



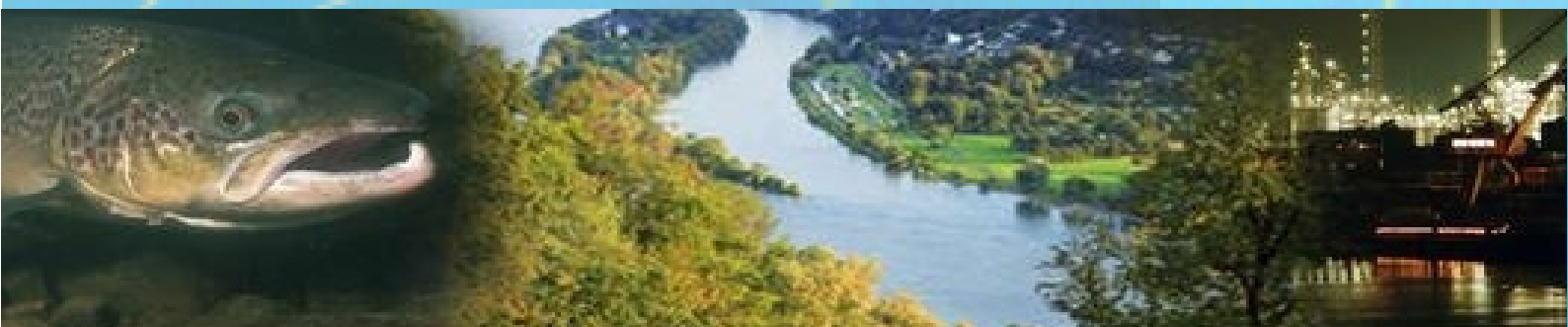
Evaluatierapport complexvormers

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Rapport Nr. 196



Colofon

Uitgegeven door de

Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn (ICBR)

Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, 56068 Koblenz, Duitsland

Postbus 20 02 53, 56002 Koblenz, Duitsland

Telefoon: +49-(0)261-94252-0, fax +49-(0)261-94252-52

E-mail: sekretariat@iksr.de

www.iksr.org

ISBN 3-941994-08-5978-3-941994-08-9

© IKSР-CIPR-ICBR 2012

In het kader van de strategie voor de reductie van emissies van microverontreinigingen uit stedelijk en industrieel afvalwater worden er voor tien stofgroepen evaluatierapporten opgesteld met als doel de wetenschappelijke en technische feiten beknopt samen te vatten en te wijzen op bestaande kennislacunes. In de evaluatierapporten wordt er tevens een brede waaier van mogelijke maatregelen voorgesteld: van maatregelen aan de bron (bijv. toelating van stoffen, gebruiksrestricties) tot technische maatregelen in centrale zuiveringsinstallaties (bijv. toepassing van een extra zuiveringsstap). In het hoofdstuk "conclusie" van de evaluatierapporten worden de efficiëntste maatregelen genoemd die in het kader van een integrale strategie van de ICBR nader zullen worden getoetst. Deze maatregelen zijn nog geen aanbevelingen van de ICBR aan de lidstaten. Alle in de concluderende hoofdstukken genoemde maatregelen zal de ICBR namelijk op een rij zetten in een overzichtsrapport om bij de definitieve beoordeling rekening te kunnen houden met eventuele effecten van maatregelen op verschillende stofgroepen. De ICBR zal vervolgens op basis van de definitieve beoordeling van alle maatregelen aanbevelingen voor maatregelen vaststellen voor de lidstaten.

1. Inleiding

Complexvormers zijn wijdverbreide industriële chemicaliën die op veel verschillende gebieden worden toegepast. In het oppervlaktewater worden ze regelmatig aangetroffen in concentraties tot enkele tientallen microgram per liter ($\mu\text{g/l}$). De indicatorstoffen die hier als gevolg van hun verspreiding en slechte biologische afbreekbaarheid worden bekeken (EDTA, DTPA) worden synthetisch vervaardigd en behoren tot de stofgroep van de aminopolycarbonsuren. Ze worden in de hoofdstroom en de zijrivieren van de Rijn in relatief hoge concentraties gemeten. Het zijn sterke complexvormers die vooral de ionen van zware metalen aan zich binden. Ze worden gebruikt om ongewenste reacties te verhinderen (bijv. vorming van moeilijk oplosbare neerslag van zouten van aardalkalimetalen of zware metalen) en oplossingen met zware metalen stabiel te maken. Daarvoor moeten ze inert zijn ten opzichte van de componenten van het preparaat, d.w.z. dat ze zo stabiel mogelijk moeten zijn ten opzichte van zuren, alkaliën, oxiderende en reducerende stoffen en ten opzichte van thermische invloeden. [1, 2]

Van 2005 tot 2009 werd in Duitsland per jaar gemiddeld 3.700 t EDTA en 1.600 t DTPA verkocht [3]. De relatieve gebruikte hoeveelheden in de andere Rijnsoeverstaten liggen in dezelfde orde van grootte. Er moet van worden uitgegaan dat de grootste hoeveelheden worden ingezet in industrie en MKB. Daarnaast wordt er ook in huishoudens gebruik gemaakt van producten met complexvormers. Precieze cijfers over de verdeling van de gebruikte hoeveelheden zijn er niet. In 2009 werd het gebruik van EDTA in het Duitse Rijnstroomgebied ingeschat voor de volgende toepassingsgebieden [3]: foto-industrie (10-15%), textielindustrie (1-2%) en overige (80-85%). Onder de laatstgenoemde, veruit grootste, categorie vallen ook het gebruik in houtverwerking/papierindustrie, metaalverwerking en galvanotechniek [4], schoonmaakmiddelen, cosmetica, geneesmiddelen [4] en voedingsadditieven [4], watervoorziening of afvalwaterbehandeling en micronutriënten.

In het kader van de "Verklaring ter reductie van de verontreiniging van het water met EDTA" kon in de periode 1991-2002 een reductie van de EDTA-emissies van 44% worden bereikt in het Duitse Rijnstroomgebied [5]. Sinds een aantal jaren wordt EDTA steeds vaker vervangen door andere complexvormers (bijv. DTPA, NTA, fosfonaten, enz.). De emissie van EDTA van een groot chemisch bedrijf is sinds 2004 bijv. met nog eens meer dan 50% verminderd dankzij de installatie van een UV-oxidatie-eenheid [6].

Naar het gedrag van complexvormers in het milieu is heel wat onderzoek gedaan. De toxicologische en ecologische eigenschappen van EDTA zijn uitvoerig beoordeeld, onder andere in de Europese instanties [7]. Andere documenten die moeten worden genoemd, zijn het rapport van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) [8] en een achtergronddocument van de WHO (**World Health Organization**, Wereldgezondheidsorganisatie) [4] in het kader waarvan er ook drinkwaterrichtwaarden voor EDTA zijn afgeleid [4], [9].

Echter, volgens de Duitse milieudienst (*Umweltbundesamt*, UBA) [2] zijn de mechanismen van de vele mogelijke interacties met complexvormers slechts gedeeltelijk belicht of bekend. Bepaalde aspecten worden ook op zeer uiteenlopende manieren beoordeeld. Volgens het UBA gaat het kwantificeren van de effecten en dus het inschatten van de risico's gepaard met grote onzekerheden.

2. Probleemanalyse

Complexvormers vormen een aandachtspunt voor de drinkwatervoorziening, omdat ze met de gebruikelijke zuiveringsmethoden niet kunnen worden verwijderd.

Uit meetgegevens van drinkwaterbedrijven langs de Ruhr blijkt dat EDTA en DTPA inderdaad met enige regelmaat in concentraties van enkele $\mu\text{g/l}$ aanwezig zijn in het drinkwater. Deze concentraties in het drinkwater liggen niettemin duidelijk onder de toxicologisch toelaatbare concentraties bij levenslange blootstelling (als gevolg van de lage directe toxiciteit) (vgl. richtwaarde van de WHO voor EDTA: $600 \mu\text{g/l}$). De IAWR/AWWR (Internationaal Samenwerkingsverband van Waterleidingbedrijven in het Rijnstroomgebied / Samenwerkingsverband van Waterleidingbedrijven langs de Ruhr) en de DVGW (Duitse vereniging voor gas- en waterbeheer) hanteren bij synthetische stoffen, zoals de complexvormers, voor de winning van drinkwater een streefwaarde van $5 \mu\text{g/l}$ per individuele stof. In zowel de Rijn als in zijn zijrivieren wordt deze streefwaarde vaak overschreden.

De drempelwaarden waarboven een ecotoxicologisch effect wordt waargenomen, liggen echter duidelijk boven de concentraties die kunnen worden gemeten in het water. In het kader van de EU-risicobeoordeling werd er voor EDTA een PNEC (Predicted No Effect Concentration) afgeleid van $2.200 \mu\text{g/l}$.

De concentraties complexvormers, met uitzondering van DTPA, nemen toe in de loop van de Rijn; de hoogste concentraties worden gemeten in de Duitse Nederrijn en de Rijndelta en in meerdere zijrivieren van de Rijn.

Het gemiddelde EDTA-gehalte in de Rijn vanaf Karlsruhe bedroeg in 2007-2008 tussen $3,6$ en $5,4 \mu\text{g/l}$. De maximale concentraties die in deze periode werden gemeten in de Rijn lagen in Duitsland tussen 7 en $10 \mu\text{g/l}$ en gingen in Nederland tot $17 \mu\text{g/l}$ (Kampen). In veel zijrivieren, met name de Neckar, de Main, de Nahe, de Moezel, de Ruhr en de Emscher, waren de gemiddelde en maximale EDTA-concentraties in 2007 en 2008 hoger dan de concentraties in de Rijn.

Ook DTPA wordt aangetroffen in de Rijn en zijn zijrivieren. In 2007 en 2008 lag ongeveer 50% van de meetwaarden onder de bepalingsgrens. De maximumwaarde die in de Rijn werd gemeten, bedroeg $18 \mu\text{g/l}$ en werd opgetekend aan de Duits-Nederlandse grens (Lobith) in de meetperiode 2001-2008. In de Main bij Bischofsheim werd DTPA in alle monsters aangetoond, het maximum uit de periode 2007-2008 bedroeg $13 \mu\text{g/l}$; in de Ruhr lag de maximale concentratie bij $21,6 \mu\text{g/l}$. In tegenstelling tot EDTA nemen de waarden Rijnafwarts niet toe.

Evenwel, de eventuele nadelige milieu-effecten van EDTA en complexvormers in het algemeen hebben weinig te maken met deze stofspecifieke toxiciteit, maar veel meer met de complexerende eigenschappen van complexvormers door het aangaan van interacties met andere stoffen (vooral zware metalen, hardingselementen en micronutriënten). Als bijvoorbeeld zware metalen in het afvalwater complexen hebben gevormd met EDTA worden ze in waterzuiveringsinstallaties niet verwijderd door precipitatie en neerslag in zuiveringsslib, maar komen ze in grotere mate in het oppervlaktewater terecht. Welke metaalcomplexen er precies voorkomen, hangt af van de lokale omstandigheden.

M.b.t. de stofeigenschappen en de waterkwaliteit kan het volgende worden gezegd:

EDTA is volgens OESO-methoden (Organisatie voor Economische Samenwerking en Ontwikkeling) niet gemakkelijk biologisch afbreekbaar [7]. Bij pH-waarden boven 8 is afbraak echter mogelijk. Volgens de voorwaarden van de Europese chemicaliënwetgeving kan EDTA daarom worden geclassificeerd als "enhanced biodegradable" [10, 11]. Omdat de pH in rwzi's doorgaans echter lager is dan 8,5 wordt EDTA daar slechts in beperkte mate verwijderd en geraakt het in het water. In een bodempassage worden EDTA en DTPA langzaam microbiologisch afgebroken [12]. In afvalwaterzuiveringsinstallaties bij afzonderlijke bedrijven, zoals bijvoorbeeld bij de zuivelindustrie, zijn hoge

verwijderingsrendementen te bereiken [13]. Dit is van belang bij het formuleren van denkbare emissiereducerende maatregelen.

Niet alleen de natuurlijke balans van de wateren in de midden- en benedenloop van de Rijn (en in een aantal zijrivieren) kan nadelige gevolgen ondervinden, ook de productie van drinkwater kan worden bemoeilijkt.

3. Analyse van de emissieroutes

Het merendeel van de complexvormers wordt geloosd door industrie en MKB, maar uit de gebruikte hoeveelheden kan worden afgeleid dat ook huishoudens heel wat emitteren. Relevante branches zijn naast de chemische industrie de papier- en foto-industrie, de drankenindustrie (bottelarijen en producenten), de textielindustrie, de zuivelindustrie en de galvanische industrie. Door het gebruik van complexvormers te vermijden, ze te vervangen door andere stoffen of decentraal te behandelen, zijn de emissies van complexvormers sinds het midden van de jaren negentig al duidelijk verminderd. Ook de digitalisering van de fotografie heeft bijgedragen tot een reductie van de gebruikte hoeveelheden complexvormers (in ieder geval EDTA).

Om echter beter inzicht te verkrijgen in de toepassingsgebieden en gebruikte hoeveelheden met het oog op de uitvoering van risicobeoordelingen en de realisatie van stofbalansen moet de informatie systematisch worden verzameld.

In het kader van onderzoek naar de lozing van complexvormers in Noordrijn-Westfalen in de periode 2007-2010 werd een verhouding tussen vrachten uit rwzi's en directe industriële lozingen berekend van 40 tot 60. DTPA is nagenoeg volledig afkomstig van industriële lozingen. In het "Ruhrgütebericht" 2009 (rapport over de kwaliteit van de Ruhr) werd voor de rwzi's van het "Ruhrverband" (bond van rwzi's langs de Ruhr) een specifieke EDTA-vracht (mediaan) berekend van 4,7 milligram per inwoner en dag (mg/i*d) [14].

De inwonergelateerde, specifieke EDTA-belasting in een rwzi in het stroomgebied van de Ruhr die lozingen behandelt uit de papierindustrie bedroeg 550 mg/i*d (inwonerequivalenten per dag) en was dus ongeveer een factor 100 hoger dan de mediaan van alle rwzi's uit de bovengenoemde bond [14]. Uit een onderzoek dat liep van februari 2005 tot mei 2007 bleek dat de dagvracht EDTA uit dit ene bedrijf vele keren groter was dan de emissie vanuit de rwzi's; voor de som van de onderzochte complexvormers (EDTA, DTPA) ging het zelfs om het tienvoud [15]. Dit voorbeeld toont aan dat de afzonderlijke emittenten uit industrie en MKB zeer relevant kunnen zijn en dat de lozing op rwzi's regionaal en lokaal sterk kan verschillen.

4. Mogelijke maatregelen

Om de emissies van complexvormers te minimaliseren (verminderen), kunnen er op verschillende niveaus emissiereducerende maatregelen worden genomen:

- maatregelen aan de bron;
- voorlichting van het brede publiek en het vakpubliek;
- behandeling van afvalwater in deelstromen;
- maatregelen in industriële awzi's;
- maatregelen in rwzi's;
- aanpassing van meetprogramma's.

Hieronder worden de potentiële maatregelen nader gepreciseerd.

Maatregelen aan de bron

- Vermindering van de verontreiniging van de wateren door:
 - ontwikkeling, test en gebruik van biologisch afbreekbare substituten die gemakkelijker kunnen worden verwijderd in waterzuiveringsinstallaties;
 - uitgebreidere beoordeling van de milieueffecten bij de toelating van complexvormers;

- optimalisatie van productieprocessen en voortzetting van reeds geoptimaliseerde processen; vooral optimalisatie van bedrijfsprocessen ter reductie van de gebruikte hoeveelheden (optimalisatie van de dosering);
- schoonmaakmiddelen en cosmetica die slecht afbreekbare of ecotoxische complexvormers bevatten, weren (door diegenen die de producten gebruiken; consumenten, handel);
- voorlichting: keuze van producten en correcte verwijdering.

Publieksvoorlichting

Het brede publiek en het vakpubliek (handelaren en zij die de producten gebruiken, bijv. bottelarijen en drankenfabrieken, schoonmaak- en afvalwaterbedrijven, huishoudens, landbouwbedrijven) moeten worden voorgelicht over de relevantie van de inhoudsstoffen voor het (drink)water en op de hoogte worden gebracht van mogelijke alternatieven. In de desbetreffende BBT-referentiedocumenten (**B**este **B**eschikbare **T**echnieken) voor de textiel-, papier-, dranken- en zuivelindustrie en de oppervlaktebehandeling zijn al passages opgenomen over complexvormers, hun reductie, biologische of chemische afbraak en verwijdering uit het afvalwater (omgekeerde osmose, precipitatie) [16, 17, 18, 19]. De inhoud van deze technische documenten en nadere informatie zou met behulp van geschikte instrumenten verder moeten worden verspreid. Alternatieven zijn bijv. de producten in kwestie zuinig of helemaal niet meer gebruiken, overstappen op milieuvriendelijkere alternatieve producten of milieuvriendelijke (bijv. fysische of biologische) schoonmaak-, bleek- of behandelmethoden. Voor de producten uit de papier-, foto- en textielindustrie zou er ook kunnen worden gedacht aan een speciale productidentificatie.

Decentrale maatregelen (behandeling van afvalwater in deelstromen)

Individuele bedrijven uit industrie en MKB kunnen een significante bijdrage leveren aan de vrachten complexvormers die via waterzuiveringsinstallaties op het oppervlaktewater worden geloosd. Om deze vrachten te minimaliseren, kunnen de volgende maatregelen worden overwogen:

- optimalisatie van bedrijfsprocessen ter voorkoming van het ontstaan van afvalwater of ter vermindering van de hoeveelheid afvalwater (bijv. recirculatie);
- geavanceerde zuiveringsmethoden ter verwijdering van moeilijk afbreekbare complexvormers (zoals EDTA en DTPA) en evt. andere milieurelevante stoffen uit het afvalwater; hiermee kan een meervoudig effect worden bereikt. Of en met welke methode afvalwater doeltreffend kan worden behandeld [17] is afhankelijk van de pH, de temperatuur, de concentraties van complexvormers, andere stoffen in het afvalwater en de BBT's.

Centrale maatregelen bij rwzi's

De toepassing van geavanceerde zuiveringsmethodes ter verwijdering van microverontreinigingen (ozon-oxidatie, gebruik van actieve kool) verhoogt het totale zuiveringsrendement van rwzi's. Door 191 geselecteerde rwzi's in het Rijnstroomgebied uit te breiden met de bovengenoemde geavanceerde zuiveringsmethodes zouden de emissies van bepaalde microverontreinigingen (bijv. humane geneesmiddelen) op de Rijn met minstens 30% kunnen worden gereduceerd.

Voor EDTA bedraagt het haalbare effect in de Rijn echter naar schatting hoogstens 10%; als actieve kool en ozon-oxidatie worden gecombineerd in het beste geval iets meer. Ook voor DTPA zou het effect beperkt blijven, omdat DTPA slechts voor een klein deel via gemeentelijk afvalwater wordt geloosd. Complexvormers worden door de toepassing van geavanceerde zuiveringsmethoden dus veel minder goed verwijderd dan veel andere microverontreinigingen.

In het licht hiervan kan een centrale behandeling om EDTA/DTPA te verwijderen uiteindelijk niet zinvol zijn.

Aanpassing van meetprogramma's en beoordelingssystemen

- voor de beoordeling van de effecten op aquatische ecosystemen (rekening houdend met mogelijke interacties met andere stoffen en soortenverschuivingen) en voor de bescherming van de drinkwatervoorraad zouden er bindende kwaliteitscriteria moeten worden afgeleid op een daarvoor geschikt institutioneel niveau;
- beperking van de lozingen van relevante directe en indirecte emittenten: vaststelling van richt- of grenswaarden voor complexvormers in afvalwater;
- bij drinkwaterrelevante stoffen in drinkwaterwingebieden: rekening houden met de eisen van de drinkwaterproductie in het kader van de monitoring van de wateren en het afvalwater en in het kader van de uitvaardiging van beschikkingen betreffende afvalwater.

5. Conclusie

Samenvatting van maatregelen die in aanmerking komen voor verdere uitwerking en toetsing op efficiëntie.

- **Maatregelen aan de bron** ter vermindering van de verontreiniging van de wateren door voorlichting over correcte toepassing en verwijdering; gebruik van milieuvriendelijkere bereidingen; vervanging door werkzame stoffen die beter zijn voor het milieu;
- **Voorlichting van het brede publiek en het vakpubliek** over de correcte inzet en verwijdering en over de milieurelevantie en de effecten op de drinkwaterproductie in het Rijnstroomgebied;
- **Decentrale maatregelen:**
Minimalisatie van de emissie van stoffen door organisatorische maatregelen; optimalisatie van processen die relevant zijn voor het afvalwater en toepassing van geavanceerde zuiveringsmethodes in deelstromen en het te lozen afvalwater van afzonderlijke industriële bedrijven. Deze maatregelen verdienen in de regel de voorkeur, omdat een groot deel van de vracht wordt geloosd door een beperkt aantal industriebedrijven en MKB's;
- **Centrale maatregelen:**
Om de verontreiniging van het (drink)water met complexvormers doeltreffend te verminderen, zijn centrale maatregelen in rwzi's weinig efficiënt, omdat ze slechts een beperkt effect hebben.
Daarom verdienen maatregelen aan de bron en decentrale maatregelen de voorkeur.

Bibliografie:

- [1]: Pagina over EDTA in de Duitse versie van Wikipedia
<http://de.wikipedia.org/wiki/Ethylendiamintetraessigs%C3%A4ure>
- [2]: Website van het 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): Vakgesprek over complexvormers.
<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/sseido/komplex-bildner.htm>
- [6]: Wirsing F., Sörensen M. (2003): Wasserwirtschaft Wassertechnik Vol. 11-12 2004, 54-55.
- [7]: EU Risk Assessment Reports "Edetic acid (EDTA)", volume 49, 2004 en "Tetrasodiummethylenediaminetetraacetate (Na4EDTA)", volume 51, 2004
- [8]: RIVM-report nr. 6017822028 uit 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, versie 1.1, hoofdstuk 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)