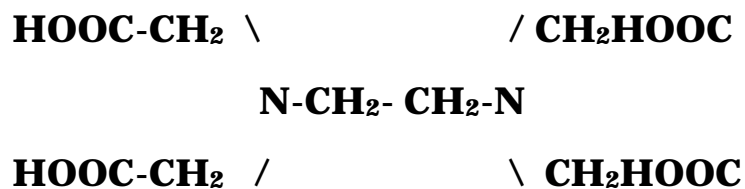
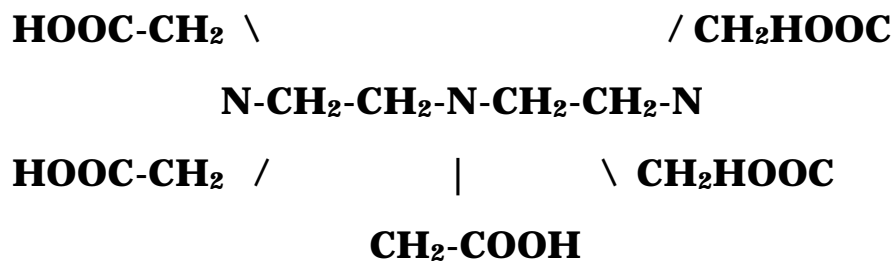


Komplexbildare och miljömärkning av pappersprodukter



Louise Staffas; Eva Pettersson; Hans Norrström; Tomas Ericsson; Mikael Remberger; Magnus Karlsson

Författare: Louise Staffas, IVL; Eva Pettersson, ÅF Industry; Hans Norrström; ÅF Industry;
Tomas Ericsson, ÅF Industry; Mikael Remberger, IVL; Magnus Karlsson, IVL

Medel från: SSVL, SIVL

Fotograf: Klicka och ange text

Rapportnummer: B 2245

Upplaga: Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2015

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60,100 31 Stockholm

Tel: 010-788 65 00 Fax: 010-788 65 90

www.ivl.se

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

Contents

1	Syfte och bakgrund	6
2	DTPAs och EDTAs egenskaper och funktion vid dess användning	6
2.1	Funktionen av DTPA och EDTA	7
2.2	Användningen av DTPA och EDTA och dess historik	9
3	DTPA och EDTA och dess användning vid massa- samt kartong- och papperstillverkning	10
3.1	Komplexbildarens funktion i processen och dess betydelse för tillverkning av TCF- och ECF-massa	11
3.1.1	Metallernas inverkan vid blekning med väteperoxid	11
3.1.2	Metallers inverkan vid bildandet av aldehyder	11
3.2	Komplexbildarens fördelning i massa- och pappersprocesser	12
4	Eliminering av DTPA och EDTA i process och avloppsrening	12
4.1	Eliminering i processen	12
4.2	Fotokemisk nedbrytning	13
4.3	Biologisk nedbrytning	13
4.4	Nedbrytning av komplexbildarna i skogsindustrins vattenreningsanläggningar	13
5	Komplexbildare i produkt	15
5.1	Metodbeskrivning	15
5.2	Resultat	16
6	Komplexbildarna i recipient	18
7	Komplexbildarnas påverkan på vattenlevande organismer	18
8	Underlag till klassificering av DTPA och EDTA	20
8.1	DTPA	20
8.2	EDTA	21
9	Humanexponering för DTPA och EDTA från användning i massa- och pappersindustrin	22
9.1	Exponering i fabrik	22
9.2	Exponering via recipient	22
9.3	Exponering via innehåll i pappersprodukter i vardagen	22
10	Tekniskt möjliga alternativ till DTPA och EDTA samt utbytbarheten mellan DTPA och EDTA	23
11	Ekonomiska, tekniska och miljömässiga konsekvenser av ett förbud mot DTPA	24
11.1	Ekonomiska och tekniska konsekvenser	24
11.2	Miljömässiga konsekvenser	25
11.3	Sammanfattande kommentarer	25
12	Slutsatser och rekommendationer för fortsatt användning av komplexbildare i produktion av massa och papper	26
12.1	Slutsatser	26
12.2	Rekommendationer för fortsatt användning av komplexbildare i produktion av massa och papper	26
13	Referenser	27

Sammanfattning

Denna rapport beskriver betydelsen av, användningen av och riskerna med komplexbildarna DTPA och EDTA vid tillverkning av massa och papper. Bakgrunden är de krav för miljömärkning som anges i Svanens kemikaliemodul för tillverkning av pappersprodukter, som gäller sedan 2014. Enligt dessa krav får kemikalier som klassas enligt vissa, specificerade, riskfraser/faroklasser inte användas i mängder överstigande 0,05 kg/ton om produkten ska kunna miljömärkas med Svanen. Ett undantag för DTPA och dess salter ges fram till juni 2016. Fram till dess ska företag, som använder DTPA och vill ha möjlighet att märka sina massa- och pappersprodukter med Svanen, ta fram underlag som visar varför man vill fortsätta med denna användning.

I rapporten beskrivs DTPA och EDTA utifrån ett flertal aspekter: kelateringsfunktion, funktion i massa- och pappers-tillverkning, nedbrytning, effekt i vattenmiljö samt fosterskadande effekt.

Analys av massa- och pappersprodukter med avseende på halt DTPA och EDTA redovisas. Resultaten visar att <2% av tillsatt komplexbildare återfinns i produkten. Undantaget är då DTPA tillsätts i slutet av processen i syfte att reducera uppkomst av lukt- och smak -genererande ämnen som kan förstöra det som förpackas i produkten. I den produkten återfinns all tillsatt DTPA i produkten.

Beskrivning av tidigare genomförda studier på akvatisk toxicitet av DTPA och EDTA visar på avsaknad av observerade effekter av de mängder som når recipient från massa- och pappersbruk i Sverige.

För att skydda gravida kvinnor som arbetar i massa- och pappersfabriker finns redan idag åtgärder, som t.ex. förändrade arbetsuppgifter. Exponeringsrisk för DTPA och EDTA kan lätt inkluderas som orsak i dessa åtgärder.

Beräkningar gjorda på tidigare kända resultat gällande förekomst av DTPA i vattenmiljö samt från studier av dos-effektsamband för fosterskador visar att lägsta dos som kan ge fosterskador motsvarar ett dagligt intag på 700 L av sjövattnet i omedelbar närhet till ett pappersbruk. För EDTA är motsvarande volym större.

Beräkningar gjorda på DTPA-halt i pappersprodukt för exponering för DTPA via intag av varm dryck ur pappersprodukt för livsmedelskonsumtion (pappersmugg) visar att möjlig dos via dessa exponeringsvägar ligger långt under de nivåer som antas ge fosterskador.

Inga tekniskt möjliga alternativ till DTPA och EDTA finns idag trots intensiv forskning. Utbytbarheten mellan dessa två är inte total.

Den ekonomiska konsekvensen av ett förbud mot DTPA i halter överstigande 0,05 kg/ton uppskattas till mellan 5 och 10 miljarder kronor för svensk pappers- och massa-industri.

Studien rekommenderar därför ett fortsatt undantag för DTPA och dess salter i Svanens krav för miljömärkning av pappersprodukter.

Summary

This report describes the role of, use of and the risks associated with the chelating agents DTPA and EDTA in the production of pulp and paper. The background for the study is the criteria set by the Nordic Ecolabel regarding the use of chemicals in the pulp and paper processes, valid since 2014. According to these criteria, the use of certain chemicals classified with specified risk labels is prohibited in amounts above 0.05 kg/tonne product if the product is to be labeled with the Swan. An exception for DTPA and its salts is given until June 2016. Companies using DTPA and who need to continue doing so and still be able to label their products with the Swan, must present data supporting the necessity of DTPA in their processes.

In the current report, DTPA and EDTA are described from several aspects: chelating functions, their role in the pulp and paper making process, breakdown, effects in aquatic environment and teratogenic effect.

Analyses of DTPA and EDTA in several pulp and paper products are presented. The results show that <2% of added chelating agent is found in the final products. An exception is when DTPA is added at the last stage of the process with the aim of reducing formation of odor and flavor generating substances that can harm what is packaged in the product. In this product, all added DTPA is found in the final product.

Earlier performed studies on aqua-toxicity of DTPA and EDTA show no observed effects from the low amounts emitted to recipient from pulp and paper mills in Sweden.

To protect pregnant women working in the pulp and paper mills, there are already regulations in place that include actions such as changing to work tasks that avoid certain risks. Exposure to DTPA and EDTA can easily be included in such risk factors.

Calculations performed on earlier results regarding DTPA and EDTA in recipient water together with results from reproductive toxicity tests show that a volume of 700 L of water in immediate proximity to a mill effluent has to be ingested in order to pose any risk to the unborn child.

Calculations based on DTPA content in paper-based food packaging (paper mug) regarding DTPA intake through hot beverage consumption show that such exposure is by far below levels supposed to present any risks to the unborn child.

No technically feasible alternatives to EDTA and DTPA are available today – despite intense research. Furthermore, these two chelating agents are not completely exchangeable with each other.

The economic consequence of a ban of DTPA above 0.05 kg/tonne is estimated to be between 5 and 10 billion SEK for the Swedish pulp and paper sector.

Based on the above, the study recommends that a continued exception for DTPA and its salts is given in the Nordic Ecolabel criteria for use of chemicals in pulp and paper products.

1 Syfte och bakgrund

Syftet med föreliggande rapport är att beskriva betydelsen av och vissa risker med komplexbildarna DTPA och EDTA vid tillverkning av pappersmassa och pappers- och kartongprodukter. Rapporten belyser ämnenas betydelse för modern tillverkning av massa och papper, dess miljöpåverkan och toxicitet. Den beskriver även vilka miljöeffekter och konsekvenser ett borttagande eller kraftig begränsande av användningen av komplexbildare skulle innebära.

För miljömärkning av papper enligt den Nordiska Svanen finns krav avseende kemikalier (Svanen, 2014). Kraven finns formulerade i den så kallade kemikaliemodulen. I version 2.2 infördes en justering gällande K2, klassificering av produktionskemikalier.

Kemikaliekraven gäller produktionskemikalier i massa- och papperstillverkning samt konvertering. I kravet K.2 specificeras risk-fraser/faroklasser för kemikalier vilka inte får användas vid massa/pappersproduktion i mängder över 0.05 kg/ton. Enligt kemikalie-modulen får kemikalier med en sådan klassning inte användas i tillverkningen om massa/pappersprodukten ska kunna Svanen-märkas.

DTPA har klassats som reproduktionstoxisk kategori 2, H361d, dvs "Misstänks kunna skada det ofödda barnet" enligt CLP-förordningen (EG nr 1272/2008) samt till reproduktionstoxisk Kategori 3, R63, dvs "Möjlig risk för fosterskador" enligt EU direktiv (67/54/EEG). DTPA och dess salter ska undantas från klassificeringskravet. Undantaget ska gälla fram till den 30 juni 2016.

EDTA har inte klassats på samma sätt men samma klassificering har funnits som förslag till prioriterat ämne enligt dotterdirektivet (2008/105/EG) till EUs ramdirektiv för vatten.

Svanen har försökt utreda användningen av DTPA och kom först fram till att DTPA bör kunna ersättas av EDTA. Synpunkter på detta inkom, varför Svanen beslutade att tillåta DTPA fram till 2016. Dock måste företag som använder DTPA och som vill ha möjlighet att miljömärka sina massa- och pappersprodukter, under denna tid ta fram underlag som visar varför man vill fortsätta att använda DTPA (ekonomi- och miljöskäl).

Komplexbildare används av flertalet massa- och pappers-företag, både vid mekanisk och vid kemisk massatillverkning, varför problemet är en branschfråga. De olika komplexbildarna är inte självklart utbytbara med varandra.

2 DTPAs och EDTAs egenskaper och funktion vid dess användning

DTPA (Dietylen-triamin-pentaättiksyra) har den kemiska summa-formeln $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$ och EDTA (Etylen-diamin-tetraättiksyra) $C_{10}H_{16}N_2O_8$. De är båda syntetiskt framställda organiska komplexbildare, s.k. kelaterare, och består av flera karboxylsyror som sitter samman genom en eller flera kväve-molekyler. De kan förekomma som antingen fria syror i lösning eller i fast form som ett salt.

EDTA och DTPA har använts i stora mängder av industrin under de senaste 60 åren. De har tidigare använts som tillsatser i rengöringsmedel, tvål, vid rening av vatten, i textil- och färgindustrin, kosmetika, vid gummitillverkning, inom massa- och papperstillverkning, vid olje- och gasproduktion och inom livsmedelsindustrin. På senare tid har den totala användningen av EDTA och DTPA minskat, men de är fortfarande viktiga för massa- och pappers-industrin.

2.1 Funktionen av DTPA och EDTA

Den egenskap som gör komplexbildande ämnen eftertraktade i många olika processer är att de bildar stabila vattenlösliga komplex med metalljoner. Varje karboxylsyra har förmågan att binda till en ligand och kan på så sätt skärma av metalljonernas fria elektroner. Eftersom ämnena har flera karboxylgrupper kan dessa binda till olika metaller med olika laddningar. Detta hindrar i sin tur att metallen bildar andra föreningar eller katalyserar oönskade kemiska processer. Komplexens polära natur gör dessutom att ämnen förblir vattenlösliga och inte fälls ut. Stabiliteten ökar med antalet bindningar som kan upprätthållas (Naturvårdsverket, 2011).

Bildandet av metallkomplex är beroende av pH. Olika komplexbildare har olika pH-intervall där de är mer verksamma. DTPA är den komplexbildare som verkar i bredast pH-intervall. De bildar även olika starka föreningar med olika metaller.

En viktig faktor är bindningsstyrkan mellan metalljonerna och kelateringsmedlet. Detta avgör om komplexet kommer att bildas i närvaro av konkurrerande anjoner. Denna bindningsstyrka anges som pK-värde. Ju högre pK-värde, desto starkare komplex och desto troligare att ett komplex bildas.

Stabilitetskonstanter (pK) för DTPA och EDTA vid komplexbildning med några metaller framgår av Tabell 1. Värdena i tabellen är teoretiskt beräknade konstanter, vilka endast är giltiga under ideala betingelser men de visar ändå hur bindningsstyrkorna i komplexen förhåller sig till varandra.

Tabell 1. Stabilitetskonstanter (pK) för DTPAs och EDTAs metallkomplex. (Landner, 1998)

	Ca	Mg	Mn	Cd	Cu	Fe(II)	Fe(III)	Hg	Pb	Zn
DTPA	10,7	9,0	15,1	18,9	21,1	16,5	28,6	26,7	18,8	18,3
EDTA	10,7	8,7	14,0	16,3	18,6	14,3	25,1	21,2	18,7	16,9

Metallkomplexets stabilitet beror inte bara på dess stabilitetskonstant, utan även på mediets pH och konkurrerande komplexbildarsystem, såväl i fast fas (t ex cellulosafibern) som i löst form. Det beskrivs därför bättre med hjälp av villkorskonstanter, se figur 1 avseende DTPA-komplex samt figur 2 gällande EDTA-komplex.

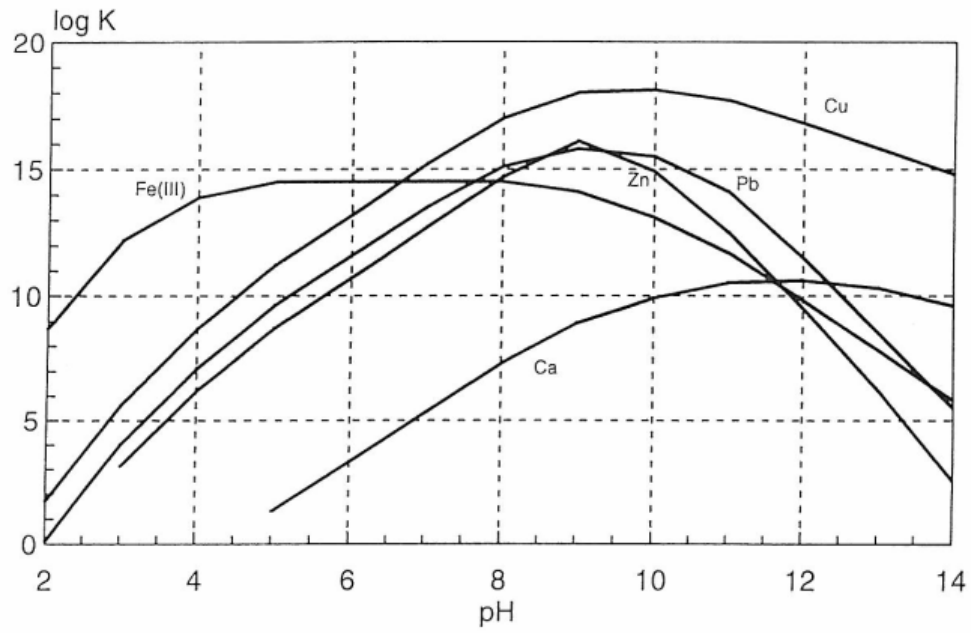


Fig 1. Villkorliga stabilitetskonstanter för några metallers komplex med DTPA som funktion av pH-värdet (Landner, 1998).

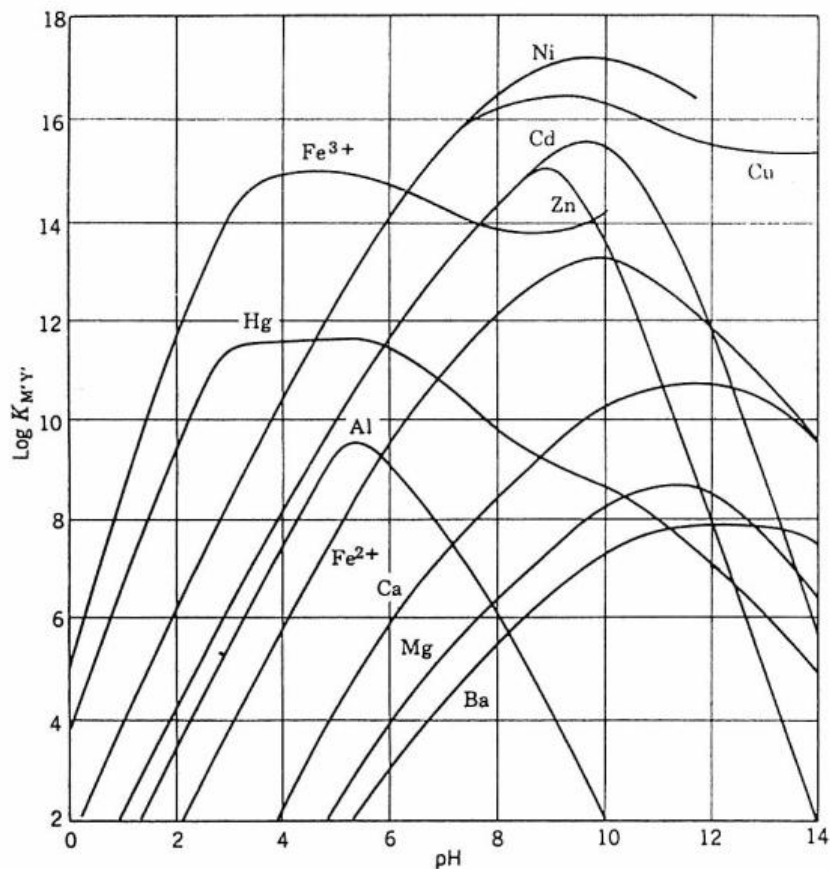


Fig 2. Villkorliga stabilitetskonstanter för några metallers komplex med EDTA som funktion av pH-värdet (Landner, 1998).

Som framgår av figurerna ovan skiljer sig de maximala värdena mellan de villkorliga stabilitetskonstanterna och koncentrations-stabilitetskonstanterna. Skillnaderna beror på att koncentrationskonstanten förutsätter att hela metall- jonen föreligger i löst form och hela komplexbildarmängden också i jon-form.

2.2 Användningen av DTPA och EDTA och dess historik

I Sverige användes 1992 totalt ca 2500 ton av vardera DTPA och EDTA. Under 2012 var användningen av DTPA ca 5 500 ton och EDTA hade ökat till ca 11 100 ton (statistik från Kemikalieinspektionen). Detta kan jämföras med den globala användningen av komplexbildarna EDTA, DTPA och NTA (som är ytterligare en vanlig komplexbildare) på uppskattningsvis totalt 200 000 ton år 1998.

Komplexbildare (EDTA och DTPA) används sedan lång tid tillbaka av skogsindustrin vid blekning av massa med väteperoxid eftersom det härvid är nödvändigt att avlägsna metalljoner som annars bryter ner peroxiden. Väteperoxid användes fram till i slutet av 1980-talet endast vid blekning av mekanisk och kemimekanisk massa. Under 1990-talet utvecklades dock metoder för blekning av även kemisk massa med väteperoxid som ett led i arbetet med att ersätta klorgasblekningen med mer miljövänlig teknik. Idag är användning av väteperoxid (och därmed komplexbildare) en nödvändig förutsättning vid tillverkning både av så kallad ECF-massa (Elementary Chlorine Free), dvs kemisk massa blekt med klordioxid, samt så

kallad TCF-massa (Totally Chlorine Free), dvs massa blekt utan klorinnehållande kemikalier. Det finns i dagsläget inga alternativ till EDTA och DTPA vad gäller modern blekningsteknik.

Inom skogsindustrin har användningen av starka komplexbildare ökat de senaste 30 åren (Naturvårdsverket, 2011). Framst beror det på en ökad produktion av TCF-blekt kemisk massa, men även till följd av förbättrade kvaliteter av tidnings- och journalpapper från TMP (termomekanisk massa) samt ökad tillverkning av kartong.

År 1986 förbrukade den svenska skogsindustrin 1 000 ton DTPA och 250 ton EDTA. Förbrukningen hade år 1993 ökat till 1500 ton DTPA och 2 000 ton EDTA (Naturvårdsverket). 2013 var förbrukningen runt 1 000 ton DTPA och EDTA har ökat till ca 10 500 ton/år (Enkät svar SSVL + projektgruppens uppskattning grundad på tidigare, opublicerade, erfarenheter).

Den tydligaste spridningsvägen för DTPA och EDTA till miljön sker via vatten. Spridningen antas ske via hushålls- och industriavlopp till olika reningsverk. Beroende på ämnens tillstånd, vattnets pH, hårdhet och innehåll av olika salter och metalljoner kommer olika mycket att elimineras i reningsverken. Reningsverkens process och funktion är avgörande för elimineringsgraden. Det som inte försvinner via reningen kommer att nå miljön och naturliga recipienter.

3 DTPA och EDTA och dess användning vid massa- samt kartong- och papperstillverkning

De organiska komplexbildarna DTPA och EDTA används idag främst inom skogsindustrin. Komplexbildare har i den skogsindustriella processen till främsta uppgift att inaktivera framför allt mangan(II)joner, men även andra tungmetaller främst härrörande från veden. Metallerna skulle annars orsaka en katalytisk oxidation av väteperoxid och ozon, som är vanligt förekommande blek- och delignifieringskemikalier vid framställning av både kemisk- och mekanisk pappersmassa. För att uppnå denna metallinaktivering, tillsätts vanligen 0,5-2 kg DTPA eller EDTA (i syraform) per ton massa.

Metalljoner påskyndar även bildandet av aldehyder i kartongen vilket kan leda till lukt- och smakpåverkan, varför komplexbildare har en funktion även för att förhindra detta.

Fram till 90-talet användes DTPA i större utsträckning, men nu används även EDTA i CTMP-fabriker och på kartongmaskinerna. Detta byte av komplexbildare bidrar till lägre kväveutsläpp eftersom EDTA innehåller mindre kväve än DTPA. DTPA används dock fortfarande efter kokeriet, i blekeriet och i distributionen av oblekt massa till kartongmaskinerna. De alkaliska förhållandena i kokeriet är olämpliga för EDTA då den rekommenderas vid $\text{pH} < 6$. Till följd av att DTPA används efter kokeriet används samma komplexbildare även i blekeriet och i distributionen av oblekt massa.

I de allra flesta fall där DTPA används på den "bruna sidan", dvs före blekning, kommer DTPA att återföras och slutligen brännas i återvinningspannan.

Genom att satsa DTPA på den bruna sidan efter kokeriet och innan syrgasdelignifieringen har det visats att man kan minska mängden satsad komplexbildare i det öppna blekeriet. Till följd av detta minskar utsläppen av komplexbildare från processen och mer kan skickas till förbränning.

EDTA och DTPA levereras i allmänhet till fabriker i form av syroras natriumsalt i vattenlösning. Denna lösning är fullständigt blandbar med de olika blandningar av massafiber, kemikalier och vatten som förekommer i massa- och pappersbruk.

3.1 Komplexbildarens funktion i processen och dess betydelse för tillverkning av TCF- och ECF-massa

Veden innehåller, förutom cellulosa, hemicellulosa, lignin och extraktivämnen, även en liten mängd metaller. Halterna av dessa varierar mellan såväl träslag som växtplats. En del metaller kan även komma in med processvattnet, genom att utrustning korroderar och med tillsatskemikalier. Trots de låga halterna, har variationerna i desamma en signifikant påverkan på massaprocessen.

Vid framställning av en blekt massa kan man använda sig av olika delignifierings- och blekkemikalier. Vid framställning av en ECF-massa använder man sig bland annat av klordioxid vid blekningen. Även väteperoxid kan förekomma i en ECF-sekvens. Vid en TCF-blekning används ingen klordioxid utan som ljushetshöjande kemikalie används väteperoxid, H₂O₂, eller ozon, O₃.

3.1.1 Metallernas inverkan vid blekning med väteperoxid

Metaller i massan (främst mangan, men även järn och koppar) katalyserar ett oönskat sönderfall av väteperoxid. Ett stort sönderfall gör att endast en del av den satsade peroxiden kan utnyttjas för blekningsreaktioner, vilket leder till ett sämre blekresultat och stora kemikalieförbrukningar.

Vid sönderfallet kan det även bildas mycket reaktiva intermediärer (superoxidanjonradikaler och hydroxylradikaler) som reagerar med både lignin och kolhydrater. Detta har en positiv inverkan på ligninutlösningen, men samtidigt leder hydroxylradikalreaktioner till kedjeklippning av cellulosa. Sönderfallet av peroxiden måste därför minimeras om en massa med tillräckliga styrkeegenskaper skall produceras.

Det finns även metaller som har en positiv effekt på blekresultatet. Ett exempel är magnesiumjonen och en tillsats av magnesiumsulfat stabiliserar peroxiden mot sönderfall. Detta tros ha sin förklaring i att magnesiumjoner vid alkaliska betingelser bildar magnesiumhydroxid, som adsorberar eller på annat sätt oskadliggör metalljonerna.

Vid EDTA- eller DTPA-tillsats i syrgasblekt sulfatmassa vid pH 5-7 minskas innehållet av mangan i massan från ca 50 ppm till 1-2 ppm. Innehållet av magnesium och kalcium påverkas inte lika mycket (Theliander et al., 2001).

I dagsläget finns inga effektiva alternativ till EDTA och DTPA vad det gäller modern blekningsteknik. De alternativa nedbrytbara komplexbildare som har testats har visat sig inte vara lika kraftfulla och deras bristande funktion har medfört att det varit svårt att uppnå full ljushet. Därtill har de varit mycket kostsamma att framställa.

3.1.2 Metaller inverkan vid bildandet av aldehyder

Metalljoner kan också påskynda bildningen av aldehyder i massa och produkter som kartong (Grahn, 2004). Detta gäller främst mangan eftersom den gynnar hexanalutvecklingen i kartongen. Hexanal är en oxidationsprodukt från vedens fett- och hartssyror (extraktivämnen), och en aldehyd som kan ge upphov till lukt och smak i livsmedlet som förpackas i kartongen eller andra produkter av massan.

Hexanalhalten används således som en indikator på hur mycket lukt och smak kartongen kan ge till livsmedlet (Umeland, 2001).

Därför används komplexbildare även för att ta bort eller oskadliggöra metaller som annars skulle orsaka de problem som beskrivs ovan.

3.2 Komplexbildarens fördelning i massa- och pappersprocesser

Man har i flera studier undersökt EDTAs och DTPAs benägenheter att adsorberas på jord, sjösediment och organiskt material som bioslam och den samlade bedömningen är att adsorptionen är mycket låg (Grahn 2004). Någon tidigare studie rörande EDTAs och DTPAs benägenhet att adsorberas på fibrer från tillverkning av kemisk eller mekanisk massa är inte känd. Mätningar över massaprocesssystem och på massa- och pappersprodukter har dock indikerat att benägenheten för EDTA och DTPA att adsorberas på fibermaterial är mycket låg. I kapitel 5 i denna rapport redovisas resultat som visar att så är fallet.

Den mängd komplexbildare som kan återfinnas i den färdiga massan/pappret är sannolikt till största delen den mängd som följer den våta massan/pappret till torkningen och således "torkas in" i pappret. Den massa och det papper som går till torkning innehåller ca 50 % vatten och den mängd komplexbildare som finns löst i detta vatten förångas inte utan stannar i produkten. Se analysresultat i tabell 2, kapitel 5.

I de fall den färdiga produkten, oftast kartong eller annat förpackningspapper, behandlas med små mängder komplexbildare för att inaktiva metalljoner kommer den största delen av tillsatt komplexbildare att följa med produkten. Se tabell 2, kapitel 5.

4 Eliminering av DTPA och EDTA i process och avloppsrening

Tidigare utförda studier på komplexbildares nedbrytbarhet samt egna erfarenheter från olika undersökningar och testkörningar (opublicerade resultat) visar på olika resultat med avseende på reduktionsgrader av komplexbildare i process och avloppsrening.

4.1 Eliminering i processen

Det har visats vid försök och kartering i fabriker som tillverkar mekanisk massa och använder EDTA eller DTPA vid peroxid- eller ditionitblekning att ca 20-40 % av satsad mängd av komplexbildaren i processen inte kan återfinnas i processavloppet. Troligtvis bryts en del av komplexbildaren ner i blekningen eller följer med produkten.

Om DTPA används enbart i den oblekta delen av en kemisk process och i syrgasdelignifieringen, kommer ca 90 % av den satsade mängden komplexbildare att följa med returluten till indunstning och förbränning och därmed elimineras.

Används EDTA eller DTPA i öppna bleksteg t.ex. för behandling av massan i Q-steg, kommer den största delen av satsad komplexbildare att gå ut med avloppet. Det har emellertid visats vid försök att man kan minska mängden satsad komplexbildare i det öppna blekeriet genom att satsa en del (ca 60 % av komplexbildaren) i den slutna delen och resterande delen i det något mer sura och öppna Q-steget i blekeriet.

Den mängd komplexbildare som går ut från själva tillverkningsprocessen är sannolikt kopplad till de strömmar av rejekt bestående av fiberknippen, barkrester mm som i vissa fall efter avvattning leds ut från processen. Nedbrytningsprodukter av EDTA och DTPA har påvisats i produkter och avlopp från fabriker (projektgruppens egna, opublicerade, resultat), vilket innebär att det inte kan uteslutas att komplexbildarna kan brytas ned i processen t.ex. av de använda blekkemikalierna som syre och peroxid.

De mängder komplexbildare som på detta sätt avlägsnas från processen och inte går ut med avloppsvattnet till en efterföljande avloppsrening är begränsad. Resultat från olika mätningar indikerar att mellan ca 20 och 40 % av tillsatt EDTA eller DTPA "försvinner" i tillverkningsprocessen (ÅF-Industry, 2014)- sannolikt via de mekanismer som redovisats ovan.

4.2 Fotokemisk nedbrytning

Komplexbildare kan elimineras genom fotokemisk oxidativ nedbrytning. Då EDTA och DTPA bildar komplex med Fe^{3+} blir de fotokemiskt labila och oxideras till mindre föreningar vid belysning med ultraviolett ljus.

Fotolys resulterar inte i fullständig mineralisering men nedbrytningsprodukterna är biologiskt lättare att bryta ner än de ursprungliga komplexbildarna. Det är främst Fe(III)-komplex av EDTA och DTPA som undergår fotokemisk nedbrytning. Även Mn-komplex kan fotolyseras men de bryts ner mycket långsammare än järnkomplexen. Andra metallkomplex som Mg-, Ca-, Cu-, Cd- och Zn-komplex är inte fotokemiskt nedbrytbara (Umeland, 2001). Den fotokemiska nedbrytningen beror alltså mycket på transformationshastigheten av fotostabila komplex till labila järnkomplex. Denna process är i sin tur pH-beroende. Det har påvisats att komplexbildarna konverteras lättare till järnkomplex vid lägre pH:n.

4.3 Biologisk nedbrytning

Känsligheten för biologisk nedbrytning av komplexbildare beror på antalet substituent, deras sort samt deras och kväveföreningarnas kemiska eller biokemiska egenskaper. Tetrasubstituerade etylendiaminderivat med två tertiära kväveatomer och karboxymetylgrupper som t.ex. EDTA och DTPA är biologiskt stabila (Pitter & Sykora, 2001). Det innebär att de är svåra att bryta ner på biologisk väg. Dock har biologisk nedbrytning av EDTA påvisats, där en större reduktionsgrad uppnås vid optimala driftsbetingelser i en biologisk reningsanläggning (van Ginkel et al., 1997, van Ginkel et al., 1999).

Tillgången på kväve har sannolikt stor betydelse för nedbrytningen av komplexbildare i det biologiska reningssteget. Anläggningar som drivs med överskott av kväve har mindre reduktionsgrad jämfört med anläggningar där tillgången på kväve är mer begränsad (Grahm (2004). I en miljö med kväveöverskott är det rimligt att anta att mikrofloran endast bryter ner komplexbildarna i liten grad medan molekylerna attackerar i högre grad vid brist på kväve eftersom komplexbildarna till ca 10 % består av kväve.

Ek och Remberger (1999) undersökte biodegraderingen av EDTA vid olika pH, slambelastning och slamålder. De konstaterade att bäst nedbrytning erhöles vid pH 8,5, låg slambelastning och hög slamålder. Reduktionen av COD var minst lika bra som vid deras försök vid pH 7. Dessa förhållanden ger även bäst slamegenskaper. Både slamvolymindex och resthalten av suspenderade ämnen var lägre än under normala förhållanden vid pH 7 (Alén & Virtapohja, 1998, van Ginkel & Virtapohja 1999, Ek, Remberger & Allard, 1999).

4.4 Nedbrytning av komplexbildarna i skogsindustrins vattenreningsanläggningar

EDTA har visats kunna avlägsnas från processavlopp i biologiska reningsanläggningar vid lämpliga driftsbetingelser.

Eliminering av komplexbildare i skogsindustrins avloppsreningsanläggningar sker till största delen beroende på den biologiska nedbrytningen. Att ämnena är vattenlösliga, har låg adsorption till fast material och låg flyktighet gör att de inte effektivt kan avlägsnas med luftning, fällning eller annan kemisk rening.

Det har visat sig möjligt att reducera EDTA upp till 80-95 % vid optimal drift av en biologisk reningsanläggning vid stabil tillförsel av EDTA. När EDTA satsas intermittent ökar elimineringen när satsningen påbörjas och efter ca 24 h har denna höga reningsgrad uppnåtts.

DTPA kan däremot inte reduceras över en biologisk reningsanläggning – men väl fotokemiskt. Kvävet som finns i EDTA är mer biologiskt tillgänglig än det organiska kvävet som härrör från den utlösta vedsubstansen, vilket möjliggör reduktionen.

Reduktionsgraden beror även på typen av biologisk reningsanläggning. I en konventionell aktivslamprocess kan de EDTA-reducerande bakterierna försvinna ur systemet om man exempelvis växlar mellan en ECF- och en TCF-sekvens (dvs olika mängder av komplexbildare som kommer till reningen).

I en biofilms-process (MBBR, Moving Bed Biofilm Reactor) finns möjlighet för de specialiserade organismerna som bryter ner EDTA att växa på bärarna. Genom att de växer i biofilmen ökas möjligheten att dessa organismer kvarhålls i systemet och påverkas därmed inte i lika stor grad om komplexbildare sätts i varierande grad i olika kampanjer. Detta resulterar i en högre och mer stabil reduktionsgrad.

Slamåldern i en MBBR-anläggning kan jämföras med den man uppnår i en låg-belastad aktivslamanläggning fast med större driftsstabilitet. I och med att slamåldern i systemen blir hög medför detta att en långtgående nedbrytning av EDTA kan ske.

En hög och stabil EDTA-reduktion erhålls då följande parametrar är uppfyllda:

- ✓ Hög slamålder > 15-20 dygn (notera att med BAS process, Biofilm Aktiv Slam, uppnås detta trots att slamåldern i aktivslamanläggningen endast är ca 6 dygn)
- ✓ Slamåldern kontrolleras även med hänsyn till andra faktorer så som slamflykt, låg TSS (Total Suspended Solids) och hög COD (Chemical Oxygen Demand) reduktion. Man eftersträvar en bra slamkvalité med goda sedimenteringsegenskaper.
- ✓ pH>8
- ✓ god tillgänglighet på syre (> 0,5 mg/L i hela systemet)
- ✓ stabil temperatur (30-35 °C)
- ✓ Kontinuerlig tillförsel av EDTA (kampanjdrift med och utan blekning eller svingar mellan ECF och TCF gör att EDTA reduktionen blir lägre på års bas.)

Nedan ges några exempel på reduktionsgrader från olika fabriksprocesser.

Exempel 1

Typ av massaprocess:

TMP returfibrer

Typ av avloppsreningsprocess:

Låg-belastad aktivslam med LSP steg (Låg Slamproduktion) samt kemisk fällning

Komplexbildare:

EDTA

Reduktionsgrad över reningsprocessen:

ca 80 %

Exempel 2

Typ av massaprocess:

TMP

Typ av avloppsreningsprocess:

Biologiskt för steg på TMP-bakvatten samt slutrening av allt vatten i låg belastad aktivslamanläggning

Komplexbildare:

EDTA

Reduktionsgrad över reningsprocessen:

ca 80 %

Exempel 3

Typ av massaprocess:	Sulfat där ca 30 % av produktionen bleks
Typ av avloppsreningsprocess:	Låg-belastad aktivslamanläggning
Komplexbildare:	EDTA
Reduktionsgrad över reningsprocessen:	> 70 %

Exempel 4

Typ av massaprocess:	Blekt CTMP, 40 % av produktionen 70 % ISO och 60 % till 80 % ISO ljushet
Typ av avloppsreningsprocess:	Högbelastad aktivslam anläggning + kemisk fällning
Komplexbildare:	DTPA
Reduktionsgrad över reningsprocessen:	Huvudsakligen reduktion i massaprocessen, total reduktion max 30 %

Exempel 5

Typ av massaprocess:	Sulfat TCF blekning
Typ av avloppsreningsprocess:	BAS process på blekeriavloppen
Komplexbildare:	EDTA
Reduktionsgrad över reningsprocessen:	ca 70 %, dock kraftigt varierande (7-99%)

Exempel 6

Typ av massaprocess:	Blekt CTMP
Typ av avloppsreningsprocess:	Biologisk rening i flera steg
Komplexbildare:	EDTA
Reduktionsgrad över reningsprocessen:	ca 50 %, dock kraftigt varierande från månad till månad.

För att kunna uppnå en hög och jämn/ stabil reduktionsgrad av EDTA över en reningsprocess krävs jämna och stabila ingående flöden. Ett påvisat exempel är när man växel-kör mellan ECF- och TCF-blekning. I en konventionell aktivslamprocess kommer de EDTA-reducerande bakterierna försvinna ur systemet om perioden med ECF-produktion blir lång. Resultatet blir en uppstartsperiod vid förnyad TCF-produktion innan EDTA-reduktionen kommer igång.

Det har även påvisats att om det förekommer en hög andel komplexbildare i avloppsvattnet, kan det leda till en hög andel små bioflockar vilket i sin tur leder till ökat TSS-utsläpp.

De sammanfattande slutsatserna vad gäller komplexbildarnas eliminering i processen är:

- ✓ Upp mot 40 %, men vanligen ca 20 %, "försvinner" i processsystemen. Eftersom enbart små mängder går ut med produkt (se tabell 2, kapitel 5) och andra procesströmmar förefaller det sannolikt att relativt betydande mängder bryts ned i processen
- ✓ De upp till ca 80 % av tillsatt EDTA som följer med avloppet till en biologisk reningsanläggning bryts ned under lämpliga betingelser i reningen. Nedbrytningen har i fabrik visats vara upp till ca 95 % av ingående EDTA.

5 Komplexbildare i produkt

I föreliggande arbete har ett antal pappers- och kartongprodukter analyserats med avseende på EDTA och DTPA.

5.1 Metodbeskrivning

Massaprover och tunna remsor av kartongarken placerades i Falkonrör (PP-plast). Fosfatbuffert (0,02 M) tillsattes och proven skakades på skakbord under 30 min och fick sedan stå över natten vid 4°C.

Extrakten (fosfatbufferten) pressades ur provet med kvävgas via ett glascinterfilter och togs tillvara. Extraktionen upprepades en gång till med avjoniserat vatten under 30 min. De två extrakten slogs ihop och centrifugerades för att avskilja restmängder cellulosa-fibrer.

För analys vägdes ett delprov extrakt in och filtrerades via en fastfaskolonn (C18) för att rena detsamma före indunstning till torrhet vid 95°C (Rudling 1972). Indunstningsresten propylförestrades med reagenset propylalkohol/HCl. Reaktionen genomfördes vid 95°C i en timme (Wanker et al. 1992; Nguyen et al. 1994). Reagenset tvättades bort med en karbonatbuffert före slutbestämning med GC-NPD (kväve-fosfor detektor).

För säker identifiering ska föreningarnas retentionstider på GC-kolonnen vara inom +/- 0,1 min jämfört med referensföreningarna (standard som används för kalibrering). Vidare identifierades EDTA och DTPA även med hjälp av GC-MS i "full scan". Både retentionstider och masspektra bekräftade identiteten av EDTA och DTPA i proven.

I ett fall genomfördes en tredje extraktion av ett prov för att undersöka hur effektiv extraktionen var. Restmängden vatten i provet bestämdes efter det att extraktet pressats ur provet och utgjorde ca. 10-12 % av tillsatt mängd. I det tredje extraktet återfanns 1,1 % av totalt extraherad EDTA respektive DTPA. Det betyder att varje extraktion maximalt kunde ge 90 % av innehållet av komplexbildarna och två 90 %-extraktioner ger summan 99 % utbyte och 1 % rest, vilket stämmer väl med tidigare empiriska resultat. Slutsatsen är att komplexbildarna har en mycket svag eller ingen interaktion med fibrerna och föreligger därför uteslutande i vattenfasen vilket överensstämmer väl med tidigare genomförda undersökningar (Allard et al. 1996; Kari et al. 1996; Ek et al. 1999).

5.2 Resultat

De analyserade proverna representerar olika typer av processer, produkter och stadier i tillverkningsprocessen. De flesta prover är färdiga produkter med en torrhalt på >90%. Proverna D2-D4 är dock våta massor. Resultaten av analyser med avseende på EDTA och DTPA samt andel som föreligger i produkten ses i tabell 2.

Tabell 2 Analys av återstod av komplexbildare EDTA och DTPA i olika typer av pappers- och massaprodukter. Halterna avser fri syra.

Prov	Torrhalt på provet (%)	Mängd EDTA tillsatt i process (kg/ton)	Mängd DTPA tillsatt i process (kg/ton)	EDTA i produkten (µg/kg TS)	DTPA i produkten (µg/kg TS)	Andel satsad komplexbildare som återfinns i produkt (%)
A1	95	0	1,5	5,2	0	0,0003
B1	94	3,5	0	240	0	0,007
C1	96	2		350	0	0,2
D1	95		0,05	5000	53000	116
D2	26	6		370	170	1,1
D3	26	6		2000	5600	0,1
D4	32	1,1		46000	0	4,2

Resultaten i denna studie bekräftar därmed tidigare antaganden, beskrivna i stycke 3.2 att tillsätts komplexbildarna till fibersuspensioner med relativt låg torrhalt (mycket vätska per fibermängd), vilket är fallet i samband med olika bleksteg, kommer en mycket låg andel komplexbildare att återfinnas i slutprodukten. Se prov från fabrik A till C samt D3.

I prov D1 har komplexbildaren tillsatts det nästan färdiga kartongarket i lukt- och smak-reducerande syfte. Den andel av tillsatt komplexbildare som följer produkten blir därför mycket hög. Att man i fallet D1 när en beräknad andel av 116 % som följer produkten torde bero på osäkerhet i tillsatt mängd komplexbildare samt att analysosäkerheten är +/- 20 % för EDTA och något högre för DTPA.

De sammanfattande slutsatserna kring komplexbildarnas fördelning i massa- och pappersbrukens processsystem är:

- ✓ En mycket liten andel, vanligen betydligt mindre än ca 2 %, av satsad mängd komplexbildare följer med den färdiga produkten (massan, pappers- eller kartongarket) om den tillsätts i massasuspensioner
- ✓ En hög andel, upp mot 100 % följer pappers- eller kartongarket om komplexbildaren tillsätts det nästan färdiga och torra papperet
- ✓ Varken EDTA eller DTPA binder till fibern. De mängder som finns i slutprodukterna är lösta i det vatten som finns i de torkade slutprodukterna.

6 Komplexbildarna i recipient

Ett flertal undersökningar har gjorts för att visa i vilken mån komplexbildare binds till sediment i utsläppsområdet (Svenson & Kaj, 1994; Bolton et al., 1993; Allard et al., 1996). Dessa författare kom till slutsatsen att de studerade komplexen i mycket liten utsträckning adsorberas till sedimentfasen. Ett antal studier av nedbrytbarheten av komplexbildare har utvärderats i Landner (1998) och sammanfattas enligt följande:

”DTPA och EDTA är å ena sidan inte lättnedbrytbara, å den andra inte persistenta om lämpliga betingelser föreligger. Det har entydigt visats att EDTA kan brytas ned (mineraliseras) såväl biotiskt som abiotiskt, även om en fotostabil fraktion av EDTA visar hög persistens i den naturliga vattenmiljön. DTPA har ännu ej detaljstuderats i samma utsträckning som EDTA vad avser bionedbrytning i vattenmiljö. Dock har det dels indikerats att de förekomstformer av DTPA som påträffas i skogsindustriella avloppsvatten är något lättare bionedbrytbara [under de betingelser som råder i recipient, projektgruppens förtydligande] än motsvarande förekomstformer av EDTA och dels har det entydigt visats att DTPA föreligger i – eller lättare än EDTA kan omvandlas till - en fotolabil form, som därigenom kan brytas ned fotolytiskt. Det är därför inte troligt att EDTA, och i synnerhet inte DTPA, byggs upp till allt högre koncentrationer i miljön som en följd av pågående utsläpp av dessa föreningar.”

Starkt polära vattenlösliga föreningar som DTPA och EDTA kan inte förväntas bioackumuleras genom fördelning till kroppsfettet hos vattenlevande organismer (Wolf & Gilbert, 1992). I tester med den Nordamerikanska fisken ”bluegill” har man funnit att bioackumulerings-faktorn för EDTA är 1, d v s ingen bioackumulering sker i fisk (Bishop & Maki, 1980). Tester för DTPA saknas men förhållandena kan antas vara likvärdiga.

Under 1970- och 1980-talen hystes farhågor från myndigheternas sida att komplexbildarna skulle kunna lösgöra eller mobilisera metaller från kontaminerade sediment varför ett antal undersökningar genomfördes. Vid försök med EDTA och fria metaller i de koncentrationer som kan tänkas förekomma i recipienter har man funnit att det inte sker någon signifikant ökad rörlighet av tungmetaller (Wolf & Gilbert, 1992). Flera studier har därefter entydigt visat att metallmobilisering av kvantitativ betydelse inte sker.

I slutet av 1980- och början av 1990-talet analyserades halterna av DTPA och EDTA i några svenska recipienter till skogsindustrier som använde komplexbildare. De högsta halterna som uppmättes i utsläppsområdena var 1,4 mg/L respektive 0,35 mg/L (Lindeström & Kind, 1988; Lindeström, 1994).

Vid en undersökning 1995-96 utanför Aspa Bruk analyserades halterna av DTPA i Sörviken, som är närrecipient till bruket och ute i öppna delen av norra Vättern såväl under sommaren som vintern (Remberger & Svenson, 1997). I bottenvattnet nära bruket var DTPA-halten 1,1 mg/L medan mynningsområdet i Sörviken hade en halt av 0,07 mg/L. Halterna i bottenvatten sommartid låg på nivån 0,2 mg/L medan halterna inte var detekterbara (<0,002 µg/L) i ytvattenprover i närrecipienten. I en rapport från WSP (Sternbeck & Österås, 2012) anges något högre halter: 0,6-3,9 µg/L närmast bruket och 0,43-0,66 µg/L som bakgrundshalt.

7 Komplexbildarnas påverkan på vattenlevande organismer

Den akuta och kroniska akvatiska toxiciteten av DTPA och EDTA har undersökts vid ett flertal tillfällen. Jackson & Morgan (1978), liksom flera andra författare, har funnit att EDTA och andra komplexbildare inte har förmåga att tränga igenom cellmembranen hos marina alger eller ryggradslösa djur. Således ackumuleras inte komplexbildarna i vattenlevande organismer.

Ett flertal undersökningar har visat att den akvatiska, akuta toxiciteten av Fe(III) DTPA/EDTA är låg (Lindeström, 1994). van Dam et al. (1995) undersökte dödligheten hos *Daphnia carinata* vid exponering

för fri DTPA i ett välbuffrat medium vid pH 7,63 och total hårdhet på 20mg/L CaCO₃. Dödligheten ökade från 6 % i kontrollen till 39 % vid en DTPA-halt på 100 mg/L. LC50 var således >100 mg/L.

Förlin & Lindeström (1988) exponerade juvenil regnbåge under 23 dygn i akvarier med genomströmmande vatten från Dalälven för DTPA i koncentrationerna 0,08; 0,3; 1,0 och 4,1 mg/L. Vid försökets slut konstaterades att DTPA-exponeringen inte påverkade fiskarnas leversomatiska index (LSI) eller aktiviteten av leverenzymerna alkoholdehydrogenas och EROD. Däremot skedde en statistiskt signifikant hämning av aktiviteten hos leverenzymet cytokromoxidas efter exponering för den högsta koncentrationen. DTPA kan alltså påverka fisklevercellernas energiomsättning vid långvarig exponering för ≥ 4 mg/L (Förlin & Lindeström, 1988). Vid försöket tillsattes fri komplexbildare d v s inte metallkomplex. I recipienter med utsläpp av komplexbildare föreligger komplexbildarna uteslutande som järn- eller mangankomplex varför påverkan på sannolikt var ett resultat av att en stor andel av tillgänglig koppar binds till DTPA, vilket inte är fallet i naturliga vattensystem.

Komplexbildarna kan således bidra till att avgifta tungmetaller om de föreligger i förhöjda koncentrationer samtidigt som essentiella metaller kan undandras från den normala ämnesomsättningen i organismerna och orsaka bristsymptom. Komplexbildarnas "toxiska" effekter som beskrivits i litteraturen vid kontrollerade tester på laboratoriet torde vara ett resultat av att livsnödvändiga spårämnen binds upp i komplexbildarna varvid spårämnesbrist uppträder. Denna mekanism har belagts i ett antal laboratorietester men inte påvisats vid fältundersökningar eftersom fria metalljoner sällan förekommer i naturvatten.

I tabell 3 sammanfattas några toxicitetsdata för DTPA och EDTA gentemot olika organismer som redovisats i Landner (1998) respektive ECB (2004).

Tabell 3 Akut och kronisk toxicitet av DTPA gentemot några olika organismer. Referenser och data från Landner (1998) och ECB (2004).

Testorganism	Substans	Värde	Referens
Akut toxicitet			
Leopmis macrochirus (fisk)	DTPA	LC ₅₀ , (96 h) = 450 mg/l	Batchelder et al., 1980
Leopmis macrochirus (fisk)	EDTA	LC ₅₀ , (96 h) = 160 mg/l	Batchelder et al., 1980
Pimephales promelas (fisk)	EDTA	LC ₅₀ , (96 h) = 60 mg/l	Curtis & Ward, 1980
Daphnia Magna (kräftdjur)	DTPA	EC ₅₀ (24 h) = 12 000 mg/l	Sillanpää & Oikari, 1996; Sorvari & Sillanpää, 1996
Daphnia Magna (kräftdjur)	EDTA	EC ₅₀ (24 h) = 610 mg/l	Sillanpää & Oikari, 1996; Sorvari & Sillanpää, 1996
Microtox	DTPA	EC ₅₀ (15 min) = 125 000 mg/l	Sillanpää & Oikari, 1996; Sorvari & Sillanpää, 1996
Microtox	EDTA	EC ₅₀ (15 min) = 3 170 mg/l	Sillanpää & Oikari, 1996; Sorvari & Sillanpää, 1996
Kronisk toxicitet			
Oncorhynchus mykiss (regnbåge)	DTPA	LOEC (23 d) = 4,1 mg/l	Förlin & Lindeström, 1988
Oncorhynchus mykiss (regnbåge)	DTPA	LOEC (4v) = 10 mg/l	Förlin, 1987
Oncorhynchus mykiss (regnbåge)	DTPA	LOEC (7 v) = 4 mg/l	Grotell, 1996
Daphnia magna (kräftdjur)	EDTA	NOEC = 22 mg/l	ECB, 2004

På basis av ovan refererade undersökningar kan en tröskelkoncentration under vilken effekter ej kan förväntas sättas till 3,2 mg DTPA/L.

I toxikologiska sammanhang kan det också vara värt att nämna att starka komplexbildare reducerar såväl bioackumulering som toxicitet av tungmetaller jämfört med när metallerna föreligger i fri jonform. Denna "avgiftningseffekt" har påvisats på de flesta organisationsnivåer i det akvatiska ekosystemet (Landner, 1998).

EDTA har också visat sig kunna stimulera alg tillväxt. Det är ännu inte fullt klarlagt vad detta beror på men en hypotes är att en balanserad tillförsel av komplexbildare minskar den hämning av algers tillväxt som alltför hög halt av en eller flera tungmetaller kan ge upphov till. Experimentella studier (Eklund et al., 2002) har visat att tillväxten av alger exponerade för skogsindustriellt avloppsvatten ökade vid tillsats av EDTA mellan 4 och 8 mg/L. Till detta bör också läggas att kväveinnehållet i EDTA och DTPA molekyler kan bli växttillgängligt för akvatiska växter och alger när komplexbildarna bryts ned, vilket kan bidra till att stimulera alg tillväxten i kvävebegränsade områden.

Toxiciteten hos komplexbildarna DTPA och EDTA har undersökts vid ett flertal tillfällen sedan 1970-talet. Den sammanvägda bilden är att toxiciteten gentemot vattenlevande organismer för dessa substanser är låg. De koncentrationer som uppmäts av komplexbildare i vattnet i primärrecipenter till fabriker som använt ämnena ifråga som tillsatskemikalier har visat på nivåer långt under kända effektnivåer. Komplexbildare bioackumuleras inte och bryts med tiden ned. Det finns således inga tecken på att de restutsläpp av komplexbildare som är aktuella vid cellulosaindustrier i Sverige skulle innebära en risk för negativa effekter på akvatiska organismer i mottagande vattenområden.

8 Underlag till klassificering av DTPA och EDTA

8.1 DTPA

DTPA har i REACH-systemet klassats som reproduktionstoxiskt med riskbenämning H361 (R63, enligt tidigare direktiv 67/548/EEC). Klassificeringen har gjorts utifrån litteraturdata. Som grund för beslutet finns tre studier angivna som referens:

- ✓ En icke namngiven studie från 1994, med tillförlitlighetsfaktor 1, dvs inga restriktioner.
- ✓ Brummet & Mays, 1977, tillförlitlighetsfaktor 2, dvs tillförlitlig med vissa restriktioner
- ✓ Fukuda & Iida H, 1983, tillförlitlighetsfaktor 2

Både DTPA och EDTA binder till huvudsakligen tvåvärda metalljoner. Som beskrivits i kapitel 2 binds olika metaller olika hårt, vilket utnyttjas i bl.a. behandling av tungmetallförgiftning, då Ca-DTPA administreras. Ca-DTPA "släpper" kalciumjonerna och binder i stället tungmetallerna och utsöndras. Även andra metaller som finns i kroppen binds, bl.a. Zn²⁺, för vilket DTPA har en starkare bindning än för Ca²⁺ (se tabell 1). Denna zink-urlakning kan medföra att ett ofött foster inte får tillräckligt med zink, vilket visat sig ge skador. Vid behandling av gravida kvinnor med tungmetallförgiftning ges därför den första behandlingen med Ca-DTPA, varefter vidare behandlingar sker med Zn-DTPA, som är mindre effektivt än Ca-DTPA, men inte visats medföra någon risk för fostret.

Det är denna zink-urlakningsrisk som ligger till grund för klassificeringen som reproduktionstoxisk – inte DTPA i sig.

I litteraturen finns data om vilka mängder DTPA som anses medföra dessa fosterskadande effekter (Domingo, 1998). De flesta studier undersöker effekten av injicerat DTPA, och endast få av oralt administrerat DTPA. I diskussioner och beräkningar i denna rapport har data från injektionsstudier använts utan omräkning till oral dosering. En sammanfattning av litteratur-resultat gällande DTPAs fosterskadande effekt ses i tabell 4. De flesta studier i ämnet DTPA och toxicitet, inklusive fosterskadande effekter, görs utifrån användningen av DTPA för att behandla tungmetallförgiftning, vilket innebär att

studierna inte syftat till att undersöka högsta ofarliga dos utan i stället den lägsta dos vid vilken skador uppstår. Detta gör i sin tur att spridningen av resultaten är större än vid studier av NOAEL, dvs. No Observed Adverse Effect Level. De flesta resultat visar att doser på 300-400 µmol DTPA/kg kroppsvikt och dag ger effekt på foster. Det finns dock resultat som visar att 200-300 µmol DTPA/kg och dag inte ger några fosterskador. Mays resultat från 1976 sticker dock ut då där anges att det redan vid 35 µmol/kg och dag finns risk för skador.

Data indikerar att halterna DTPA har samma effekt oavsett djur (Fukuda & Haruzo, 1988), varför data från försök på råttor och möss har använts i föreliggande studies resonemang och beräkningar.

Tabell 4. Litteraturdata gällande rapporterade fosterskadande doser av DTPA

Organism	Form av DTPA	Administration	Skadlig halt	Referens
Mus	Ca-DTPA	Injektion	720 µmol/kg	Fisher et al., 1978
		Injektion	360 µmol/kg	Fukuda, 1983
Mus	Ca-DTPA	Injektion	360 µmol/kg är OK	Fischer, 1976
Mus	Ca-DTPA	Injektion	35,6 µmol/kg	Mays, 1976
Råtta	Na-DTPA	Oral	254 µmol/kg är OK	Oidentifierad REACH-referens
Råtta	Na-DTPA	Oral	1016 µmol/kg	Som ovan
Mus	Ca-DTPA	Injektion	1440 µmol/kg	Brummett, 1977

8.2 EDTA

Även i REACH-konsortiet för EDTA har litteraturstudier på reproduktionstoxiska data inhämtats. De referenser som används som underlag är

- ✓ Schardein, J.L. et al, 1981, studier på råttor
- ✓ Schardein J.L. et al , 1982, studier på råttor
- ✓ Swenerton, H. et al, 1971, studier på råttor
- ✓ Kimmel, C.A., 1977, studier på råttor

I dessa studier användes doser på ca 3,5 mmol/kg kroppsvikt/dag utan att effekter observerats. Dessa doser anges därför som NOAEL eftersom inga studier redovisas, i vilka effekter av högre doser undersökts.

På flera ställen i litteraturen finns dock uttalat att EDTA kan medföra risk för foster och att det är samma zink-urlakande effekt som orsakar detta. I EU Risk assessment document for EDTA (2004) anges att inga effekter kan ses för 250 mg/kg/dag (ingen referens angiven) och att vid 3 g/kg/dag överlever inga foster (ingen referens). Orsaken till fosterskadorna anges vara Zn-brist. Den kan uppstå antingen genom att EDTA binder Zn eller den diarré hos mammorna som uppkommer vid de halter där även fosterskador observeras.

I dokumentet rekommenderas inte att EDTA klassas som fosterskadande, vilket heller inte är fallet.

9 Humanexponering för DTPA och EDTA från användning i massa- och pappersindustrin

Den human-exponering för DTPA och EDTA från pappersprodukter som av projektgruppen bedöms som relevant för gravida kvinnor är, som tidigare sagts, oral, dvs. genom föda och/eller dryck.

Sådan exponering kan ske på tre sätt:

- ✓ Exponering vid arbete i fabrik
- ✓ Exponering via utlopp från brukens reningsanläggningar till recipient
- ✓ Exponering via pappersprodukter i vardagen. Eftersom det är oral exponering som ger risk för fosterskador, begränsas denna exponeringskälla till papper och kartong som kommer i kontakt med livsmedel, dvs olika typer av förpackningar

Beräkningar och resonemang nedan görs på DTPA. Eftersom DTPA dels är skadligt i lägre doser än EDTA och dels hanteras i ungefär samma mängder som EDTA, representerar beräkningar på DTPA ett "worst case"-scenario. Det innebär att beräkningarna görs utifrån de högsta rapporterade DTPA-halterna i recipient och produkt och de lägsta doser vid vilken skadliga effekter på foster rapporterats.

9.1 Exponering i fabrik

För risk för exponering i fabrik finns redan åtgärder införda i Sverige med rådande arbetsmiljölagsstiftning, då även andra risker för gravida kvinnor finns förknippade med arbete i massa- och pappers-fabrik och som gör att denna personalkategori får arbetsuppgifter utanför lokaler där produktionen sker. Det är lätt att inkludera risk för exponering för komplexbildare för sådana åtgärder. Hanteringen av komplexbildarna sker i slutna system, vilket ytterligare bidrar till att minimera risker för exponering.

9.2 Exponering via recipient

För risken att få i sig farliga mängder via dricksvatten, görs här en enkel beräkning på DTPA:

Den högsta rapporterade halten DTPA i något recipientvatten är 1,4 mg/L (Lindeström och Kind, 1988).

Enligt litteraturen lägst uppmätt dos vid vilken skador observerats är 35,6 $\mu\text{mol/kg}$ och dag, vilket är lika med 0,014 g/kg och dag (molvikt DTPA = 393,5 g/mol), dvs totalt ca 1 g för en person med en antagen kroppsvikt på 60 kg.

Med en halt på 1,4 mg/L behövs alltså en volym på 700 L recipientvatten från omedelbar närhet till utsläppspunkt för att nå upp till en skadlig dos.

9.3 Exponering via innehåll i pappersprodukter i vardagen

För den tredje exponeringsvägen, dvs via pappersprodukter i vardagen, är risken svårare att beräkna, varför beräkningarna görs med s.k. worst cases. Eftersom både EDTA och DTPA har mycket hög löslighet i vatten men mycket låg i fett, torde pappersmuggar för varma drycker vara den pappersprodukt som är den största källan till oral tillförsel av DTPA.

Inledningsvis gjordes analyser på halter av EDTA och DTPA på massa och kartong som kan komma i kontakt med livsmedel. Analyssvaren visas i tabell 2 i kapitel 5.

Beräkningen görs för kaffe i pappersmugg, vilket alltså bedöms kunna representera den högsta risken för DTPA i livsmedel. Följande beräkningsunderlag används:

- ✓ Den högsta halten, 53 000 µg DTPA/kg produkt (pappersmuggsmaterial).
- ✓ Vikt pappersmugg 8 g (uppmätt).
- ✓ All DTPA antas laka ut i kaffet. (I praktiken sker detta inte eftersom det finns vätskebarriärer i materialet.)

Det finns alltså 425 µg DTPA i en pappersmugg. För att komma upp i den lägsta rapporterade dosen DTPA som kan ge effekt, 35,6 µmol/kg/dag, behövs ca 1 g/dag för en person på 60 kg. För den mängden behövs ca 2 350 koppar kaffe.

Sammanfattningsvis kan riskerna för att en gravid kvinna exponeras för skadliga halter DTPA från den mängd som idag används vid svenska massa- och pappersbruk anses vara försumbara.

10 Tekniskt möjliga alternativ till DTPA och EDTA samt utbytbarheten mellan DTPA och EDTA

Det finns idag inga lätt biologiskt nedbrytbara komplexbildare som är lika effektiva som EDTA och DTPA. Framställare av komplexbildare har under lång tid arbetat med att försöka ta fram alternativa produkter som både är effektiva och till alla delar "miljövänliga".

I ett antal olika SSVL-projekt, t.ex. SSVL Projekt 21 "Komplexbildare i skogsindustrin – Teknisk betydelse och miljöaspekter", (SSVL, 1979) och SSVL Projekt 52 "Komplexbildaranvändning inom skogsindustrin" (SSVL, 1984), har över tid olika alternativ till EDTA och DTPA utvärderats med avseende på funktion vid blekning och andra tillämpningar.

Vid ett antal fabriker har också fullskaleförsök gjorts med alternativa komplexbildare. Slutsatsen har i samtliga fall varit att inga "nya" komplexbildare har visats sig lika effektiva som EDTA eller DTPA eller mer biologisk nedbrytbara.

Exempelvis har komplexbildaren NTA inte tillräcklig förmåga att komplexbinda tungmetaller såsom mangan. Andra tänkbara syntetiska och biologiskt nedbrytbara komplexbildare visar på liknande oförmåga. Konsekvenserna med en svagare och mindre effektiv komplexbildare är att förbrukning av andra blekkemikalier ökar dramatiskt, vilket i sin tur påverkar miljön negativt, produktkvaliteten försämras och driftskostnaderna ökar markant.

Försök har också gjorts med alternativ teknik för att ta bort metalljoner från massan som t.ex. genom tvättning med syra men i inget fall har sådan behandling visat sig lika effektiv som behandling med EDTA eller DTPA. Även kvalitetsaspekter, som t.ex. styrkan på massan, försämras vid sådana alternativa tekniker.

I dagsläget kan således inga komplexbildare eller alternativa behandlingar anvisas som i relevanta applikationer kan ersätta DTPA eller EDTA.

Orsaken till att det kan vara svårt för en viss producent att byta ut DTPA mot exempelvis EDTA är till största delen individuell och kopplad till den enskilda processen, råvaran, produkt-kvaliteten och tekniska utformning av systemen.

Varje enskilt bruk brukar vanligtvis välja en applikation och processlösning baserat på de totala miljöeffekterna i utsläppen från vattenreningen och påverkan på närliggande recipient. I de fall man väljer att delvis satsa på komplexbildare på den "bruna sidan", dvs som kan återföras och slutligen förbrännas, används DTPA.

I varje enskilt fall har en total konsekvensanalys med avseende på miljöbelastning, teknisk applicerbarhet och kostnads effektivitet utförts. Således används DTPA bara i de fall där totalnyttan så kräver.

Mängden tillsatt komplexbildare som krävs är mycket individuell och beror på faktorer som:

- ✓ Kvalitén och innehållet av tungmetaller i veden/ flisen
- ✓ Vilken kokmetod som används och därmed olika metaller som kokkemikalie-bas
- ✓ Vilken slutljushet som krävs på produkten
- ✓ Årstidsvariationer och därmed olika mognadsgrader på råvaran, men även olika föroreningsgrader på råvattnet

Slutsatsen blir således att mängden tillsatt komplexbildare varierar mellan de olika produktionsanläggningarna. För att minimera den mängd komplexbildare som används och kan komma att släppas ut måste varje anläggning optimeras genom att:

- ✓ Kartera och utföra en massbalans av komplexbildaren
- ✓ Optimera pH, temperaturer, uppehållstider, doseringar i processen
- ✓ Möjliggör återföring och slutligen förbränning av komplexbildare
- ✓ Optimera externreningen för att uppnå maximal nedbrytning av komplexbildaren

Val av komplexbildare samt nödvändig mängd tillsats är således mycket individuell från bruk till bruk.

11 Ekonomiska, tekniska och miljömässiga konsekvenser av ett förbud mot DTPA

Då det är den zink-bindande effekten av DTPA och inte substansen i sig som föranleder klassificeringen fosterskadande, är det rimligt att anta att även möjliga alternativa komplexbildare har samma funktion och därför medför liknande risker. Nedanstående diskussion kan därför bli aktuell även för andra komplexbildare än DTPA och bli relevant även för alternativen.

11.1 Ekonomiska och tekniska konsekvenser

Många produkter av papper och kartong tillverkas med användning av komplexbildare. Användningen regleras i respektive anläggnings miljödom och föreskriften är vanligen att en tillsats av 1 till 2 kg komplexbildare beräknad som syraform får tillsättas per ton massa. Tillsats av komplexbildaren innebär en kostnad för anläggningarna och under mer än 20 år har man i olika tillämpningar strävat efter att minimera användningen. I de allra flesta tillämpningar har det visat sig att den tekniskt och ekonomiskt optimala tillsatsen ligger inom detta intervall.

Det finns idag inga komplexbildare som har samma goda egenskaper som EDTA och DTPA vad gäller effektivitet i blekprocesser och för att motverka lukt och smak i olika typer av förpackningspapper.

Det nuvarande förslaget till Svanen-kriterium innebär att en tillåten tillsats får vara högst 0,05 kg komplexbildare per ton massa. Skulle detta förslag realiseras innebär det att viktiga produkter inom de högre kvalitetssegmenten för papper och kartong inte skulle kunna Svanenmärkas (eller eventuellt inte kunna tillverkas) och att för alla produkter där komplexbildare idag används skulle kostnaderna och resursanvändningen öka.

Den svenska massa- och pappersindustrin är idag världsledande inom de högre kvalitetssegmenten och fortsatt inriktning mot dessa segment är nödvändig för industrins framtid i Sverige.

Om dessa produkter inte kan tillverkas i Sverige drabbar detta inte bara den svenska massa- och pappersindustrin. Det skulle även innebära att branscher "nedströms" i producentkedjan i Sverige drabbas: Tryckerier, förpackningsföretag, tissetillverkare m.fl. kommer tappa möjligheten till Svanenmärkning då de använder massa, papper eller kartong som tillverkats av svenska producenter på sätt som idag.

Att bedöma de ekonomiska konsekvenserna av att dessa viktiga produktsegment skulle bortfalla är självfallet mycket svårt. För att få en ungefärlig uppfattning om storleksordningen kan vi utgå från att

ungefär 9 miljoner ton massa- och pappersprodukter 2014 tillverkades med användning av EDTA och DTPA. Den svenska massa- och pappersindustrin tillverkade år 2012 ca 15 miljoner ton produkter till ett samlat exportvärde av ca 82 miljarder kronor. En ansats till en ekonomisk bedömning kan vara att anta att en begränsning av användningen av komplexbildare skulle drabba 10-20 % av produktionen vid de bruk som idag använder dem. Detta skulle då betyda ett bortfall av ca 5-10 miljarder kronor i intäkter för dessa bruk.

11.2 Miljömässiga konsekvenser

Varken vid tidigare studier av miljö- och hälsoeffekter av komplexbildare eller i denna utredning har det framkommit att de skulle kunna utgöra en miljö- eller hälsorisk vid de applikationer och mängder som används i skogsindustrin.

Att införa ett Svanenkriterium enligt nuvarande förslag där inte DTPA undantas skulle enligt ovan medföra att användningen skulle upphöra och att industrin där så överhuvudtaget är möjligt skulle försöka kompensera främst genom att tillsätta mer blekmedel och då i första hand peroxider och klordioxid. Detta skulle i sin tur medföra ökad resursförbrukning av peroxider, klordioxid, natriumhydroxid, syrgas och natriumsilikat, men även i form av energi.

Betydande delar av den nuvarande tillverkningen av ljusa produkter är inte möjlig att tillverka även med ökad användning av peroxid eller syrgas.

Vid tillverkning av blekt TCF-massa är tillsats av komplexbildare nödvändig för att nå de produkttegenskaper som önskas. Vid ett förbud mot användande av komplexbildare i halter överstigande 0,05 kg/ton måste därför de bruk som tillverkar sådan massa antingen övergå till att producera massa med tillsats av klordioxid, ECF-processen, eller använda högre tillsatser av peroxid vilket innebär ökad resursanvändning i form av energi och kemikalier.

Även vid ECF-blekning fyller komplexbildare en viktig funktion för att begränsa användningen av klordioxid. Utan komplexbildare krävs mer klordioxid, vilket leder till ökad resursanvändning - i detta fall inte minst energianvändning - samt ökade utsläpp av AOX.

Användning av EDTA och DTPA ger ett visst bidrag till utsläppen av kväve från de bruk som använder dem. Detta bidrag kan oftast delvis, men sällan helt, motverkas genom att den närsalttillsats som görs i bioreningsanläggningarna justeras ned. Tillskottet är emellertid vanligen lågt.

Skulle EDTA och DTPA inte kunna användas vid tillverkningen av massa- och pappersprodukter tyder således allt på att de negativa miljökonsekvenserna överväger.

11.3 Sammanfattande kommentarer

Det finns idag inga komplexbildare som har samma goda egenskaper som EDTA och DTPA vad gäller effektivitet i blekprocesser och för att motverka lukt och smak i olika typer av förpackningspapper.

Skulle EDTA eller DTPA inte kunna användas skulle detta drabba de viktiga och högkvalitativa produktsegment som har stor betydelse för svensk massa- och pappersindustri.

En ansats till en ekonomisk bedömning indikerar att en sådan begränsning skulle kunna betyda ett bortfall av ca 5-10 miljard kronor per år i intäkter för de drabbade företagen.

Inget har framkommit som tyder på att EDTA eller DTPA utgör en miljö- eller hälsorisk vid de applikationer och mängder som används i skogsindustrin.

Skulle användningen tvingas upphöra tyder allt på att de negativa miljökonsekvenserna i form av främst ökad resursanvändning överväger.

12 Slutsatser och rekommendationer för fortsatt användning av komplexbildare i produktion av massa och papper

12.1 Slutsatser

Inget har varken nu eller tidigare framkommit som gör att vare sig EDTA eller DTPA kan betraktas som en risk för vare sig människa, det ofödda barnet eller miljön i de mängder som massa- och pappersindustrin använder idag och med de reningsanläggningar som finns.

Den exponering som människan kan utsättas för genom recipientvatten eller via förpackningar av papper är, enligt de analyser och beräkningar som gjorts på s.k. "worst cases", med en faktor på minst ca 1 000 under de som eventuellt kan vara skadliga.

EDTA eller DTPA är nödvändiga för att kunna tillverka viktiga och högkvalitativa massa- och pappersprodukter som bidrar med miljardintäkter till svensk skogsindustri.

En liten andel av satsad EDTA/DTPA följer med produkten från massa- och pappersbruk. Både EDTA och DTPA avlägsnas/bryts ned till viss del i processsystemen och i en biologisk reningsanläggning med upp till 95 % effektivitet. Komplexbildarna bryts även ned i recipienten.

Användningen av EDTA och DTPA regleras med föreskrifter i brukens miljödomar där tillåten tillsats vanligen ligger på nivån 1-2 kg/ton massa räknat som 100 %-ig syra.

Användningen styrs även av de nu publicerade BAT Conclusions (Kommissionens genomförandebeslut 26 september 2014). I BAT Conclusions (BAT 3) gäller beträffande användningen av komplexbildare att bruken skall sträva efter att begränsa användningen, utvärdera alternativa produkter om de kan förväntas ha bättre egenskaper och följa upp användning och utsläpp.

12.2 Rekommendationer för fortsatt användning av komplexbildare i produktion av massa och papper

Med tanke på de bedömningar som här har presenterats beträffande miljö- och hälsorisker med användningen av EDTA och DTPA, med hänsyn till den mycket stora ekonomiska betydelsen av deras användning och att användningen styrs både av mark- och miljödomstolarnas bedömningar och beslut samt av BAT Conclusions är rekommendationen att EDTA och DTPA fortsatt skall vara undantagna från strikt kravuppfyllelse enligt den Nordiska Svanens krav avseende kemikalier angivna i K2, klassificering av produktionskemikalier i kemikaliemodulen (version 2.2).

13 Referenser

- Alén, R, Virtapohja, J., 1998, Accelerated degradation of EDTA in an activated sludge plant, Pulp & Paper Canada, Vol. 99, Nr. 11
- Allard, A-S., Renberg, L. & Neilson, A.H., 1996. Absence of ^{14}C evolution from ^{14}C –labelled EDTA and DTPA and the sediment/water partition ratio. Chemosphere 33:577-583
- Bishop, W.E. & Maki, A. W., 1980. A critical comparison of two bioconcentration test methods. In: Eaton, J. G. et al. (Eds) Aquatic toxicology pp. 61-77
- Bolton, Jr.H., Li, S.W., Workman, D.J & Girvin, D.C., 1993. Biodegradation of synthetic chelates in subsurface sediments from the southeast coastal plain. J. Environ. Qual. 22:125-132.
- Brummett ES, Mays CW, 1977, *Teratological studies of Zn-DTPA in mice*, vol 33(6), pages 624-6
- Domingo J.L., 1998, Developmental toxicity of metal chelating agents, Reproductive toxicology, vol 15, 5, pp 499-510
- ECB, 2004. Edetic acid (EDTA), Summary risk assessment report. European Chemicals Bureau Special Publication I.04.279
- Ek, M., Remberger, M., Allard, A-S., 1999, Biological degradation of EDTA in pulping effluents at higher pH - a laboratory study, IVL B1322, Stockholm
- Eklund, B.T., Bruno E., Lithner, G. & Borg, H., 2002. Use of Ethylenediaminetetraacetic Acid in pulp mills and effects on metal mobility and primary production. Environmental Toxicology and Chemistry 21: 1040-1051
- Fischer D.R., Mays C.W., Taylor G.N., 1976, Ca-DTPA toxicity in the mouse, Health Phys, vol 28, 5, pp 780-782
- Fukuda S, Iida H, 1983, Toxicological Study on the safety of DTPA as a Drug (I) Teratological Study in the Rat, Hoken Butsuri, vol 18 37-42
- Fukuda S, Iida, H, 1988, Toxicological study of DTPA as a drug (4), Hoken Botsuri, vol 23, 3, pp 195-199
- Förlin, L. & Lindström, L., 1988. Exponering av regnbåge för avloppsvatten från Fors Kartongbruk AB MFG-rapport 1988-05-23
- Grahn, O., 2004, Upptärande och effekter av komplexbildarna EDTA och DTPA i vattenmiljön – litteraturgranskning samt en bedömning av effekter vid framtida användning vid Hylte Bruk, ÅF-Miljöforskargruppen, Arvika
- Grotell C., 1996. Fysiologisk undersökning av regnbåge exponerad för komplexbildare (DTPA). MFG-rapport F96/011
- Jackson, G.A. & Morgan, J.J., 1978. Trace metal-chelator interactions and phytoplankton growth in seawater media: Theoretical analysis and comparison with reported observations. Limnol. Oceanogr. 23:268-282

- Kimmel, C.A., 1977, Effect of Route of Administration on the Toxicity and Teratogenicity of EDTA in the Rat, *Toxicology and Applied Pharmacology* vol 40, 299-306
- Landner, L., 1998. Uppträdande och effekter av de starka komplexbildarna DTPA och EDTA i vattenmiljön En kritisk litteraturgranskning – november 1998. MFG-rapport för AssiDomän Frövi. Stockholm, 1998-11-26
- Lindeström, L., 1994. Komplexbildare i Edeboviken: Fortsatta undersökningar i fält och laboratorium under 1993 och 1994. MFG-rapport F94/19
- Lindeström, L. & Kind, T., 1988. DTPA vid Fors Kartongbruk, effekter på reningsanläggning och recipient. Resultat av utredningsarbeten under 1986-1988. MFG & SM Miljöteknik, F8/036:3
- Mays W.M., Taylor G.N., Fisher D.R., 1976, Estimated toxicity of Ca-DTPA to the Human Fetus, *Health Physics*, vol 30, pp247-249
- Naturvårdsverket 2011, Litteraturstudie Doftämnen, Komplexbildande ämnen, Urval av nya föreskrivna ämnen inom WFD, Övriga.
- Nguyen, D.-K. and A. Bruchet (1994). "High resolution capillary GC-MS analysis of low molecular weight organic compounds in municipal wastewater." *J. high Res. Chromatogr.* **17**: 153-159.
- Pitter, P., Sykora, V., 2001, Biodegradability of ethylenediamine-based complexing agents and related compounds, *Chemosphere* 44, 823-826
- Remberger, M. & Svenson, A., 1997. The fate of EDTA and DTPA in aquatic environments receiving waste water from two pulp and paper mills. SSVL Miljö 95/96, rapport nr.18
- Rudling, L. (1972). "Simultaneous determination of nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetra-acetic acid and diethylenetriaminepenta-acetic acid as their methyl ester derivatives by GLC." *Wat. Res.* **6**: 871-876.
- Schardein, J.L. et al, 1981, Teratogenesis Studies with EDTA and its Salts in Rat, *Toxicology and Applied Pharmacology* vol 61, 423-428
- Schardein J.L. et al , 1982, Teratogenesis Studies with EDTA and its Salts in Rat, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol 61, 423-428
- Sillanpää, M. & Oikari, 1996. Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using Microtox bioassay. *Chemosphere* 32: 1485-1497
- Sorvari, J. & Sillanpää, 1996. Influence of metal complex formation on heavy metal and free EDTA and DTPA acute toxicity determined by *Daphnia magna*. *Chemosphere* 33: 119-1127
- SSVL, 1979, Komplexbildare i Skogsindustrin – Teknisk betydelse och miljöaspekter – slutrapport
- SSVL, 1984, Komplexbildaranvändning inom Skogsindustrin, SSVL 52 slutrapport
- Sternbeck J. Österås A.H., 2012, Screening of complexing agents: EDTA, DTPA, NTA, 1,3-PDTA and ADA, WSP Report
- Svanen, Svanenmärkning av Pappersprodukter – Kemikaliemodul v 2.2, 2013
- Svenson, A. & Kaj, L., 1994. Undersökning av förutsättningar för fotokemisk omvandling av Fe(III)-DTPA i Edeboviken, recipient till Hallsta Pappersbruk. IVL-Rapport 1994-06-07

Swenerton, H. et al, 1971, Teratogenic Effects of a Chelating Agent and their Prevention by Zinc, Science, vol 173, 62-64

Theliander, H., Paulsson, M., Brelid, H., 2001, Introduktion till massa- och pappersframställning, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, 17, 199-201

Umeland, E., 2001, Kartläggning samt förslag till minskning av komplexbildarutsläpp från ett integrerat kartongbruk, Luleå tekniska universitet, Luleå

van Ginkel, C. G., K. L. Vandebroucke and C. A. Stroo (1997). "Biological removal of EDTA in conventionell activated sludge plants operating underv alkaline conditions." Bioresource Technology **59**: 151-155.

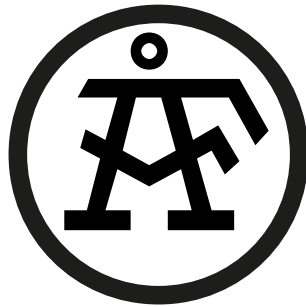
van Dam, R.A., Barry, M.J., Ahokas, J. T., Holdway, D.A., 1999. Investigating mechanisms of diethylenetriamine pentaacetic acid toxicity to the cladoceran, *Daphnia carinata*. *Aquatic Toxicology* **46**: 191-210

van Ginkel, C G., Virtapohja, J. et al, 1999, Treatment of EDTA-containing wastewaters in activated sludge plants, *Tappi Journal*, Vol. 82, Nr. 2

Wanker, T. and S. H. Eberle (1992). "Die gaschromatographische bestimmung von diethylenetriaminpentaessigsäure in oberflächenwasser." Acta Hydrochim. Hydrobiol. **20**: 192-196.

Wolf, K & Gilbert, P.A., 1992. EDTA-Ethylenediamintetraacetic acid In: Huttzinger, O. (Ed.) *The handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3, Part F. Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg. pp. 243-259

ÅF-Industry AB, 2014, "Holmen Paper AB, Bravikens Pappersbruk, Teknisk beskrivning för ansökan om ändring i miljötillstånd för Braviken"



IVL Svenska
Miljöinstitutet

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm
Tel: 010-788 65 00 Fax: 010-788 65 90
www.ivl.se