

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

0 - 44/73

NTA I VASKEMIDLER

Saksbehandler: Siv.ing. Kari Ormerod

Medarbeidere: Cand.real. Arne Henriksen

Cand.real. Torstein Dale

Rapporten avsluttet 30. mars 1973

FORORD

Miljøverndepartementet har i brev av 9. mars 1973 anmodet Norsk institutt for vannforskning (NIVA) om å utarbeide en rapport om det samlede materiale instituttet sitter inne med vedrørende NTA, samt gi en vurdering av de konsekvenser eksisterende bruk og eventuelt utvidet bruk av NTA i vaskemidler kan ha for norske vannforekomster og interesser knyttet til disse.

Rapporten er utarbeidet av sivilingeniør Kari Ormerod, bortsett fra kapittel 2.1, som er laget av cand.real. Arne Henriksen og cand.real. Torstein Dale.

Bilagene foreligger som eget hefte.

Brekke, 6. april 1973
Kjell Baalsrud (sign)
Instituttetsjef

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side:
FORORD	2
1. INNLEDNING	4
2. KJEMISK OG BIOLOGISK STABILITET AV KONDENSERTE FOSFATER, NITRILOTRIEDDIKSURE (NTA) OG NTA-METALL-KELATER	5
2.1 Hydrolyse av polyfosfater i biologiske renseanlegg og i naturlige vannmasser	5
2.2 Nedbrytbarheten av NTA	7
2.2.1 Nedbrytning av NTA i renseanlegg for kloakkvann	8
Aktivslamanlegg	8
Rislefiltre	8
Septiktanker	9
2.2.2 NTA i vann og vassdrag	9
2.2.3 Nedbrytning av NTA under anaerobe forhold	9
2.3 Nedbrytbarheten av NTA-kelater	10
2.4 Sammenlikning mellom NTA og kondenserte fosfaters nedbrytningshastigheter i naturlige vannmasser	12
3. KOMPLEKSDANNERE FRA VASKEMIDLER SOM LØSNINGSMIDDEL FOR TUNGMETALLER	14
3.1 Kondenserte fosfater som løsningsmiddel for tungmetaller	14
3.2 NTA som løsningsmiddel for tungmetaller	14
3.3 EDTA som løsningsmiddel for tungmetaller	15
4. BEREGNING AV SANNSYNLIG MENGDE NTA I RÅKLOAKKVANN OG RESIPIENTVANN VED FORSKJELLIGE MENGDER NTA I DET FERDIGE PRODUKT	15
5. GIFTVIRKNING AV NTA- OG NTA- OG NTA-METALL-KELATER	16
6. KONKLUSJONER	20
6.1 Konklusjon om kondenserte fosfater som "byggere" i klesvaskemidler	20
6.2 NTA som erstatning for kondenserte fosfater i vaskemidler	21
6.3 Andre "byggere" enn NTA som erstatning for kondenserte fosfater i vaskemidler	23
7. REFERANSER	25
Liste over gjennomgått litteratur	25
8. BILAG: En skjematisert fremstilling av gjennomgått litteratur, Eget hefte	

1. INNLEDNING

Den tilgjengelige litteratur pr. ultimo februar 1973 er gjennomgått og vurdert. Det er rettet henvendelser til Naturvårdsverket i Sverige, Vandkvalitetsinstituttet i Danmark og Environmental Protection Agency i USA. Gjennom disse henvendelser har vi fått assistanse til å bli kjent med de siste artikler og rapporter samtidig som vi har fått vite at det i den senere tid ikke er noe nytt i disse lands standpunkt til NTA. Dette er for øvrig nærmere behandlet i bilaget (eget hefte).

Av de aktuelle erstatninger for fosfater som "bygger" i klesvaskemidler, synes nitrilotrieddiksyre (NTA) vaskemessig sett å være det best egnete stoff. De fleste undersøkelser dreier seg derfor om dette, men vurderingen av forskningsresultatene har ført til forskjellige standpunkter i forskjellige land.

Denne rapport er derfor delt i to avdelinger, - først vår vurdering av den tilgjengelige litteratur, og deretter er de vesentligste av forskningsresultatene skjematisk slik at de lett kan sammenliknes. Det samme er gjort for de forskjellige lands standpunkter.

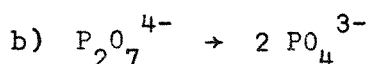
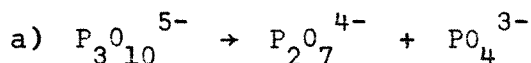
2. KJEMISK OG BIOLOGISK STABILITET AV KONDENSERTE FOSFATER, NTRILOTRIEDDIKSYRE (NTA), OG NTA-METALL-KELATER

2.1 Hydrolyse av polyfosfater (tripolyfosfat og pyrofosfat) i biologiske renseanlegg og i naturlige vannmasser

De kondenserte fosfater tilhører klassen av polysyrer og deres salter som hydrolyserer til den ukondenserte form i vandig løsning. Kjede- og ringfosfatene er imidlertid spesielle med hensyn til hydrolysehastigheten.

Tripolyfosfat (P_{30}^{5-}) gir ved hydrolyse pyrofosfat (P_{20}^{4-}) og ortofosfat (PO_3^{3-}). Pyrofosfat hydrolyserer til ortofosfat.

Hydrolysereaksjonene illustreres ved a) og b):



Det er gjennomgått flere artikler som beskriver undersøkelser med sikte på å klarlegge hastigheten av hydrolysereaksjonene. Det er sparsomt med eksakte data, men følgende kan anføres.

Hydrolysehastigheten er avhengig av: pH, temperatur, enzymer, kolloider, kompleksdannende kationer og ionestyrke. Noen av faktorene er nedenfor oppstilt etter avtakende effekt:

Faktor	Effekt
Temperatur	$10^5 - 10^6$ raskere fra 0 - 100 °C
pH	$10^3 - 10^4$ " " 14 - 0 °C
Enzymer	opptil $10^5 - 10^6$ raskere
Kolloider	" $10^4 - 10^5$ "
Komplekserende kationer	$10^2 - 10^3$ raskere

Det er antatt at P-O-P bindingen hydrolyserer med en dobling av hastigheten pr. 5 °C økning i temperaturen.

Følgende momenter angående de kondenserte fosfaters hydrolyseringshastighet i naturlig ferskvann er fremkommet ved gjennomgåelsen av artiklene:

1. I naturlig ferskvann er det den enzymkatalyserte hydrolysen som er avgjørende for hydrolysehastigheten.

Flere undersøkelser viser at enzymkatalysert hydrolyse av polyfosfater kan være ekstremt hurtig ved spesielle betingelser.

2-valente kationer (særlig Mg og Ca) kan øke hydrolysehastigheten betydelig. Ved fravær av slike kationer gir fosfatene ingen hydrolyse. Høy temperatur og ekstreme pH-verdier deaktiverer fosfatasehydrolysen.

2. Ved undersøkelser i naturlig vann (Shannon 1966) (Lake Mendota og Black Earth nær Madison) er hydrolysehastigheten av pyrofosfat funnet å variere fra 0,08 til 0,47 mg P/l pr. 500 t ved 4 °C og fra 0,23 til 0,47 mg P/l pr. 500 t ved 20 °C.

For tripolyfosfat varierer hydrolysehastigheten ved 4 °C fra 0,07 til 0,22 mg P/l pr. 500 t og ved 20 °C fra 0,34 til 0,5 mg P/l pr. 500 t.

3. I andre resipienter kan hydrolysen av polyfosfater skje mye hurtigere. Dette illustreres ved at det i en undersøkelse av vann fra Themsens ikke ble funnet spor av polyfosfater (10th Progress Report - 1969).

Total fosfor-innholdet var ca. 2 mg/l.

4. Hydrolysehastigheten av polyfosfater i kommunalt avløpsvann er omtalt i en publikasjon fra Statens Naturvårdsverk (V 3 1968).

I et modellanlegg av aktivslamprosessen er hydrolysehastigheten for noen polyfosfater undersøkt ved romtemperatur. Disse resultatene har vist at 89, 70 og 59% av henholdsvis natriumpyrofosfat, natriumtripolyfosfat og natriumhexametafosfat er hydrolysert av ekstracellulære enzymer eller opptatt av cellene.

Det er her vist til at ca. 95% av natriumtripolyfosfatinnholdet i ubehandlet avløpsvann i løpet av 12 t ved 20 °C hydrolyserer til

ortofosfat. Reaksjonshastigheten er sterkt temperaturavhengig. Det er anført at ved 5 timers oppholdstid i avløpsnettet vil om sommeren ca. 50% av polyfosfatinnholdet være hydrolysert før avløpsvannet når renseanlegget. Tilsvarende reduksjon vinterstid er 25% av opprinnelig innhold (ca. 4 mg P/l).

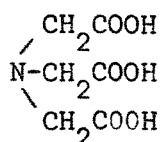
I et modellanlegg av aktivslamprosessen er hydrolysehastigheten for noen polyfosfater undersøkt ved romtemperatur. Disse resultatene har vist at 89, 70 og 59% av henholdsvis natriumpyrofosfat, natriumtripolyfosfat og natriumhexametafosfat er hydrolysert av ekstracellulære enzymer eller opptatt av cellene.

Det er et komplisert samspill av mange faktorer som avgjør nedbryttingshastigheten av polyfosfater. De refererte tall gjelder derfor bare for de vanntyper som er undersøkt.

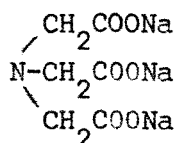
Et moment som kan være verdt å peke på, er at mindre konsentrasjoner av Fe- og Al-ioner danner løselige komplekser med polyfosfater, mens de samme ioner i overskudd danner meget tungt-løselige metallpolyfosfater. Ved overskudd av metallkoagulant er det antydnet at fosfor fjernes mer effektivt ved felling dersom det foreligger som polyfosfat enn som ortofosfat.

2.2 Nedbrytbarheten av NTA

Formel:



Nitrilotrieddiksyre



Trinatrium nitrilotriacetat

På engelsk heter syren og saltet henholdsvis nitrilotriacetic acid og nitrilotriacetate, i begge tilfeller forkortet til NTA.

2.2.1 Nedbrytning av NTA i renseanlegg for kloakkvann

Aktivslamanlegg

All tilgjengelig litteratur synes å enes om at NTA er nedbrytbar i slike anlegg, dog med visse reservasjoner:

a. Akklimatiseringsperiode.

Aktivslammet må først gjennomgå en akklimatiseringsperiode, der det anrikes med hensyn til bakterier som er i stand til å nedbryte NTA.

b. Temperaturavhengighet.

Nedbrytningen går raskt og fullstendig ved temperatur på 25 - 20 °C, ved 10 °C er nedbrytningen ikke lenger fullstendig, og ved 5 °C passerer hovedmengden av NTA anlegget uten å være nedbrutt. (Forskjellige rapporter angir fra 25% til 0% nedbrytning ved denne temperatur.)

c. NTA som næringsstoff for bakterier.

Det er vist at NTA kan benyttes både som C- og N-kilde av bakterier under aerobe forhold (Forsberg, Lindqvist 1967). NTA-molekylet vil da bli splittet slik at dets keleringsevne vil gå tapt, og det vil da også bli fullstendig nedbrutt til H₂O, CO₂, NO₃ og nye bakterier.

d. Effekt av NTA-konsentrasjon i råkloakkvannet

Ved optimale temperaturforhold er NTA lett nedbrytbar i konsentrasjoner på opp til 15 mg NTA pr. liter råkloakkvann. Dette skulle, ifølge Thom (1971) tilsvare en 70% erstatning av polyfosfater med NTA.

Rislefiltre (percolating filters)

Nedbrytning av NTA i biologiske rislefiltre er undersøkt i Sverige (Bouveng, Solyom, Werner, 1970).

Hele anlegget bestod av forsedimentering, rislefilter, sekundær sedimentering og oksydasjonsdam. NTA-innholdet i vannet etter forsedimenteringen var 1-7 mg/l.

Om sommeren og tidlig på høsten (maks. temperatur) var nedbrytningsgraden 80-90%. Den avtok i perioder med overbelastning og i snøsmeltingsperioden, og den var gjennomgående dårlig i perioder med meget lav temperatur.

Septiktanker

Det er nevnt i rapporten fra Procter & Gamble at nedbrytningen i septiktanker er svært dårlig, men at NTA degraderes i grunnen der vannet infiltreres fra septiktanken.

2.2.2 NTA i vann og vassdrag

NTA er et naturfremmed stoff. Når det introduseres i en resipient, vil dets nedbrytning være avhengig av vannets innhold av bakterier med evnen til å utføre denne nedbrytningen. Undersøkelser angående dette har vært utført i Sverige (Forsberg og Lindqvist, 1967). De viser at det i vann som er belastet med boligkloakk, finnes relativt mange slike bakterier, mens det i relativt upåvirkede vannmasser finnes svært få bakterier med denne evnen.

De viste også at de bakteriene som i de svenske vassdrag var ansvarlige for nedbrytningen, vokste best ved 25 °C (temperaturoptimum). Veksten på NTA ved 2 °C gikk imidlertid meget langsomt. "Tilvenningstiden" for bakteriene til NTA var også av denne grunn meget lang ved lave temperaturer, fordi det da tok lang tid for bakteriene å komme opp i et tilstrekkelig antall. Under optimale næringsforhold kunne disse bakteriene konsumere følgende mengde NTA pr. liter og døgn:

<u>Temperatur</u>	<u>mg NTA/l døgn</u>
5 °C	1
10 °C	3
15 °C	6

2.2.3 Nedbrytning av NTA under anaerobe forhold

I vann og vassdrag kan det oppstå anaerobe forhold i forbindelse med nedbrytning av store mengder organisk stoff. Enfors og Molin (1971) har isolert bakterier som var i stand til å nedbryte NTA under anaerobe forhold, dersom de fikk tilført NO_3^- som elektron akseptor. Bakteriene ble isolert fra vann som i lengre tid hadde vært tilført kloakkvann som inneholdt NTA fra vaskemidler. Nitrat vil imidlertid være elektron akseptor for en mengde forskjellige bakterier når oksygenet forsvinner, slik at det raskt blir oppbrukt. Under strikte anaerobe betingelser må derfor NTA betegnes som biokjemisk stabilt.

2.3 Nedbrytbarheten av NTA-kelater

De fleste av de foran nevnte undersøkelsene er blitt utført med Na-saltet av NTA, med Ca-saltet, eller NTA som syre.

NTA danner kompleksforbindelser, kelater, med jordalkali- og tungmetaller, og disse kelatene er løselige i vann. Dette er en av grunnene til at det er så godt egnet som "bygger" i vaskemidler.

Nedbrytbarheten av flere slike kelater har vært undersøkt av mange forskningsgrupper, og resultatene har til dels vært motstridende. En av grunnene til dette har vært vanskeligheter med analysemetodikken. Det synes å være enighet om nedbrytbarhetsgraden av forskjellige kelater. Graden av nedbrytbarhet kan illustreres ved hjelp av følgende tabell, tatt fra en kanadisk publikasjon (Chau and Shiomi, 1972).

Tabell 1. Degradering av noen NTA-metall komplekser i
laboratorieforsøk med innsjøvann (Lake Ontario),
pH = 8,2.

NTA-M kompleks	Tilsatt metallsalt	Nedbrytningstid i døgn
Al	$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	6
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	6
Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	10
Zn	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	16
Mg	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	13
Ca	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	13
Fe	$\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	17
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	25
Cd	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	60
Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	over 108 (ikke nedbrutt)
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	over 149 (" ")
Hg	HgCl_2	over 108 (" ")

Chau and Shiomi; Wat. Air, Soil Poll. 1 no. 2, 1972.

De samme forfattere rapporterer at Ni-NTA ble fullstendig nedbrutt ved forsøk utført i selve innsjøen, med lavere konsentrasjon av Ni, i løpet av 2-3 uker.

En publikasjon av Huber og Popp (1972) fra Vest-Tyskland, gir en indikasjon på årsaken til dette. De beskriver forsøk på å bestemme stabiliteten av Cd-NTA komplekset ved nærvær av Ca-ioner, og kom frem til at "atomforholdet" mellom Ca : Cd måtte være 710 : 1 dersom deres evner til å danne NTA-kelat skulle være like store (vanlig kjemisk likevekt). Disse forsøk ble utført i en kaliumnitrat-løsning med pH = 7. Tydes "atomforholdet" som forholdet mellom antall atomer, eller mol, fås det tilsvarende vektforhold:

$$\frac{\text{Ca}}{\text{Cd}} = \frac{710 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = \frac{410 \cdot 40 \text{ mg}}{112 \text{ mg}} = \frac{280 \text{ mg}}{1 \text{ mg}}$$

Forfatterne sier så at dersom mengdeforholdet Ca : Cd i vannmassene er større enn dette, vil Cd-kelatet gå over til Ca-kelat som er fullstendig nedbrytbart. Etter hvert som Ca-NTA blir nedbrutt, vil Ca-ioner igjen bli frigjort til å reagere med det resterende Cd-NTA. Cd-komplekset vil derfor etter deres mening sjelden ha varige eksistensmuligheter ute i naturen.

De utførte også nedbrytbarhetsforsøk med Cd-NTA i aktivslamanlegg i laboratorieskala. Cd-NTA-komplekset ble ikke nedbrutt i anlegget, mens NTA alene ble 100% nedbrutt. Ved tilsats av CaCl₂ til "råkloakkvannet" ble Cd-NTA fullstendig nedbrutt, etter en tids adaptasjon av slammet til de relativt høye Cd-konsentrasjoner. Under disse betingelser var atomforholdet Ca : Cd lik 325 : 1, og det betyr at ca. 1/3 av Cd-NTA-komplekset umiddelbart ble omdannet til Ca-NTA. Ved nedbrytningen av Ca-NTA ble Ca-ionene frigjort til på nytt å erstatte kadmium i kelatet, slik at dette forholdet mellom Ca : Cd så ut til å være tilstrekkelig for fullstendig nedbrytning av Cd-NTA under de benyttede forsøksbetingelser.

De andre tungt nedbrytbare tungmetall-kelater vil også være gjenstand for samme utbytting med jordalkaliemetaller i naturlige vannmasser, men de tilsvarende likevekter som de funne for Ca : Cd er ikke undersøkt.

Bestandigheten av de tungt nedbrytbare kelater vil derfor avhenge av de naturlige vannmassers innhold av jordalkalie- og andre metaller som danner lett nedbrytbare kelater med NTA.

2.4 Sammenlikning mellom NTA og kondenserte fosfaters nedbrytningshastigheter i naturlige vannmasser

Data samlet fra angitt litteratur er omregnet til samme form og presentert i tabellform:

Tabell 2. Sammenlikning mellom NTA og kondenserte fosfater i naturlige vannmasser.

Temperatur °C	Halveringstid		Døgn
	STP	TSPP	NTA
2			135
5	240	220-310	
12			60
20	55	120-180	
35	18	45-75	
	Degraderingshastighet		
	STP mg P/l døgn	TSPP mg P/l døgn	NTA mg NTA ^x /døgn
4	$(0,33-1,05) \cdot 10^{-2}$		
5	$1,25 \cdot 10^{-2}$		1
10			3
15			6
20	$6 \cdot 10^{-2}$	$(1,8-2,8) \cdot 10^{-2}$	
20	$(1,6-2,4) \cdot 10^{-2}$	$(1,1-2,2) \cdot 10^{-2}$	
35		$(4,4-7,3) \cdot 10^{-2}$	

^xNTA ble nedbrutt ved forskjellig temperatur under optimale næringsbetingelser.

Tabell 3. Sammenlikning mellom NTA-kelater, NTA og kondenserte fosfater.

Temperatur, ca. 20 °C.

Startkons.	Stoff	mg NTA nedbrutt pr. l pr. døgn
av NTA		
0,5 g/l	NTA ^x	6 (ved 15 °C)
2 mg/l	Al - NTA	$3,3 \cdot 10^{-1}$
" "	Cr - NTA	$3,3 \cdot 10^{-1}$
" "	Mn - NTA	$2,0 \cdot 10^{-1}$
" "	Zn - NTA	$1,25 \cdot 10^{-1}$
" "	Mg - NTA	$1,54 \cdot 10^{-1}$
" "	Ca - NTA	$1,54 \cdot 10^{-1}$
" "	Fe - NTA	$1,18 \cdot 10^{-1}$
" "	Pb - NTA	$0,8 \cdot 10^{-1}$
" "	Ni - NTA	$< 0,19 \cdot 10^{-1}$
" "	Hg - NTA	$< 0,19 \cdot 10^{-1}$
" "	Cu - NTA	$< 0,13 \cdot 10^{-1}$
" "	Cd - NTA	$0,33 \cdot 10^{-1}$
av fosfor		
20 mg/l P	STP	$(0,16-6,0) \cdot 10^{-1}$
20 mg/l P	TSPP	$(0,11-0,08) \cdot 10^{-1}$

De fleste data er fra forsøk utført med elvevann.

^xNTA ble imidlertid testet under optimale næringsbetingelser for de aktive bakterier.

Når degraderingshastighetene sammenliknes for de kondenserte fosfater og NTA samt NTA-kelater, synes NTA å være det lettest nedbrytbare stoff. Restkonsentrasjoner av kondensert fosfat i enkelte sterkt belastede vassdrag har imidlertid vist seg å være så lave at hydrolysehastigheten må ha vært adskillig høyere enn den her rapporterte. I en undersøkelse av vann fra Themsen ble det ikke funnet spor av polyfosfater ved et total fosforinnhold på 2 mg/l.

Data viser imidlertid at muligheten for tilstedeværelse av de kompleksdannende polyfosfatene er til stede i høyere grad enn for NTA i de frie vannmasser. Fosfatene kan imidlertid fjernes effektivt ved kjemiske kloakkrensaneanlegg, slik at utslipp av store mengder fosfat kan forhindres ved bygging av slike. NTA lar seg ikke så lett kontrollere, da de biologiske rensaneanlegg ikke fjerner dette effektivt ved lav temperatur.

3. KOMPLEKSDANNERE FRA VASKEMIDLER SOM LØSNINGSMIDDEL FOR TUNGMETALLER

3.1 Kondenserte fosfater som løsningsmiddel for tungmetaller

På den tid som har stått til rådighet, har det ikke vært mulig å få beregnet de teoretiske stabilitetskonstanter for komplekser som kan dannes mellom polyfosfater fra vaskemidler og jordalkalie- og tungmetaller fra resipienten. Stabilitetskonstanter for metallkomplekser med diverse forfatforbindelser er imidlertid å finne i følgende litteratur:

STABILITY CONSTANTS of Metal-ion Complexes, with solubility Products of Inorganic Substances. Part II: INORGANIC LIGANDS

Compiled from the literature up to the middle of 1957.

Compiled by J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, and L.G. Sillen.

LONDON: The chemical Society, Burlington House, W.1.

3.2 NTA som løsningsmiddel for tungmetaller

Forskjellig litteratur angir at ved nærvær av NTA i kloakkvann vil eventuelle tungmetaller kunne passere kloakkrensaneanlegg uten konsentrasjonsreduksjon, fordi de danner løselige, tungt nedbrytbare kelater med NTA. Dette er vist å være tilfelle også i praksis.

En slik forflytning av tungmetaller vil også kunne finne sted dersom

naturlige vannmasser (Huber und Popp, 1972). Ved kontinuerlig NTA-påvirkning kan imidlertid metallene forflyttes i vassdraget og føre til ulemper på steder der man ikke ville forvente å finne dem.

3.3 EDTA som løsningsmiddel for tungmetaller

EDTA benyttes i dag i konsentrasjoner på 0,1 - 1% i vaskemidler som stabilisator for perborater.

Svenske undersøkelser (OECD 1972) tyder på at transporten av tungmetaller gjennom kloakkrensaneanlegg for en stor del skyldes kompleksdannelse med EDTA. Disse kelatene er langt mer biologisk stabile enn NTA-kelatene. OECD-rapporten antyder at kanskje EDTA med fordel kunne erstattes med NTA til dette formål.

4. BEREGNING AV SANNSYNLIG MENGDE NTA I RÅKLOAKKVANN OG RESIPIENTVANN VED FORSKJELLIGE MENGDER NTA I DET FERDIGE PRODUKT

Den svenske rapport fra E. Arrhenius har tatt med en vurdering av forskjellige, utførte beregninger av dette. Denne vurdering er av stor viktighet for bedømmelsen av eventuelle skadevirkninger av NTA i miljøet, og den refereres derfor her i sin helhet:

Sitat:

"Utrækningen av NTA-halt i råvattnet av de ulike auktoriteterna leder till något olika siffror. Enligt Owen Carter erhålles med 25-procentiga NTA-tvättmedel 35 ppm i hushållsavlopp, vilket han beräknar skall kunna ge 3.5 ppm i dricksvatten under "värsta" förutsättningar, d.v.s. kontamination av dricksvattnet med 10% avloppsvatten, som i vissa fall förekommer i USA. William Krumrei räknar fram 5 ppm i råvatten med 10-procentiga NTA formuleringar. Med 40 - 50-procentiga formuleringar (i dagens läge ännu ei realistiska) når han 20 - 25 ppm. Dessa siffror som gälla förhållanden i USA och givetvis bör utvärderas för svenska förhållanden är baserade på äldre "typiska" utspädningssiffror från produkt till municipalt avloppsutflöde om ca 1/20.000. I individuella hushållsavlopp beräknas halten vara 15 ppm med 10-procentiga detergenter och upp till 75 ppm med 50-procentiga. Enligt uttalanden från FWQA vid NTA-mötet 24 april 1970 (3.2.2) skulle komplett ersättning av fosfat med

NTA i formuleringarna ge ca 20 ppm i municipalt råvatten. Vid alla dessa beräkninger har ei hänsyn tagits till förändrad NTA koncentration orsakad av tillfälligt sänkt vattenförbrukning på grund av vattenransonering, industrisemester, dygnsvariationer etc. Med hänsyn till de störningar av NTA nedbrytning (nedbrytning minskad från 90 till 75%) som erhållits i Monsanto's försök redan vid en höjning av råvattenshalten från 8 till 16 ppm är det väsentligt att få en garanti för att dessa variationer ej stör reningsverkens effektivitet. På längre sikt än mer vägande i denna fråga är det faktum, att minskade vattenreserver, höjda vattenkonsumationsavgifter och teknisk utveckling tenderar att leda till avsevärt förhöjda NTA-halter som följd. Liknande problem bör redan nu möta de små villareningsverk, som utvecklas för att lösa glesbebyggelsens avloppsproblem. De försök som utföres på NTA:s toxiska effekter på biologiska funktioner i reningsverk är därför av central betydelse vid evalueringen av NTA:s långsiktiga effekter, särskilt med hänsyn till att alla evalueringar av effekter må miljön och folkehälsan blir beroende av dessa effekter." Sitat slutt.

5. GIFTVIRKNING AV NTA- OG NTA-METALL-KELATER

I Procter & Gambles undersøkelser var det vesentlig benyttet NTA, og bare i mindre utstrekning NTA-kelater. Noen undersøkelser var gjort med Fe- og Zn-NTA. Konklusjonen var at ingen helserisiko for mennesker og dyr ville oppstå med opp til 25% NTA i det ferdige produkt. I desember 1970 ble data som var samlet av "National Institute of Environmental Health Sciences", angående giftighet av Cd-NTA og methyl-Hg-NTA, presentert for vaskemiddelprodusentene. Det var vist at disse kelater førte til fosterskader hos mus og rotter. Etter dette ble NTA trukket tilbake fra vaskemiddelmarkedet i USA inntil mer fyldestgjørende undersøkelser var blitt utført. Det har ikke vært mulig å få tak i original-litteraturen for disse undersøkelserne. Risikoen for skader hos mennesker og dyr ved at drikkevannet inneholder disse kelatene må imidlertid ha vært bedømt å være realistisk; ellers ville ikke vaskemiddelindustrien etter så mange års forskning ha trukket NTA tilbake fra markedet. Disse undersøkelserne nevnes ikke direkte hverken i den kanadiske eller den svenske begrunnelse for å tillate bruk av NTA som erstatning for

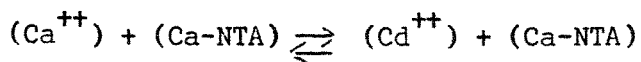
fosfater i vaskemidler. Det vites derfor ikke om disse opplysninger er tatt med i vurderingene fra disse land. Det vites imidlertid med sikkerhet at svenskene kjente til disse data, da dosent H.O. Bouveng ved Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning holdt foredrag om dette i Norsk Forening for Vassdragspleie og Vannhygiene den 4.2.1971. (Dosent Bouveng var medlem av en av de svenske forskningsgrupper som har studert nedbrytbarheten av NTA.)

Det kanadiske standpunkt bygger på den antakelse at det ikke vil oppstå så høye NTA-konsentrasjoner i de frie vannmasser at f.eks. dannelsen av Cd-NTA eller metyl-Hg-NTA vil oppstå på steder der utslipp fra metallindustri gjør dette potensielt mulig. Om det skulle oppstå, regner de det som lite sannsynlig at det vil kunne føres med til eventuelle drikkevannsinntak, som vanligvis ikke legges i nærheten av utslipp fra metallindustri.

Det er imidlertid ingen som direkte har nevnt at NTA-innhold i drikkevann kan føre til dannelsen av f.eks. Cd-NTA i røropplegget i de enkelte husstander. Det har i den senere tid vært rapportert høyt innhold av bly og kadmium i ledningsvann, bl.a. fra biologibygget til Oslo Universitet. (SIFF 29.8.1972.) Giftigheten av dette ville ha økt dersom vannet hadde inneholdt NTA.

Huber og Popp angir en kurve for fordeling av Ca og Cd i NTA-kelat ved forskjellige konsentrasjonsforhold Ca : Cd. Denne kurve skal her angis som tabell:

Likevekten kan skrives slik:



Tabell nr. 4. Forholdstallet $\frac{Cd^{++}}{Cd-NTA}$ ved tilstedeværelse av forskjellige mengder Ca-salter.

$\frac{Sum (Ca)}{Sum (Cd)}$	$\frac{(Cd^{++})}{(Cd-NTA)}$
100	0,23
200	0,35
300	0,48
400	0,61
500	0,73
600	0,86
700	0,99
710	1,00
800	1,11
1190	1,61

Hvis NTA kommer i kontakt med Cd som Ca-NTA, vil Ca byttes ut med Cd til det gitte forhold $\frac{(Cd^{++})}{(Cd-NTA)}$ er nådd. Dersom Cd-NTA kommer i kontakt med

Ca^{++} -ioner, vil Ca^{++} gå inn i kelatet og frigjøre Cd^{++} -ioner til det samme, nevnte forhold er oppnådd. Når like mye NTA er bundet til Ca som til Cd (forholdstall = 1), er molforholdet mellom Ca : Cd 710 : 1. Etterfølgende tabell gir en oversikt over hvilke Cd-konsentrasjoner som skal til ved forskjellige hårdhetsgrader for at (mol-)fordelingen skal være 1 : 1 mellom Ca-NTA : Ca-NTA.

Tabell nr. 5.

Hårdhet mg/l Cao	Ca mg/l	Cd mg/l
5	3,5	0,014
10	7	0,029
20	14	0,058
40	28	0,115
100	71	0,290

I den nevnte rapport fra SIFF ble det påvist 60-80 µg/l Cd i det første vannvolum som ble tappet fra servantbatterier i bolighus i Askim.

Vannprøver fra laboratoriebatterier innsendt av Oslo Helseråd viste et variasjonsområde på 40-2600 µd/l Cd.

Øvre grense for Cd-innhold i drikkevann ifølge Verdens Helseorganisasjon er 10 µg/l Cd.

En hårdhetsgrad på 6 mg/l CaO, der all hårdhet regnes som Ca, vil gi følgende forhold Ca : Cd for en Cd-konsentrasjon på 10 µg/l:

$$\frac{4,3 \text{ mg Ca}}{10 \text{ µg Cd}} = \frac{1,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ca}}{9 \cdot 10^{-8} \text{ mol Cd}} = \frac{1190}{1}$$

Ved dette forhold fås:

$$\frac{(\text{Cd}^{++})}{(\text{Cd-NTA})} = 1,61 \quad \text{og Cd-NTA utregnes da til å bli } \underline{3,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.}}$$

Bare 39% av Cd⁺⁺-innholdet vil da gå over i Cd-NTA dersom tilstrekkelige mengder NTA er til stede. Ved et Cd-innhold i konsentrasjonsområdet 40-2600 µg/l Cd fås forholdene:

$$\frac{(\Sigma\text{Ca})}{(\Sigma\text{Cd})} = \frac{300}{1} - \frac{4,6}{1}$$

Dette gir da følgende forholdstall for $\frac{(\text{Cd}^{++})}{(\text{Cd-NTA})}$: 0,48 - 0,106.

Ved 40 µg/l Cd vil 100/148 = 67,5% av Cd-innholdet være bundet som Cd-NTA: ved 2600 µg/l Cd vil 90% være bundet som Cd-NTA, hvis tilstrekkelige mengder NTA er til stede. De refererte kanadiske undersøkelser viste at NTA-innholdet i eksponert overflatevann sjelden overskred 0,05 mg/l, den høyeste funne verdi var på 0,16 mg/l NTA.

Et NTA innhold på 0,05 mg/l tilsvarer $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol/l
10 µg Cd tilsvarer $0,9 \cdot 10^{-7}$ mol
40 µg Cd " $3,6 \cdot 10^{-7}$ mol
2600 µg Cd " $234 \cdot 10^{-7}$ mol.

En hårdhetsgrad på 6 mg/l CaO vil sammen med de gitte Cd-innhold gi den foran nevnte prosentvise fordeling av NTA i Ca- og Cd-kelat. Ved 10 µg/l Cd vil altså 39% av dette kunne være bundet som Cd-NTA; dvs. $0,35 \cdot 10^{-7}$ mol. Det er til stede tilstrekkelig NTA for dannelse av denne mengde Cd-NTA. Dette vil utgjøre 0,007 mg NTA som Cd-kelat.

Ved 40 µg/l Cd vil 67,5% kunne danne NTA-kelat; det er $2,4 \cdot 10^{-7}$ mol Cd. Det betyr at det meste av NTA-innholdet i vannet vil gå over i Cd-kelat, 0,05 mg/l NTA som Cd-kelat. Det samme vil være tilfelle for den høyere Cd-konsentrasjon; denne vil ved tilstrekkelig NTA kunne binde inntil 4 mg/l NTA som Cd-kelat.

De konsentrasjoner som virkelig oppstår i et ledningsnett vil jo avhenge av hvilke øvrige tungmetaller som også løses ut. Disse beregninger vil imidlertid kunne gi oss opplysninger om i hvilke konsentrasjonsområder vi må søke etter mulige giftvirkninger av kelatene.

6. KONKLUSJONER

6.1 Konklusjon om kondenserte fosfater som "byggere" i klesvaskemidler

Alle de vanlig benyttede kondenserte fosfater hydrolyserer til ortofosfat i frie vannmasser, men hydrolysehastigheten er avhengig av det kjemiske og biologiske miljø i vannmassene. De eksperimentelle data som foreligger, tyder på at de kondenserte fosfater er mer stabile under disse forhold enn NTA, det vil si, nedbrytningen av NTA til NO_3 , H_2O og CO_2 går raskere enn hydrolysen av de kondenserte fosfater til ortofosfat. Mengden av mikroorganismer som produserer enzymer med katalyserende effekt på hydrolysen av de kondenserte fosfater, kan imidlertid være av avgjørende betydning for hydrolysehastigheten ute i naturen. De uønskede tilstander i vassdragene oppstår først når ortofosfat opptas av fotosyntetiserende mikroorganismer, og det som resultat oppstår storproduksjon av alger og høyere planter.

De kondenserte fosfater kan også danne kelater med tungmetaller, og derfor også teoretisk medvirke til forflytning av tungmetall-ioner i sedimenter, eller i kombinasjonen avløp fra metallindustri og boliger.

Stabiliteten av slike kelater er i denne forbindelse hittil ikke rapportert undersøkt. Risikoen for at små mengder kondenserte fosfater skal kunne danne giftige kelater i drikkevannsledninger og kraner er, så vidt vites, ikke undersøkt. En eventuell giftighet av slike kelater overfor akvatiske planter og dyr synes heller ikke å være undersøkt. Det er imidlertid ikke oppstått noen situasjon der det har vært nærliggende å tenke på et slikt årsaksforhold, i noen av de land der kondenserte fosfater har vært i bruk som "byggere" i vaskemidler i mange år.

Utslipp av kondenserte fosfater og ortofosfat fra boligkloakkvann kan reduseres betraktelig ved hjelp av kjemiske renseanlegg.

6.2 Konklusjon om NTA som erstatning for kondenserte fosfater i vaskemidler

Selv om NTA må betegnes som biologisk nedbrytbar, går nedbrytningen så sakte ved lav temperatur at man i vinterperioden ikke kan forhindre at større mengder NTA passerer ut i avløpsvannet fra biologiske kloakkrenseanlegg.

I resipienten vil NTA reagere med de tilstedeværende jordalkalie- og tungmetall-ioner under dannelse av kelater. Jordalkaliekelatene er lett nedbrytbare, mens flere av tungmetallkelatene er biokjemisk meget stabile. Nå vil som oftest jordalkaliemetallene være i overskudd, og den kjemiske likevekt mellom disse og tungmetallene i forhold til NTA vil være avgjørende for hvilke kelater som dannes. Etter hvert som jordalkaliekelatene nedbrytes, og metall-ionene dermed frigjøres, vil den kjemiske likevekt føre til at noen av de biologisk stabile tungmetallkelatene bytter ut sine metall-ioner med jordalkaliemetall-ioner, slik at de blir nedbrytbare. Etter en tid vil derfor også de biologisk stabile NTA-kelatene forsvinne fra vannmassene, og bare metall-ionene blir tilbake. Den kjemiske likevekt i miljøet vil også være avgjørende for i hvilken grad NTA i vannmassene vil kunne løse ut metall-ioner fra sedimentene. Det er derfor ikke mulig å si noe generelt om dette.

I strømmende vann vil et konstant NTA-innhold i vannet kunne føre til at sedimenterte tungmetaller blir utløst og forflyttet til nedenforliggende deler av vassdraget. Virkningen av dette vil derfor avhenge av hvilke metall-ioner som forflyttes.

I Canada benyttes NTA som erstatning for fosfater, og mens det ennå var lov å benytte opptil 20% fosfater (som $P_{25}O_5$) i vaskemidlene, ble det gjort en undersøkelse som gav tall for konsentrasjonen av NTA i eksponerte vannmasser. Resultatene var for overflatevann fra mindre enn 0,01 til 0,16 mg/l NTA, med bare 13 av flere hundre prøver med NTA-innhold over 0,05 mg/l. Brønnvann viste som oftest mindre enn 0,08 mg/l NTA; ved ett tilfelle med lekkasje til brønn fra septiktank ble det funnet 0,29 mg/l NTA.

Det er hittil ikke funnet at disse NTA-konsentrasjoner gir stimulerende eller skadelig virkning på akvatiske planter og dyr. Eventuelle virkninger av tungmetall-NTA-kelatene er ikke tilstrekkelig klarlagt, men ut fra de tilgjengelige data forventes ikke noen tungmetall-NTA-kelater å oppstå ute i naturen i store nok mengder til at skadevirkning er sannsynlig. Ved direkte utslipp av urensset boligkloakkvann og avløpsvann fra metallindustri til samme resipient kan risiko for dannelse av større mengder tungmetall-NTA-kelater oppstå.

I Canada tillot man på dette grunnlag NTA benyttet som erstatning for fosfat selv etter at fosfat-innholdet fra 1.1.1973 ble satt ned til 5% (som $P_{25}O_5$). De skal imidlertid overvåke NTA-konsentrasjonen i alle berørte vannmasser og sette inn restriksjoner eller andre tiltak, dersom NTA-innholdet stiger til høyere verdier enn ventet.

NTA i boligkloakkvann kan altså ikke sies å være fullt ut kontrollerbart, selv ikke om alt kloakkvann skulle passere biologiske renseanlegg.

I Norge er det svært få biologiske renseanlegg for kloakkvann, og vinterperiodene med lav temperatur er lange. Den boligkloakk som ikke passerer renseanlegg, passerer septiktanker som ikke bidrar til noen reduksjon av NTA-innholdet. Det som ikke infiltreres i grunnen, går direkte til vann og vassdrag som store deler av året har temperaturer under 10 °C.

Det synes derfor rimelig å anta at en tilsetning av NTA til vaskemidlene kan føre til en viss opphopning av NTA i resipientvannet, spesielt i vinterhalvåret. Risikomomenter forbundet med dette er vesentlig knyttet til forflytning av tungmetaller der større mengder av disse foreligger i sedimentene, og en mulig helserisiko ved dannelselse av giftige tungmetall-NTA-kelater i ledninger og armatur for drikkevann.

Det må anses som sannsynlig at eksponerte vassdrag i Norge vil komme til å inneholde NTA-konsentrasjoner i området 1-100 µg/l dersom fosfatene i vaskemidlene blir helt erstattet med NTA. Basert på de kanadiske undersøkelsene kan forventet NTA-innhold i brønnvann anslås til området 1-500 µg/l. Det er derfor en potensiell mulighet for at NTA-holdig vann kan bli brukt til drikkevannsformål, og muligheten for dannelselse av tungmetall-NTA-kelater i ledninger og kraner er derfor til stede. Den nedre grense for tillatt mengde av f.eks. det giftige Cd-NTA-kelatet er så vidt vites ikke fastslått.

Skal NTA tillates brukt som erstatning for kondenserte fosfater i vaskemidler, bør det innføres overvåkning av alle drikkevannskilder med hensyn til NTA-innhold, og det bør snarest fastsettes øvre grenser for tillatt mengde av aktuelle metall-NTA-kelater i drikkevann.

6.3 Konklusjon om andre "byggere" enn NTA som erstatning for kondenserte fosfater i vaskemidler

NTA er vaskemessig sett uten tvil den beste "bygger" til bruk som erstatning for fosfater. En storstilt overgang til såpe eller såpe + fosfater vil ikke gi fullt tilfredsstillende vaskeresultat sammenliknet med fosfat og NTA (metallsåpe-utfellinger i tøyet), og de passer heller ikke så godt for de vanligste automatiske vaskemaskiner i bruk i dag. Disse er optimalisert for høy vaskeeffekt ved lite vannvolum, slik at det med kaldtvannsinntak blir minimal oppvarmingstid og -utgifter til strøm. Disse maskiner er spesielt skum-ømfindtlige og egner seg ikke godt for bruk med såpe. Det vil også være en ulempe for forbrukerne om de må gå tilbake til de basiske byggerne soda og silikater, da dette også vil gi utfellinger av stoffer som kan gjøre tøyet stivt og ubehagelig, samt at de kan føre til irritasjon av hud og slimhinner på grunn av

sin alkalitet. Sitrat ser ikke ut til å kunne brukes i universalvaskemidler, men det bør vurderes om det kan benyttes sammen med non-ioniske tensider for syntetiske, hydrofobe fibre; det vil si de fleste kunststoffer, samt strykefri bomull som vanligvis vaskes ved temperaturer under 60 °C. I diverse litteratur er det angitt at disse typer fibre utgjør opptil 50% av den tøymengde som omsettes, og de krever også relativt hyppig vask.

Storstilt bruk av sitrat i vaskemidler kan føre til økt begroing i kloakkledninger og strømmende resipientvann, og til oksygensvinn på grunn av at det nedbrytes så lett, men varige virkninger på steder langt fra utslippsstedet ventes ikke å kunne oppstå. Miljømessig sett kan sitratutslipp derfor betegnes som kontrollerbart.

- o -

7. REFERANSER

Liste over gjennomgått litteratur

USA:

Notater:

Fra: The Procter & Gamble Company, Sanitary Engineering Research Services, Ivorydale Technical Center, Cincinnati, Ohio:

- 1) TRISODIUM NITRILOTRIACETATE (NTA):
Environmental Safety Review, June 1, 1970.
Compiled by J.R. DUTHIE.
- 2) O. CARTER, May 4, 1970:
Safety of NTA.

Pressemelding:

Fra: The Council of Environmental Quality, The Dept. of Health, Education, and Welfare, The Environmental Protection Agency:
For immediate release Wednesday Sept. 15, 1971:
A number of conclusions with respect to health and environmental problems associated with detergents.

Tidsskrifter:

Fra: Nature, vol. 230, April 9, 1971, side 349:
Detergers Deterred (Washington Correspondent).

PFEIL, H. and G.F. LEE: Biodegradation of Nitrilotriacetic Acid in Aerobic Systems.
Envir. Science and Technology, Vol. 2 no. 7, 1968, 543-546.

SHANNON, J.E., and G.F. LEE:
Hydrolyses of Condensed Phosphates in Natural Waters.
J. Air Wat. Poll., 1966, vol. 10, 735-756.

CLESAERI, N.L., and G.F. LEE:
Hydrolyses of Condensed Phosphates.
J. Air Wat. Poll., 1965, vol. 9, 723-751.

Bøker:

ENGELBRECHT, R.S., and J.J. MORGAN:

Studies on the occurrence and degradation of condensed phosphate in surface waters.

Sew. Ind. Wastes, 1959, vol. 31, no 4, 458-478.

SMITH, R.S., J.M. COHEN, and G. WALTON:

Effect of Synthetic Detergents on Water Coagulation.

Journ. Am. Wat. Works Ass., Jan. 1956, 55-69.

Phosphorus and its compound.

Vol I, Chemistry. Interscience Publ. Inc. New York 1958.

CANADA:

Pressemelding:

Fra: Environment Canada, Will Bell, Water Information 994-1060.

For immediate release May 23, 1972:

Detergent makers free to decide how to replace phosphates og
Detergent phosphorous control.

Tidsskrift:

Fra: Canada Centre for Inland Water, Burlington, Ontario.

CHAU, Y.K., and M.T. SHIOMI:

Complexing properties of nitrilotriacetic acid in the lake environment.

Water, Air, and Soil Pollution, vol. 1, 1972, 149-164.

SVERIGE:

Notater:

Fra: Statens Naturvårdsverk:

- 1) Reduktion av växtnäringsämnen i kommunalt avloppsvatten.

Information från Statens Naturvårdsverk V 3 1968.

- 2) ARRHENIUS, E.: NTA-frågor i USA.

En redogörelse över forskning samt administrativa och politiska åtgärder i USA berörande användning av nitrilotriättiksyra som detergent builder.

Utredning utförd på uppdrag av Statens Naturvårdsverk, av en arbetsgrupp oppnevnt av Socialstyrelsen. (40 sider, 1971).

3) ÅKERRÉN, B.Y., 27.5.1971:

Arbetsgruppens notat til Socialstyrelsen med deres sammennfattende slutninger.

4) Hushållstvättmedeln och vattenvården.

Januar 1972.

Tidsskrifter:

Fra: Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning:

BOUVENG, H.O., DAVISSON, G. and STEINBERG, E.-M. (1968)
NTA in sewage treatment. VATTEN 24, 348-359.

BOUVENG, H.O., SOLYOM, P. and WERNER, J. (1970)
NTA in sewage treatment. 2. Degradation of NTA in a trickling filter and an oxidation pond. VATTEN 26, 389-402.

Fra: Andre institusjoner:

FORSBERG, C. (1968)
Effects of nitrilotriacetate (NTA) on ¹⁴C-assimilation and growth of algae. VATTEN 24, 339-347 (in Swedish).

FORSBERG, C. and LINDQVIST, G. (1967b)
Experimental studies on bacterial degradation of nitrilotriacetate, NTA. VATTEN 23, 265-277.

FORSBERG, C. and WIBERG, L. (1968)
Flocculation of phosphorus in domestic sewage, NTA and growth of algae. VATTEN 24, 142-148 (in Swedish).

ENFORS, S.O. and MOLIN, N. (1971)
Anaerobic degradation of nitrilotreacetic acid (NTA) by bacteria. VATTEN 27, no. 2, 162-163.

STORBRITANNIA:

Tenth Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergents, London 1969.

Fra: Water Pollution Research Laboratory of the (U.K.) Dept. of the Environment:

THOM, N.S.: Nitrilotriacetic acid: A Literature Survey. Water Research, vol. 5, 391-399, 1971.

EDEN, G.E., CULLEY, G.E., and ROTHAM, R.C.:
Effect of temperature on the removal of NTA during sewage
treatment. Water Research, Vol.6 1972, 877-883.

VEST-TYSKLAND:

GUDERNATSCH, H.:
Verhalten von Nitrilotriessigsäure im Klärprozess und in
Abwasser.
Gas- und Wasserfach, Vol. 111, 1970, 511-516.

HUBER, W. und POPP, K.H., Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.:
Der biologische Abbau der Nitrilotriessigsäure in Gegenwart
von Cadmium-Ionen.
Fette, Seifen und Anstrichmittel. Vol.74, Nr. 3, 1972, 166-168.

NORGE:

FELLESKONTORET FOR SÅPE- OG VASKEMIDDELFABRIKANTERS
TEKNISKE KOMITE, okt. 1972.
Vaskemiddelkomponentenes betydning i naturvernsammenheng.

STATENS INSTITUTT FOR FOLKEHELSE (SIFF) SANITÆR-TEKNISK
AVDELING, 29.8.1972:
Rapport vedrørende utløsning av kjemiske elementer - særlig
bly og kadmium - i ledningsvann.

OECD, WATER MANAGEMENT SECTOR GROUP, Oct. 24, 1972:
Report of the Expert Group on Detergents, on problems
posed by phosphorus compounds and possible substitutes
in detergents.

FØLGENDE LITTERATUR ER KOMMET INN TIL N I V A ETTER AT DENNE RAPPORT
VAR FERDIG:

OECD:

Addendum I to Agenda (NR/ENV/73.7) for 5th Meeting of
the Sector Group
SECTOR GROUP ON UNINTENDED OCCURRENCE OF CHEMICALS IN THE
ENVIRONMENT:
CADMIUM AND THE ENVIRONMENT - Toxicity, Economy, Control -
by C.L. NOBBS.

CANADA:

Environment Canada, Water Management:
PROGRESS REPORT: National NTA Monitoring Programs
(Data collected to February 1973)
Utgitt til møtet:
Meeting on the Environmental Impact of NTA. Held at the
Canada Centre for Inland Waters, March 9, 1972.

USA:

Environmental Protection Agency, Water Quality Office
Analytical Quality Control Laboratory, Cincinnati, Ohio.
METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF WATER AND WASTES 1971
(Analysemetoder for NTA).

Environmental Protection Agency, Water Pollution Control
Research Series 16060 GHR 11/71:
INVESTIGATIONS CONCERNING PROBABLE IMPACT OF NITRILO-
TRIACETIC ACID ON GROUND WATER.

The Gillette Company Research Institute:
INTERIM REPORT FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY,
CONTRACT FWQA 14-12-875
DEVELOPMENT OF A HEAVY DUTY PHOSPHATE-FREE DETERGENT
by Anthony M. Schwartz, January 7, 1972.

Environmental Protection Agency, Southeast Water Laboratory,
Athens, Ga.: Quarterly Report (October - December 1970)
(fate of NTA in fresh waters).

National Water Quality Laboratory, United States.
Environmental Protection Agency, Federal Water
Quality Administration:

DIRECT TOXICITY AND SOME INTERSECTION PROPERTIES OF NITRILIO-
TRIACETIC (NTA) TO AQUATIC LIFE Dec. 1970

with Appendix I: Effect of NTA on the growth and metabolism
of estuarine phytoplankton.

S.J. Ericson, T.E. Maloney, and J.H. Gentile,
Journ. Wat. Poll. Contr., vol. 42, no. 8, part 2, 1970.

Appendix II: A screening technique for estimating copper
toxicity to estuarine phytoplankton.

S.J. Ericson, N. Lackie, and T.E. Maloney:
Journ. Wat. Poll. Contr. Fed. vol. 42, no. 8, part 2, 1970.

Acute Toxicity of NTA to Lobster and Oyster Larvae
Acute Toxicity of Sodium Tripolyphosphate
(Fotokopi av deler av uidentifiserbar artikkel, sendt oss
av Dr. W. Cawley, Envir. Protec. Agency.)

SVERIGE:

Et dataregister over NTA-debattreferenser innkom til NIVA
3.4.1973, fra Åke Rosengren, AMINKEMI AB, etter anmodning fra
instituttetsjef K. Baalsrud.