eaux en :
 - développant, testant et appliquant des substances de remplacement biodégradables et facilement éliminables dans les STEP ;
 - élargissant les analyses d'impact sur l'environnement dans le cadre des autorisations d'agents complexants ;
 - perfectionnant les processus de production et maintenant les processus déjà optimisés ; en perfectionnant les phases d'exploitation pour abaisser les quantités utilisées (dosage optimisé) ;
 - renonçant aux produits de nettoyage et aux produits cosmétiques contenant des agents complexants difficilement dégradables ou écotoxiques (utilisateurs, consommateurs, commerce) ;
 - sensibilisant les personnes concernées sur le choix des produits et sur la manière d'éliminer les substances dans les règles de l'art.

Information du public

Il convient de sensibiliser et d'informer le grand public et le public plus spécialisé (commerce, utilisateurs, par ex. embouteilleurs et fabricants de boissons, entreprises de nettoyage et d'assainissement des eaux usées, ménages, agriculture) de la signification de ces composants pour le milieu aquatique et pour l'eau potable et des alternatives possibles. Les documents de référence sur les meilleures techniques disponibles (BAT : **B**est **A**vailable **T**echnology) pour l'industrie textile, du papier, des boissons et du lait, ainsi que pour les technologies de traitement de surface, comportent déjà des passages sur les agents complexants, sur leur réduction, leur dégradation biologique ou chimique, de même que sur leur élimination dans les eaux usées (osmose inversée, précipitation) [16, 17, 18, 19]. Les indications figurant dans ces documents techniques et d'autres informations devraient être largement diffusées par des moyens appropriés. Les alternatives peuvent consister à faire une utilisation économe de ces substances, à y renoncer ou à les remplacer par des produits plus écologiques ou encore à opter pour des processus (par ex. physiques ou biologiques) de nettoyage, de blanchiment ou de traitement également plus respectueux de l'environnement. Il serait également concevable d'introduire un étiquetage particulier des produits de l'industrie papetière, photographique et textile.

Mesures décentralisées (traitement de flux partiels d'eaux usées)

Certaines entreprises industrielles ou commerciales peuvent contribuer pour une très grande part aux apports de flux polluants d'agents complexants dans les eaux de surface. Afin de réduire ces flux, on peut envisager de prendre les mesures suivantes :

- optimisation des phases d'exploitation pour éviter et/ou abaisser les flux d'eaux usées (par ex. processus en circuit fermé) ;
- technologies d'épuration perfectionnées pour éliminer les agents complexants peu dégradables (comme l'EDTA et le DTPA) et éventuellement d'autres substances significatives pour l'environnement contenues dans les eaux usées, afin d'obtenir si possible un effet positif sur plusieurs tableaux. Le traitement efficace des eaux usées, s'il est possible, et le choix de la méthode à appliquer [17] dépendent du pH, de la température, des concentrations d'agents complexants, d'autres composantes des eaux usées en présence et de la meilleure technologie disponible (BAT).

Mesures centralisées dans les STEP urbaines

L'application de méthodes perfectionnées d'élimination de micropolluants (ozonisation, charbon actif) renforce globalement le rendement des stations d'épuration. En aménageant 191 stations d'épuration sélectionnées dans le bassin du Rhin au moyen des techniques perfectionnées de traitement susmentionnées, on pourrait réduire d'au moins

30 % les apports de certains micropolluants (par ex. les médicaments à usage humain) dans le Rhin.

Dans le cas de l'EDTA cependant, le degré d'élimination est estimé pour le Rhin à 10% au maximum, ce pourcentage pouvant être légèrement dépassé en combinant charbon actif et ozonisation. L'impact reste également faible pour le DTPA, car cette substance n'est rejetée dans les eaux usées urbaines que dans un faible pourcentage. Le degré d'élimination des agents complexants à l'aide de méthodes perfectionnées d'épuration est sensiblement plus faible que celui obtenu pour de nombreux autres micropolluants.

En regard de ces constatations, le traitement centralisé n'apparaît finalement pas judicieux pour éliminer l'EDTA et le DTPA.

Adaptation de programmes de mesure et de systèmes d'évaluation

- Aux fins d'évaluation des impacts sur les écosystèmes aquatiques (compte tenu d'interactions possibles avec d'autres substances, décalages d'espèces) et de protection des ressources en eau potable, des critères de qualité contraignants devraient être déterminés à un niveau institutionnel approprié.
- Limiter les émissions de rejets directs et indirects : fixer des valeurs d'orientation ou des valeurs limites pour les agents complexants dans les eaux usées.
- Pour les substances pertinentes pour l'eau potable émises dans les bassins de captage d'usines de production d'eau potable, prendre en compte dans les programmes de surveillance des eaux usées et dans les notifications de rejet d'eaux usées les dispositions réglementant l'utilisation de l'eau potable.

5. Conclusions

Synthèse des mesures susceptibles d'être élaborées plus en détail et dont l'efficacité est à examiner.

- **Mesures à la source** visant à réduire les pressions sur les eaux en sensibilisant les personnes concernées sur l'utilisation et l'élimination de ces substances dans les règles de l'art ; utilisation de formulations plus respectueuses de l'environnement ; substitution par des matières actives plus respectueuses de l'environnement.
- **Information du grand public** et du public spécialisé sur l'utilisation et l'élimination correctes des substances ainsi que sur leur pertinence pour l'environnement et leurs impacts sur la production d'eau potable dans le bassin du Rhin.
- **Mesures décentralisées** :
réduction des apports de substances au moyen de mesures d'organisation ; perfectionnement des processus de gestion des eaux usées et application de méthodes d'élimination perfectionnées aux flux partiels et aux rejets d'eaux usées d'entreprises spécifiques. En règle générale, ces mesures sont à privilégier car une part importante des apports provient d'un nombre limité d'entreprises industrielles et de PME.
- **Mesures centralisées** :
Les mesures centralisées dans les stations d'épuration urbaines sont peu efficaces pour abaisser la pression des agents complexants sur le milieu aquatique et sur l'eau potable car elles n'ont qu'un faible effet de réduction.
Il convient donc d'accorder la préférence aux mesures à la source comme aux mesures décentralisées.

Bibliographie :

- [1]: Site internet Wikipedia/EDTA
<http://de.wikipedia.org/wiki/Ethylendiamintetraessigs%C3%A4ure>
- [2]: Site internet UBA
<http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/waschmittel/informationen.htm#EDTA>
- [3]: CEFIC (European chemical industry Council) 2010
- [4]: „Edetic acid (EDTA) in Drinking-water“ Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2003
- [5]: UBA (2005): Komplexbildner-Fachgespräch.
<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/sseido/komplexbildner.htm>
- [6]: Wirsing F., Sörensen M. (2003): Wasserwirtschaft Wassertechnik Vol. 11-12 2004, 54-55.
- [7]: EU Risk Assessment Reports „Edetic acid (EDTA)“, Band 49, 2004 und „Tetrasodiummethylenediaminetetraacetate (Na₄EDTA)“, Band 51, 2004
- [8]: RIVM-Report Nr. 6017822028 aus 2009
- [9]: Dieter, H.H.: Anhang D 2.1.4.1 Übersicht: Die neuen Trinkwasserleitwerte der WHO für chemische Stoffe und ihre praktische Bedeutung. In: Bundesgesundheitsamt, Bundesgesundheitsblatt, 36. Jahrgang, Mai 1993, Nummer 5, Sonderdruck
- [10]: REACH-Dossier Edetic acid, CAS 60-00-4,
[http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-97dbb36b-db93-7210-e044-00144f67d031/DISS-97dbb36b-db93-7210-e044-00144f67d031_DISS-97dbb36b-db93-7210-e044-00144f67d031.html]
- [11]: ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Version 1.1, Kapitel R.7.9
[http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/information_requirements_r7b_en.pdf?vers=20_08_08]
- [12]: Stumpf, M., Ternes, T.A., Schuppert, B., Haberer, K., Hoffmann, P., Ortner, H. M. Sorption und Abbau von NTA, EDTA und DTPA während der Bodenpassage. Vom Wasser 86, 157-171 (1996).
- [13]: Staats, N., H. Krop en P. van Broekhuizen: Complexvormers in de industriële reiniging. Een vergelijking op milieuhygiënische, gezondheidskundige en technische aspecten. Chemiewinkel (2001).
- [14]: AWWR und Ruhrverband (2010): Ruhrgütebericht 2009.
- [15]: RWTH/ISA Aachen & IWW Mülheim (2008): Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen. Gütebetrachtungen.
http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pdf/abschlussbericht_ruhr.pdf
- [16]: Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Textilindustrie mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung Juli 2003.
(<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/>)
- [17]: Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken in der Zellstoff- und Papierindustrie mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung, o. Jahresangabe. (<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/>)

- [18]: Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken in der Nahrungsmittel-, Getränke- und Milchindustrie mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung Dezember 2005. (<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/>)
- [19]: Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung September 2005. (<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/>)
- [20]: Denecke, E. u. C. K. Schmidt: Langjährige Untersuchungen zur Calcitlösekapazität und Spurenstoffentfernung bei der aeroben Uferfiltration am Niederrhein in Wittlaer – in: ARW Jahresbericht 2008 (2009)