

기체크로마토그래프/질량분석계에 의한 물시료 중 EDTA와 NTA의 분석 및 위해성 평가

박 송 자, 표 희 수, 홍 지 은

한국과학기술연구원 생체대사연구센터

The Analysis and Risk Assessment of EDTA and NTA in Water Sample by Gas Chromatograph/Mass Spectrometer

Song-Ja Park, Heesoo Pyo and Jee-Eun Hong

Bioanalysis and Biotransformation Research Center,
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA) are various applied as chelating agents for metal ions, then they are widely used in many industrial processes and domestic products. A method is described for the determination of EDTA and NTA in water samples by GC/MS. The reaction temperature, reaction time and pH for esterification of EDTA and NTA were investigated using 10% sulfuric acid-methanol, ethanol and propanol. Optimum conditions were obtained by the esterification in 80°C for 1hr with ethanol. Method detection limits of ethylated EDTA and NTA in the 200 ml of water samples were 0.05 ng/ml, respectively. EDTA and NTA could be determined in the range of 0.05~23.6 and 0.05~7.0 ng/ml in treated water, and in the range of 0.06~25.0 and 0.05~6.40 ng/ml in raw water respectively. Risk assessments with EDTA and NTA exposure by drinking water ingestion were carried out. Based on the results of analysis, chronic daily intakes of EDTA and NTA would be less than the value of acceptable daily intake or tolerable daily intake.

Key words : EDTA, NTA, derivatization, risk assessment

서 론

EDTA와 NTA는 합성세제나 화장품, 식품 첨가제, 섬유처리제 등에 첨가되는 물질로서 널리 사용됨에 따라 환경중에 쉽게 노출되는 물질이다.¹⁾ 이들은 강한 킬레이트제로서 금속과 결합하여 착화합물을 형성, 수용액에 쉽게 용해됨에 따라 생활하수나 공업폐수로 방출될 수 있다.²⁾

NTA는 International Agency for Research on Cancer (IARC)에서 인간에게 발암성의 가능성이 있는

물질인 2B 그룹으로 선정되어 있는 물질로서³⁾ NTA의 과량 섭취시 혈당치가 상승하며 신관(renal tubulate)세포에 독성이 증가하고 종양이 발생하는 등 인체에 위해한 물질로 보고되고 있다.⁴⁾ EDTA의 rat의 복강내 주사투여시 LD50는 397 mg/kg,⁵⁾ NTA의 rat의 경구투여시 LD50는 1100 mg/kg⁶⁾으로 보고되고 있다. 음용수 중의 세계보건기구(WHO)의 guideline은 NTA는 200 ng/ml, EDTA는 600 ng/ml이다.¹⁾

EDTA와 NTA를 분석하기 위한 방법으로는 착

화합물 형성에 이은 spectrophotometer로의 분석법이나 polarography, chromatography 등이 있다. Spectrophotometry⁷⁾나 polarography^{8), 9)}를 이용한 분석법은 EDTA와 NTA의 분리가 불가능할 뿐 아니라 유사한 착화합물을 형성할 수 있는 다른 킬레이트제가 공존할 경우 이들도 모두 합하여 검출되는 경우가 발생할 수 있다. ASTM method⁷⁾에 따르면 지르코늄-자일레놀 오렌지 착물을 이용한 spectrophotometry 방법에 의한 EDTA의 검출한계는 500 µg/l로 높을 뿐 아니라 NTA나 polyphosphate 등의 유사한 구조를 가진 킬레이트제가 포함되어 있을 경우 같은 종류의 반응을 일으켜 EDTA와 구분이 불가능하다. EDTA와 NTA를 분리하여 검출하기 위해서 HPLC,^{10), 11)} IC,¹²⁾ GC¹³⁾⁻¹⁵⁾ 등 크로마토그래피를 사용하여야 하며 HPLC를 사용하는 경우는 이온쌍 컬럼으로 EDTA 등의 킬레이트제를 분리한 후 전기화학적 검출기 (ECD)나 자외선검출기 (UVD)로 검출한다. 이 방법은 특별한 전처리 과정이 없이 분석과정을 단순화할 수 있는 장점이 있으나 검출한계가 GC에 비해 상대적으로 높은 단점이 있다. EDTA와 NTA를 GC로 분석하기 위해서는 EDTA와 NTA의 극성을 줄여 휘발성을 높이기 위하여 카르복실기의 유도체화가 필요하며 일반적인 카르복실기의 유도체화방법은 산성조건에서의 에스테르화하거나^{2), 15), 16)-18)} 실릴화¹⁹⁾하는 방법이 알려져 있다. GC를 이용한 분석에서 검출기로 NPD나 FID 등을 사용하는 경우에 비해 MSD를 사용하면 분자량 및 분자구조의 확인이 용이하고 SIM방법을 사용함으로써 바탕선을 최소화하여 검출한계를 낮출 수 있다는 장점이 있다.

EDTA나 NTA가 환경중에 널리 방출됨에 따라 여러 가지 수질시료에서 검출된 사례가 있다. 미국의 폐수에서는 EDTA가 50~500 µg/l의 농도범위로 검출되었고²⁰⁾ NTA의 경우도 캐나다의 음용수에서 0.2~3.4 µg/l (평균 2.8 µg/l), 원수에서 0.2~33.5 µg/l (평균 3.9 µg/l)의 농도로 검출된 바 있다.²¹⁾ 또한 미국 뉴욕주의 수돗물에서도 평균 2.1 µg/l의 농도로 검출되었다.²²⁾

본 연구에서는 물시료중에 포함된 EDTA와 NTA를 GC/MS로 분석하기 위하여 물시료를 증발시킨 후 에스테르화하기 위한 최적조건을 조사하고 각 반응시약에 따른 검량곡선을 작성하고

검출한계를 조사하였다. 또한 전국 정수장에서 채취한 정수 및 원수중의 EDTA와 NTA의 농도를 조사하고 정수중의 농도를 이용하여 음용수 섭취를 통한 위해성 평가를 실시하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

1) 실험기구

본 연구에서 EDTA와 NTA의 분석에 사용한 GC/MS는 Hewlett-Packard사의 HP5890 series II plus GC와 5972 series mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 HP 7673 autoinjector 및 controller를 사용하여 주입하였다. 자료분석을 위하여 HP Vectra PC의 G1034C MS Chemstation과 printer를 사용하였다. 추출 시료의 농축은 Corning사의 가열판과 Buchi사의 회전 진공 증발기를 사용하였고 shaker는 Edmund Buhler사의 SM25를 사용하였다. 에스테르화의 반응을 위해 Thermolyne사의 dry bath를 사용하였다.

2) 실험시약

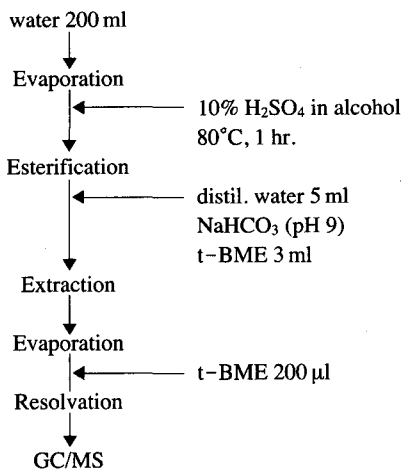
본 연구에서 사용된 EDTA와 NTA는 Aldrich사에서 구입하였으며, 황산 및 알콜은 Baker사의 HPLC급 시약을 사용하였다. 증류수는 Milli-Q 및 Milli-RO system을 통과한 3차 증류수를 사용하였고 탄산수소나트륨은 Kanto사, 무수황산나트륨은 Baker사의 특급 시약을 구입하여 사용하였다.

EDTA와 NTA를 각각 100 µg/ml의 수용액을 만든 후, 이들을 희석하여 50 µg/ml의 혼합표준용액을 만들어 사용하였다. 내부표준물질은 triphenylphosphate 100 µg/ml 메탄올 표준용액을 제조하여 사용하였다.

2. 실험 방법

1) 시료전처리

EDTA와 NTA 표준혼합용액이 포함된 물시료 200 ml를 증발시킨 다음 10% 황산이 포함된 메탄올, 에탄올 및 프로판올 용액 각각 1 ml를 넣고 가열기에서 반응시켰다. 1시간 후 가열기에서 꺼내어 식히고 증류수 5 ml와 탄산수소나트륨을 넣어 증발시킨 다음 t-BME 3 ml를 넣어 추출하였다. t-BME 층을 취해 수분을 제거한 다음 진공회전증



Scheme 1. Sample preparation procedure of EDTA and NTA with esterification.

발기에서 증발시켰다. 시험관에 남은 잔사를 200 µl의 t-BME로 녹여 vial에 담고 GC/MS에 주입하였다(Scheme 1).

2) GC/MS 분석

표준물질 혼합용액을 에스테르화한 후 mass range 40~700 amu로 Table 1에 나타난 오븐 온도 프로그램에 따라 EDTA와 NTA를 분리하였다. 각 물질의 질량 스펙트럼을 확인한 다음 특성이온을 선택하여 이온 선택 분석법(selected ion monitoring mode)에 따라 크로마토그램을 얻었다.

3) 검량곡선 작성 및 검출한계 조사

물시료 200 ml 중의 농도가 0.05~10 ng/ml가 되도록 표준혼합용액을 첨가한 후 1)에 제시한 방법에 따라 전처리한 후 GC/MS로 측정하여 얻어진 크로마토그램으로부터 검출한계를 구하고 검량곡선을 작성하였다.

4) 실제시료의 분석

전국의 35개 정수장에서 채취한 정수시료 210개와 4대강의 원수시료 48개 등 총 258개 시료를 대상으로 1)에서 제시한 방법에 의해 분석하였다.

3. 위해성 평가

인체노출 평가에서는 Monte-Carlo simulation (Crystal Ball ver. 4.02, Decisioneering, Inc., 1996)을

Table 1. GC/MS operation conditions for EDTA and NTA

-Column : Ultra-2 (Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 25 m × 0.2 mm I.D. × 0.33 µm film thickness)
 -Carrier gas : He at 0.8 ml/min.
 -Splitless Injection port temp : 250°C
 -Transfer line temp. : 280°C
 -Oven temp. program:

initial temp. (°C)	initial time (min.)	rate (°C/min.)	final temp. (°C)	final time (min.)
100	0	15.0	310	6

-Run Time : 20.0 min.
 -SIM mode (solvent delay : 5.0 min)

I. Methanol

Group	Start time (min.)	Selected Ions, m/z
1	5.0	174 146 116 289 326

II. Ethanol

Group	Start time (min.)	Selected Ions, m/z
1	5.0	202 130 275 331 326

III. Propanol

Group	Start time (min.)	Selected Ions, m/z
1	5.0	230 144 314 326 373

사용하여 지역별 오염도 자료로부터 인체노출평가를 수행하였다. 검출한계 이하로 나타난 시료에 대해서는 EDTA와 NTA의 검출한계 농도의 1/2 값을 사용하여 오염도 자료에 포함하여 사용하였다.

노출평가 계산에 사용한 여러 자료중 국내의 성인 평균 체중은 60 kg (공업진흥청, 1997년 표준체위 조사보고서)을, 일일 음용수 섭취량은 1.4 l/day (90%값이 2.0 l/day, U.S.EPA, 1989)를 사용하였으며, 이 값들은 각각 normal distribution을 사용하여 simulation을 수행하였다. 음용수를 통해 노출된 기간은 30년 (U.S. EPA, 1989)으로 가정하여 계산하였고 기대시간은 비발암 물질이므로 노출기간과 같은 30년을 사용하였다. 비발암 물질인 EDTA는 reference dose (RfD)값이 정해지지 않았고 ADI(acceptable daily intake)값이 제시되어 있어 이 값으로 위해도를 비교하였으며 NTA는 발암가능성이 있는 물질로 분류되어 있으나 아직 독성 data 등이 충분치 않는 등으로 역시 RfD값이 정해지지 않아 일일 섭취 허용량인 TDI (tolerable daily intake)값으로 비교하였다.

결과 및 고찰

1. 유도체화의 최적 조건 조사

EDTA와 NTA를 GC/MS로 분석하기 위한 카복실기의 에스테르화의 최적 조건을 조사하기 위하여 유도체시약의 종류, 반응시간 및 반응온도를 변화시키면서 반응성을 비교하였다. 첫째, 유도체화 시약에 따른 반응성을 비교하기 위하여 반응시약을 10% 황산이 포함된 메탄올, 에탄올 및 프로판올로 바꾸어서 감도를 비교하였다. 그 결과 EDTA와 NTA 모두 프로판올의 경우가 가장 높은 반응성을 나타내었으며 에탄올의 경우는 프로판올의 82.7%와 85%의 반응성을 나타내어 큰 차이는 없었던 반면 메탄올은 32.1%와 23.7%의 반응도에 그쳤다(Fig. 1).

세가지 반응에 따른 GC/MS로 얻은 크로마토그램과 질량스펙트럼을 Fig. 2와 3에 나타내었다. 각 반응에 의한 질량 스펙트럼은 유사한 양상을 나타내었는데 EDTA와 NTA 모두 분자이온이 검출되었으며 EDTA는 분자이온이 반으로 갈라진 토막이온이 base peak로 나타났으며 NTA는 $[M - CH_2COOR]^+$ 토막이온이 base peak로 나타났다.

둘째, 반응시간을 10분부터 3시간까지 변화시키면서 반응도를 비교한 결과 10분부터 1시간까지는 반응시간과 반응도가 비례하여 증가하였으며 1시간 이후에는 거의 차이가 없었다(Fig. 4). 마지막으로 60°C와 80°C에서 1시간 반응시켜 반응성을 비교한 결과 모든 반응시약에서 80°C의 경우

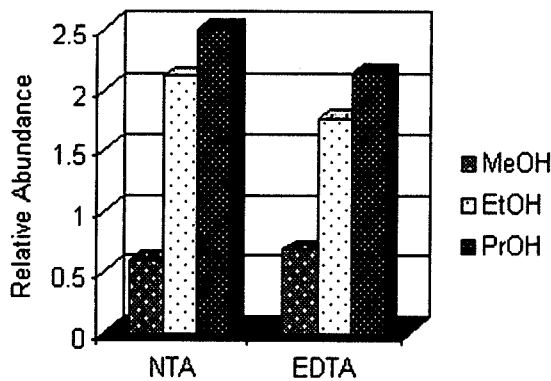


Fig. 1. Effects of derivatization reagent on the esterification of EDTA and NTA.

가 반응성이 높게 나타나 EDTA와 NTA의 에스테르화를 위해서 고온에서 충분한 시간의 반응이 필요함을 확인하였다(Fig. 5).

이상의 결과에서 유도체화 시약을 프로판올이나 에탄올을 사용하고 80°C에서 1시간 반응시킨 경우의 반응성이 가장 높은 것으로 나타났으나 프로판올을 사용할 경우 추출 후 농축시 증발에 걸리는 시간이 에탄올의 경우보다 길어진다는 단점이 있었다.

2. 수질시료 중 회수율 조사

수질시료중의 회수율을 조사하기 위해 추출시의 pH를 3에서 9까지 변화시키면서 pH에 따른 추출 회수율을 비교하였다. 그결과 pH 9에서 추출할 경우의 회수율이 가장 높게 나타났다. NTA의 경우는 pH 3일때의 회수율이 pH 9인 경우의 71.4%였고 pH 5와 7인 경우는 90% 정도로 나타났고 EDTA의 경우는 pH 3일 때 회수율이 24.5%에 불과했고 pH 5와 7인 경우는 80% 정도를 나타내었다(Fig. 6).

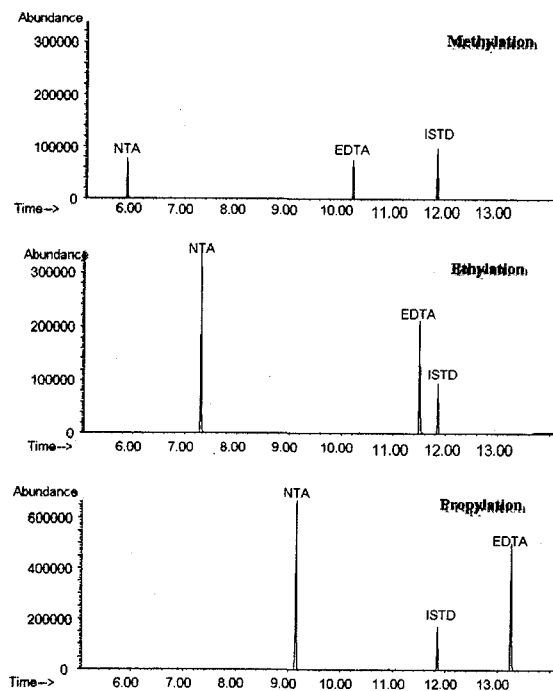


Fig. 2. Total Ion Chromatograms of ester derivatives of EDTA and NTA.

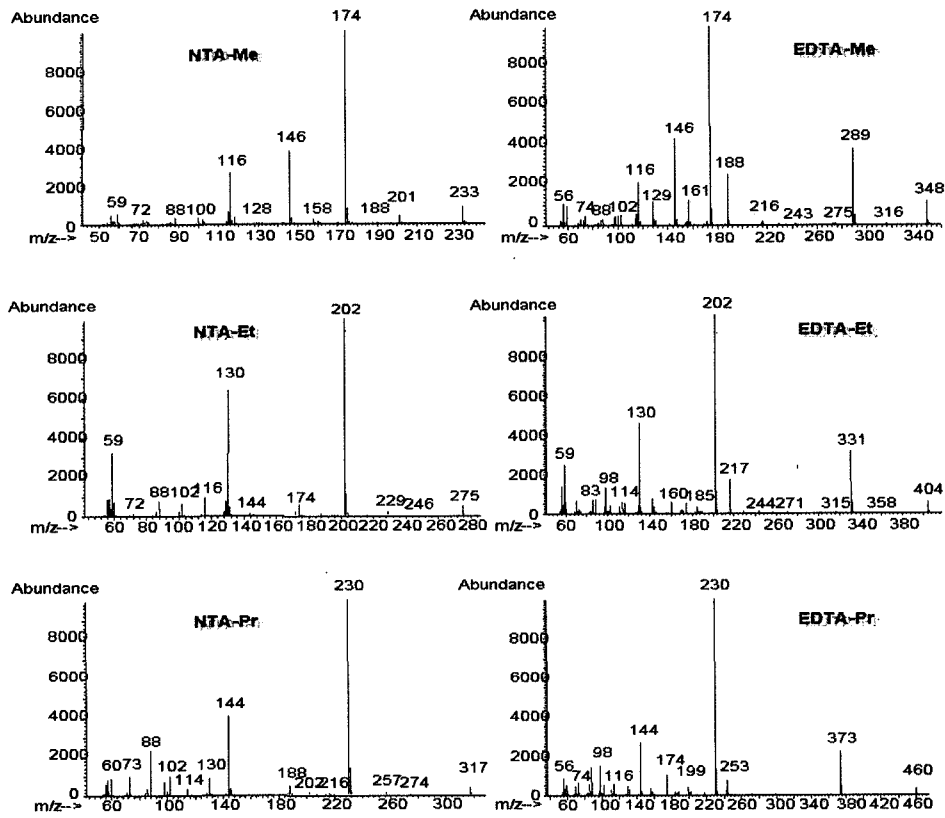


Fig. 3. Mass spectra of ester derivatives of EDTA and NTA.

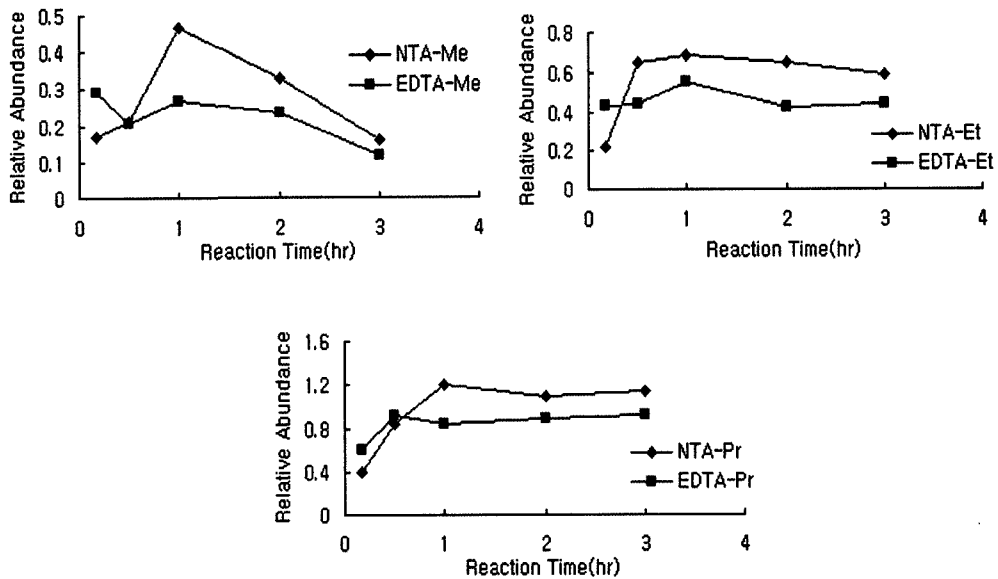


Fig. 4. Effects of reaction time on the esterification of EDTA and NTA.

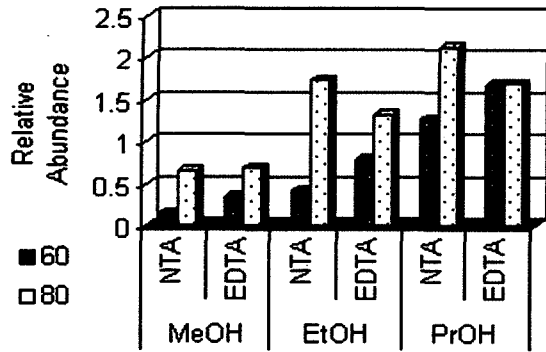


Fig. 5. Effects of reaction temperature on the esterification of EDTA and NTA.

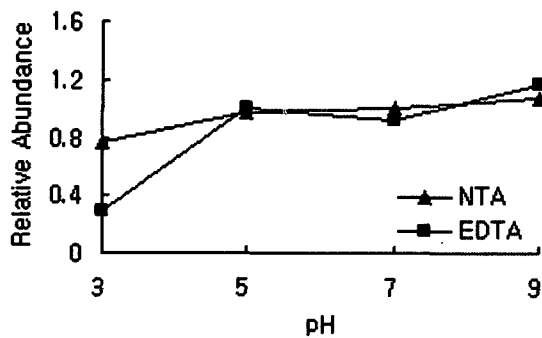


Fig. 6. Effects of pH on the extraction of EDTA and NTA.

Table 2. Extraction recoveries of EDTA and NTA

Compounds	Recoveries (%)			
	10 ng/ml		1 ng/ml	
	mean (%)	RSD (%)	mean (%)	RSD (%)
EDTA	90.3	4.9	88.2	4.7
NTA	85.4	6.0	85.3	6.9

(n=5)

Table 3. Calibration table and detection limits of EDTA and NTA.

Compounds	Quantitation Ions	Concentration range (ng/ml)	Calibration table (y = ax + b)			MDL (ng/ml)	
			a	b	r		
NTA	MeOH	174	0.1 ~ 10.0	0.594	0.0055	0.999	0.1
	EtOH	202	0.05 ~ 10.0	2.10	0.00918	0.999	0.05
	PrOH	230	0.05 ~ 10.0	2.48	0.00388	1.000	0.05
EDTA	MeOH	174	0.1 ~ 10.0	0.685	0.00598	0.999	0.1
	EtOH	202	0.05 ~ 10.0	1.69	0.00361	1.000	0.05
	PrOH	230	0.05 ~ 10.0	2.15	-0.00401	1.000	0.05

물시료 200 ml를 증발시킨 후 10% 황산이 포함된 에탄올로 반응시킨 후 pH 9에서 회수율을 조사한 결과 10 ng/ml의 농도에서는 NTA는 85.4%, EDTA는 90.3%의 회수율을 나타내었고, 1 ng/ml의 농도에서는 NTA는 85.35, EDTA는 88.2%로 나타내었고 RSD도 모두 10% 미만으로 나타나 재현성도 우수한 것으로 나타났다 (Table 2).

3. 검량곡선 작성 및 검출한계 조사

메탄올, 에탄올 및 프로판올을 사용한 유도체화에 의한 검정곡선을 작성하고 각 유도체화 방법에서의 검출한계를 조사하였다. 물시료 200 ml를 사용하여 농축 및 반응한 후 GC/MS로 분석한 결과 세가지 방법 모두 검량곡선의 직선성이 r = 0.999 이상으로 우수하였고 검출한계는 메탄올의 경우가 0.1 ng/ml, 에탄올과 프로판올의 경우는 0.05 ng/ml으로 나타나 에탄올이나 프로판올을 사용한 반응에 의한 분석이 더 낮은 농도까지 검출이 가능하였다. Table 3에 세가지 에스테르화에 의한 검량곡선과 검출한계를 나타내었다.

4. 실제시료의 분석

1998년 12월부터 2000년 2월에 걸쳐 전국 35개 정수장의 정수시료 210개 및 4대강의 원수시료 48개 등 총 258개 시료중의 EDTA와 NTA를 검출하였다. 시료 200 ml를 증발시킨 후 에탄올로 유도체화하여 GC/MS로 분석한 결과 정수중에서는 EDTA는 203개 시료에서 0.05 ~ 23.6 ng/ml (평균 1.81 ng/ml) 범위로 검출되었고, NTA는 172개 시료에서 0.05 ~ 7.0 ng/ml (평균 0.58 ng/ml) 범위로 검출되었다. 또한, 원수중에서는 EDTA는 48개 전 시료에서 0.06 ~ 25.1 ng/ml (평균 3.51 ng/ml) 범위로 검출되었고, NTA는 45개 시료에서 0.05 ~ 6.40

Table 4. Analytical results of EDTA and NTA

	EDTA			NTA		
	Concentration range (ng/ml)	mean (ng/ml)	No. of detected samples	Concentration range (ng/ml)	mean (ng/ml)	No. of detected samples
Treated water	0.05~23.6	1.81	203/210	0.05~7.00	0.58	172/210
Raw water	0.06~25.0	3.51	48/48	0.05~6.40	0.63	45/48

Table 5. Chronic daily intake of EDTA and NTA in treated water (mg/kg-day)

Compounds	인체노출 percentile 값				
	Mean	25%	50%	75%	95%
EDTA	4.34E-05	5.62E-06	1.49E-05	3.97E-05	1.68E-04
NTA	1.14E-05	3.17E-06	7.64E-06	1.59E-05	3.46E-05

ng/ml (평균 0.63 ng/ml) 범위로 검출되었다 (Table 4).

5. 위해성 평가

전국 정수장에서 채취한 210개 정수시료에서 측정된 EDTA와 NTA의 농도로부터 음용수로 인한 위해성 평가를 실시하였다. 인체노출 평가에서는 point value를 사용하여 올 수 있는 불확실성을 최소화하기 위하여 분포값을 이용하고, 그 분포값 범위 안에서 발생할 수 있는 여러 가지 상황을 고려해 주고 최종적인 결과를 발생확률값으로 제시하는 Monte-Carlo simulation (Crystal Ball ver. 4.02, Decisioneering, Inc., 1996)을 사용하여 지역 별 오염도 자료로부터 인체노출평가를 수행하였다.

음용수를 통해 노출된 기간은 30년 (U.S. EPA, 1989)으로 가정하여 계산하였고 기대시간은 비발암 물질이므로 노출기간과 같은 30년을 사용하였다. 이때 만성 1일 노출량 (Chronic Daily Intake, CDI; 단위 : mg/kg/day)은 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$CDI = \frac{(\text{오염도} \times \text{노출기간} \times 365\text{일} \times 1\text{일 음용수섭취량})}{(\text{체중} \times \text{기대시간} \times 365\text{일})}$$

단위 : CDI : mg/kg/day 오염도 : m/g/l
 노출기간 : year 1일음용수 섭취량 : l
 체중 : kg 기대시간 : year

EDTA는 총 210개 시료중 203개 시료에서 0.00005~0.0236 mg/l의 농도범위로 검출되었으며, 95 percentile에서의 전국의 인체 노출량은 1.68 ×

10⁻⁴ mg/kg-day로 계산되었다. 이 값은 평생 노출 되어도 유해영향이 나타나지 않는 수준인 ADI (acceptable daily intake) 값인 0.25 mg/kg-day¹⁾에 크게 못미치는 것으로 안전한 수준으로 평가된다 (Table 5).

NTA는 총 210개 시료중 172개 시료에서 0.00005~0.007 mg/l의 농도범위로 검출되었으며, 95 percentile에서의 전국 인체 노출량은 3.46 × 10⁻⁵ mg/kg-day로 계산되었다 (Table 5). NTA는 식품 또는 음용수에 들어있으나 건강에 위험성 없이 일생동안 매일 섭취할 수 있는 물질의 추정량인 TDI (tolerable daily intake) 값이 0.01 mg/kg-day으로 제시 되어 있으며¹⁾ 본 조사에서 나타난 인체노출량은 이 값에 크게 못미치는 것으로 안전한 수준으로 평가된다.

결 론

본 연구에서 GC/MS를 사용하여 물시료 중에서 EDTA와 NTA를 분석하기 위해 유도체화 반응의 조건을 조사하고 실제시료를 분석, 위해성 평가를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EDTA와 NTA의 최적 분석조건은 10% 황산이 포함된 에탄올을 반응시약으로 사용하여 80°C에서 1시간 반응시킨 경우의 반응성이 가장 높게 나타났다.

2. 물시료 200 ml를 농축한 후 에탄올에 의해 유도체화 할 경우 검량곡선의 직선성도 우수하였고 검출한계가 0.05 ng/ml로 미량의 EDTA와 NTA의

분석이 가능한 것으로 나타났다.

3. 전국 정수장의 정수 및 원수시료 중 EDTA와 NTA의 농도를 조사한 결과 정수중에서는 EDTA는 203개 시료에서 0.05~23.6 ng/ml (평균 1.81 ng/ml) 범위로 검출되었고, NTA는 172개 시료에서 0.05~7.0 ng/ml (평균 0.58 ng/ml) 범위로 검출되었다. 원수중에서는 EDTA는 48개 전시료에서 0.06~25.1 ng/ml (평균 3.51 ng/ml) 범위로 검출되었고, NTA는 45개 시료에서 0.05~6.40 ng/ml (평균 0.63 ng/ml) 범위로 검출되었다.

4. 검출된 농도를 사용하여 위해성 평가를 실시한 결과 EDTA와 NTA 모두 만성일일노출량이 일일허용 섭취량에 크게 못미치는 것으로 나타나 안전한 수준으로 평가되었다.

참 고 문 헌

1. WHO. Guidelines for drinking-water quality. 2nd ed. 1996; pp. 561-573.
2. N.Yoshinori and O. Tameo. Determination of nitrilotriacetic acid and ethylenediaminetetraacetic acid in environmental samples as their methyl ester derivatives by gas chromatography-mass spectrometry. *J. of Chromatogr. A.* 1995; 690:109-118.
3. Micromedex Inc. TOMES Plus Vol. 36 HSDB. 1998.
4. R.A.Goyer. Renal tumors in rats given trisodium nitrilotriacetic acid in drinking water for two years. *Journal of the National Cancer Institute.* 1981; 66:869-880.
5. Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju., Archives of Industrial Hygiene and Toxicology., V.7, 1956-.
6. Angewandte Chemie, International Edition in English., VCH Pub., Inc., V.1- 1962-.
7. R.A. Storer et al. ASTM. Annual book of ASTM standards. vol. 11.02. 1996; pp. 193.
8. M. Fayyad et al. Indirect trace determination of EDTA in waters by potentiometric stripping analysis. *Analytical Letters.* 1988; 21(8):1425-1432.
9. R.J. Stolzberg. Determination of ethylenediaminetetraacetate and nitrilotriacetate in phytoplankton media by differential pulse polarography. *Anal. Chim. Acta.* 1977; 92:139-148.
10. J. Dai and D.R. Helz. *Anal. Chem.* 1988; 60:301.
11. P. Bergers and A. Groots. *Water Res.* 1994; 28(3):639-642.
12. D.L. Taylor and P.M. Jardine. Analysis of cobalt (II) EDTA and cobalt (III) EDTA in pore water by ion chromatography. *J. of Environ. Qual.* 1995; 24:789-792.
13. J. Sorvari et al. *Analyst.* 1996; 121:1335-1339.
14. C. Randt et al. Analysis of NTA, EDTA and DTPA in water, particularly waste water. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993; 346:728-731.
15. Y.K. Chau et al. A GC method for the determination of NTA in lake water. *J. of Chromatogr. Sci.* 1971; 9:271-275.
16. J. Gardiner. Improved method for the determination of EDTA in aqueous environmental samples by gas-liquid chromatography. *Analyst.* 1977; 102:120-123.
17. T. Wanke and S.H. Eberle. Gas chromatographic determination of DTPA in surface water. *Acta Hydrochim Hydrobiol.* 1992; 20(4):192-196.
18. M.L. Blank and F. Snyder. Quantitative chromatographic method for the determination of low levels of NTA and EDTA in DTPA. *J. of Chromatogr.* 1979; 170:379-383.
19. R.J. Stolzberg and D.N. Hume. Determination of NTA in environmental water by gas chromatography of trimethylsilyl ester. 1977; 49(3):374-378.
20. A.M. Van Dijk-Looyard et al. EDTA in drinking-water and surface water. National Institute of Public Health and Environmental Protection. 1990.
21. M. Malaiyandi et al. O'Grady R.A national survey of NTA in Canadian drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 1979; 13:59.
22. M.K. Firestone et al. pathway of degradation of NTA by a *Pseudomonas* species. *Applied Environ. microbiol.* 1978; 35:955-961.