

# Miljøprojekt nr. 166

1991

## Overfladeaktive stoffer - spredning og effekter i miljøet

Miljøministeriet  
**Miljøstyrelsen**

## Miljøprojekt

- Nr. 62 : Luftforurening med kvælstofxider i Danmark  
Nr. 63 : Anvendelse af analyseresultater ved vandkontrol  
Nr. 64 : Kosmetik - bivirkninger  
Nr. 65 : Miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand  
Nr. 66 : Undersøgelser af blødt aggressivt vand  
Nr. 67 : Kilder til grundvandsforurening  
Nr. 68 : Overflade aktiveret iltning af ferrojern i vand fra Hvidmosen  
Nr. 69 : Forbrug og forurening med chlorphenoler  
Nr. 70 : Organiske opløsningsmidler  
Nr. 71 : Kviksølv i havneslam  
Nr. 72 : Organic solvents  
Nr. 73 : Arealanvendelse og geologi – nitrat i grundvand  
Nr. 74 : Kviksølv i danske ferskvandsøkosystemer  
Nr. 75 : Forureningstilstanden i danske svømmebade  
Nr. 76 : Nitrat og pH i drikkevand  
Nr. 77 : Kviksølv i jord  
Nr. 78 : Draenvandskvalitet fra pyritholdige arealer  
Nr. 79 : Leptospirabakterier i rotter ved dambrug og landbrug  
Nr. 80 : Svømmebade og sygdomsrisici  
Nr. 81 : Lokale forureninger og helbredseffekter  
Nr. 82 : QSAR og toksikologi – en ny strategi i kemikalievurdering  
Nr. 83 : Forurening fra gamle affaldsdepoter uden kemikalieaffald  
Nr. 84 : Alternativ lossepladsteknologi – en litteraturgennemgang  
Nr. 85 : Tilførsel af næringsstoffer til vandløb  
Nr. 86 : Genanvendelse af tekstilaffald  
Nr. 87 : Substitution af PVC-plast med andre plastmaterialer  
Nr. 88 : Emballage til mælk og juice  
Nr. 89 : Vandressourcerne og klimasvingninger  
Nr. 90 : Nikkelafgivelse fra metallegeringer  
Nr. 91 : Algetoksicitetstest  
Nr. 92 : CFC-forbrugsmønster i Danmark  
Nr. 93 : Mikrobiel nedbrydning af miljøfremmede stoffer i grundvand  
Nr. 94 : Genanvendelse af madaffald fra storkøkkener i København  
Nr. 95 : Bundfaunaundersøgelser som redskab til overvågning  
Nr. 96 : Svowlrintedannelse og -kontrol i trykledninger  
Nr. 97 : Renere teknologi i fiskeindustrien  
Nr. 98 : Renere teknologi i træ- og møbelbranchen  
Nr. 99 : Kompostering af haveaffald i Frederiksborg amt  
Nr. 100 : Hazard Assesment of 1,1,1-Trichloroethane  
Nr. 101 : Organiske opløsningsmidler i husholdningsprodukter  
Nr. 102 : Fuglefaunaen på konventionelle og økologiske landbrug  
Nr. 103 : Sprøjtefri randzoner i kornmarker  
Nr. 104 : Miljøforbedring ved hovedseparation i rejepilleindustrien  
Nr. 105 : Forbrug af og forurening med bly i Danmark  
Nr. 106 : Haloner – forbrugsmønster i Danmark  
Nr. 107 : Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand  
Nr. 108 : Madaffald fra storkøkkener – organisation af indsamling og oparbejdning  
Nr. 109 : Erstatningsstoffer for fosfat – spredning og effekter i miljøet  
Nr. 110 : Olie/kemikalieaffald – en spørgeskemaundersøgelse  
Nr. 111 : Undersøgelser af vejledende pyritgrænseværdier  
Nr. 112 : Kvantitative og kvalitative kriterier for risikoaccept  
Nr. 113 : Storskrald og haveaffald  
Nr. 114 : Papirindsamling via specialcontainere og genbrugsstation  
Nr. 115 : Vandmiljøplanens overvågningsprogram

Fortsættes på omslagets side 3.

**Miljøprojekt nr. 166**

**1991**

**Overfladeaktive stoffer  
- spredning og effekter  
i miljøet**

Axel Damborg og Niels Thygesen  
Vandkvalitetsinstituttet

**Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen**

Miljøstyrelsen vil, når lejlighed gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

## Indhold

<u>1.</u>	<u>Indledning</u>	5
<u>2.</u>	<u>Sammenfatning</u>	6
<u>3.</u>	<u>Baggrund</u>	10
3.1	Detergenttyper	10
3.2	Detergenteres funktion	11
3.3	Udvikling i detergentanvendelse	14
3.4	Mængdemæssig anvendelse i Danmark	16
<u>4.</u>	<u>Vurderingsstrategi</u>	20
4.1	Potentielle spredningsveje	21
4.2	Nødvendige oplysninger	21
4.3	Stofgruppering	22
4.4	Litteratursøgning	23
<u>5.</u>	<u>Anionaktive detergenter</u>	28
5.1	Skæbne og nedbrydelighed	29
5.1.1	Carboxylater (sæber)	30
5.1.2	Alkylsulfonater	33
5.1.3	Alkylsulfater	39
5.1.4	Organofosfater	42
5.2	Økotoxicitet	43
5.2.1	Carboxylater (sæber)	43
5.2.2	Alkylsulfonater	44
5.2.3	Alkylsulfater	48
5.2.4	Organofosfater	49
5.3	Sammenfatning	50

<u>6.</u>	<u>Nonionaktive detergenter</u>	54
6.1	Skæbne og nedbrydelighed	55
6.1.1	Alkoholethoxylater	56
6.1.2	Øvrige alkylethoxylater	59
6.1.3	Alkylphenolethoxylater	60
6.1.4	Blokpolymerer	64
6.2	Økotoksicitet	64
6.3	Sammenfatning	67
<u>7.</u>	<u>Kationaktive detergenter</u>	70
7.1	Skæbne og nedbrydelighed	72
7.2	Økotoksicitet	77
7.3	Sammenfatning	81
<u>8.</u>	<u>Amfotere detergenter</u>	84
8.1	Skæbne og nedbrydelighed	84
8.2	Økotoksicitet	85
8.3	Sammenfatning	86
<u>9.</u>	<u>Konklusion</u>	87
9.1	Skæbne og nedbrydelighed	87
9.1.1	Vurdering af nedbrydelighedsmetoder	90
9.2	Økotoksicitet	90
9.3	Miljømæssige koncentrationer	92
9.4	Miljøfarlighedsvurdering	95
<u>10.</u>	<u>Referencer</u>	100
<u>Appendix A:</u>		
	Beregningsgrundlag for vurdering af anvendte detergentmængder i Danmark	110

## 1. Indledning

Projektet "Vaske- og rengøringsmidlers miljømæssige skæbne og effekt" er et konto 12 projekt udført af Vandkvalitetsinstituttet, ATV (VKI) for Miljøstyrelsen, Kemisk-Toksikologisk kontor. Den foreliggende rapport vedrørende overfladeaktive stoffer (detergenter) er en delrapport fra dette miljøprojekt.

Projektet har været fulgt af en styringsgruppe bestående af:

- Finn Pedersen, Miljøstyrelsen, Kemisk-Toksikologisk kontor (formand)
- Tony Christensen, Miljøstyrelsen, Vandkvalitetskontoret
- Ole K. Jensen, Miljøstyrelsen, Kemisk-Toksikologisk kontor
- Hanne Rasmussen, Miljøstyrelsen, Kemisk-Toksikologisk kontor
- Birthe Børglum, Produktregisteret
- Axel Damborg, Vandkvalitetsinstituttet, ATV
- Niels Thygesen, Vandkvalitetsinstituttet, ATV

Projektet er udført inden for Miljøstyrelsens programområde vedrørende produktvurdering. De detergenttyper, som hovedvægten er lagt på i denne del af projektet, er udvalgt på baggrund af oplysninger fra Produktregisteret vedrørende anvendel sesområder og -mængder.

## 2. Sammenfatning

Detergenter er organiske forbindelser, der på grund af deres overfladeaktive egenskaber har en vaskeeffekt. De overfladeaktive stoffer kan indeles i fire hovedgrupper: anionaktive, nonionaktive, kationaktive samt amfotere detergenter.

I Danmark er brugen af detergenter i vaske- og rengøringsmidler underlagt Miljøministeriets bekendtgørelse om vaske- og rengøringsmidler /59/. I henhold til denne bekendtgørelse er fremstilling og import af vaske- og rengøringsmidler, som indeholder detergenter med en gennemsnitlig bionedbrydelighed på mindre end 90%, forbudt. Bekendtgørelsen indeholder en beskrivelse af referencemetoder og screeningsmetoder til bestemmelse af anion- og nonionaktive detergenter primære bionedbrydelighed, dvs. at bionedbrydelighed måles som tab af overfladeaktivitet. Der foreligger ikke standardiserede metoder til bestemmelse af kationaktive og amfotere detergenter bionedbrydelighed.

I henhold til Miljøstyrelsens bekendtgørelse om oplysninger om vaske- og rengøringsmidler /60/ skal producenter og importører af vaske- og rengøringsmidler indsende oplysninger om indholdsstoffer, disses navn, koncentration og hovedfunktion i produktet samt anvendt mængde i 1986. På baggrund af de indkomne oplysninger er det muligt at beregne det mængdemæssige forbrug fordelt på de fire hovedgrupper. De beregnede mængder er baseret på en delmængde af de indkomne oplysninger, hvorfra det mængdemæssige forbrug er ekstrapoleret. En endelig beregning af det samlede forbrug kan foretages, når alle data er tilgængelige.

Den totale anvendte mængde detergent fordelt på de fire hovedgrupper i 1986 er estimeret til følgende:

Anionaktive detergenter, ialt 7300 tons, hvoraf lineær alkylbenzensulfonat udgør ca. 70%.

Nonionaktive detergenter, ialt ca. 1100 tons.

Kationaktive detergenter, ialt ca. 1000 tons.

Amfotere detergenter, ialt ca. 12 tons.

Derudover blev sæbe, der i principippet kan klassificeres som et anionaktivt detergent, anvendt i en mængde på ca. 4.200 tons.

Anionaktive detergenter anvendes bredt, men den største mængde anvendes i tekstilvaskemidler. Nonionaktive detergenter anvendes til mere eller mindre specialiserede formål. Mængdemæssigt an-

vendes kationaktive stoffer primært i skyllemidler som blødgørere, mens en mindre mængde anvendes til desinfektionsformål. Amfotere detergenter anvendes i f.eks. børneshampoo.

Siden 1986 er sket en udvikling i anvendelsen af detergenter i vaske- og rengøringsmidler:

I Miljøministeriets bekendtgørelse om fremstilling og import af vaske- og rengøringsmidler er en række undtagelser fra kravet om 90% bionedbrydelighed ophævet pr. 1. april 1989.

Miljøstyrelsen har indgået en frivillig aftale med Brancheforeningen SPT, om at anvendelsen af nonylphenolethoxylat (et nonionaktivt detergent) ophører ved udgangen af 1989.

Miljøministeriet ønsker at begrænse forbruget af fosfat i vaske- og rengøringsmidler, og har derfor igangsat forhandlinger med Brancheforeningen (SPT) om en - i første omgang - 50% reduktion af fosfatforbruget. Fosfaterstatningsstoffernes miljømæssige egenskaber er behandlet i Miljøprojekt 109 "Erstatningsstoffer for fosfat - spredning og effekter i miljøet".

Siden 1986 er der introduceret en række nye produkter til tekstilvaskemarkedet, som flydende og faste produkter med buildersystemer som erstatning for fosfat samt en række kompakte produkter.

På grundlag af ovenstående forventes det, at mængden af nonionaktive detergenter idag vil udgøre ca. 2000 tons/år og primært vil være alkoholethoxylater. Den samlede mængde detergent forventes forøget de kommende år som følge af introduktionen af de nye produkter til tekstilvask.

I kap. 3 gives en kort beskrivelse af den historiske udvikling af anvendelsen af detergenter samt en beskrivelse af detergenteres vaskeaktive egenskaber. Kap. 4 er en beskrivelse af, hvilken vurderingsstrategi, der er anvendt i projektet, samt hvilke stofgrupper, der er anvendt som grundlag for vurderingen. De næste fire kapitler omhandler de miljømæssige egenskaber af følgende hovedgrupper: anionaktive detergenter (kap. 5), nonionaktive detergenter (kap. 6), kationaktive detergenter (kap. 7) samt de amfotere detergenter (kap. 8). Hvert af de fire afsnit behandler detergenternes skæbne og nedbrydelighed, økotoksicitet og afsluttes med en sammenfatning. Kapitel 9 behandler en række generelle problemstillinger og sammenfatter konklusionerne fra de enkelte kapitler. Afslutningsvis vurderes de forventede miljømæssige koncentrationer. I appendix A findes beregningsgrundlaget for de totale mængder deter-

gent anvendt i Danmark, hovedsagelig baseret på oplysninger fra Produktregistret.

En række hovedkonklusioner fra projektet kan trækkes frem:

- En administrativ vurdering af detergenter bionedbrydelighed bør ske på baggrund af resultater fra bionedbrydelighedstests, der belyser den ultimative bionedbrydelighed af detergenterne. I dag anvendes for anion- og nonionaktive detergenter resultater fra testmetoder, der kun belyser den primære bionedbrydelighed (fjernelse af overfladeaktivitet). Dette muliggør, at dannelsen af stabile nedbrydningsprodukter, der ikke er overfladeaktive, ikke registreres (dette er f.eks. tilfældet for alkylphenolethoxylater).
- Til vurdering af detergenteres miljømæssige egenskaber, f.eks. bionedbrydelighed, kan QSAR (Quantitative Structure Activity Relation) hensigtsmæssigt anvendes.
- Detergenter indeholdende aromatiske grupper har generelt en lavere bionedbrydelighed end alifatiske detergenter.
- Anvendelse af inhomogene udgangsstoffer, f.eks. visse olieprodukter til syntese af detergenter, kan give anledning til forurening af produktet med svært nedbrydelige stofgrupper.
- I litteraturen er der varierende data for lineær alkylbenzensulfonats ultimative bionedbrydelighed. Der er samtidig indikation for, at sulfonater, herunder lineær alkylbenzen-sulfonat, ikke nedbrydes under anaerobe forhold. Miljømæssigt kan det være hensigtsmæssigt at anvende detergenter indeholdende alkylsulfater i stedet, idet disse er mere bionedbrydelige under anarobe forhold.
- Der er ikke fremkommet mange oplysninger om fosfonater. Der er dog indikation for, at disse forbindelser er svært nedbrydelige. Fosfonater anvendes i dag kun i ringe mængde.
- Blokpolymerer, der er et nonionaktivt detergent, har generelt en lav bionedbrydelighed. Forbindelserne er samtidig relativt utoksiske. Forbindelsernes toksicitet forøges med vandopløseligheden, f.eks. ved en hydroxylering af forbindelsen.
- Alkylphenolethoxylater er let primær bionedbrydeligt. Ved nedbrydningen danner relativt stabile nedbrydningsprodukter, der er mere toksiske.

- Kationaktive detergenteres aerobe og anaerobe bionedbrydelighed er ikke velundersøgt. Kationaktive detergenter adsorberes til slam. Kationaktive detergenteres effekt på renseprocesserne (f.eks. nitrifikationen) er ikke velundersøgt.
- Der er behov for udvikling af standardiserede metoder til bestemmelse af detergenteres anaerobe bionedbrydelighed, p.g.a. disses adsorptionsegenskaber til slam og sediment.
- Der er behov for videre udvikling af kemiske analysemетодer, eventuelt baseret på samleparametre til monitering for detergenter og stabile nedbrydningsprodukter.
- En vurdering af detergenteres miljøfarlighed i relation til effekter på akvatisk organisme ved udledning til recipienter er foretaget på forskellige stofgrupper. Vurderingen er foretaget på grundlag af beregnede indløbskoncentrationer fra 1986 og beregnede toksicitetsniveauer, hvor der ikke forventes akut toksiske effekter i miljøet (ECL = Environmental Concern Level). Miljøfarevurderingen viser:
  - at der foreligger et begrænset datamateriale om stofgrupperne carboxylater, blokpolymerer, fosfonater samt amfotere og visse nonionaktive detergenteres toksicitet.
  - at stofgruppernes relative miljøfarlighed generelt afhænger mere af udlobskoncentrationen end af den anvendte stofgruppe. En undtagelse er de kationaktive detergenter, der er mere toksiske end andre detergenttyper. Udledningen af toksicitetsekvivalenter afhænger derfor af driftsforholdene på de enkelte rensningsanlæg.
  - at detergenter i urensset husspildevand generelt udledes i koncentrationer, der er akut toksiske over for akvatisk organisme i recipienten.
  - at detergenter i renset husspildevand vurderes at blive udledt i koncentrationer, der har toksiske effekter på akvatisk organisme.
  - at udledning af toksitetsekvalenter forårsaget af detergenter kan valideres ved at måle toksicitet i renset og urensset spildevand, samt at sammenligne toksiciteten med målte koncentrationer af detergent i spildevandet.

### 3. Baggrund

#### 3.1 Detergenttyper

Vaskeaktive stoffer, eller detergenter, er organiske forbindelser, der kan nedsætte vands overfladespænding. Dette skyldes at detergenter indeholder både hydrofobe (vandskyende) og hydrofile (vandelskende) grupper. Forholdet mellem de hydrofobe og hydrofile grupper varierer med det enkelte detergent, og er bestemmende for detergenternes egenskaber, herunder vandopløseligheden.

Detergenterne inddeltes i fire hovedgrupper efter de hydrofile, polære grupper i molekylet. Detergenterne inddeltes i anioniske, nonioniske, kationiske og amfotere detergenter. I tabel 3.1 er skematisk vist en oversigt over hovedgrupperne samt disses ladningsfordeling. Den hydrofobe del af et detergentmolekyle kan bestå af langkædede, mættede eller umættede, alkyl- eller alkyl-aryl-grupper og varierer ikke væsentligt inden for de fire hovedgrupper.

HOVEDGRUPPE	FUNKTIONELLE GRUPPER	LADNING
Anioniske	Carboxylater Sulfonater Sulfater Organofosfater	÷
Nonioniske	Ethoxylater Propoxylater Polyalkoholer	0
Kationiske	Ammonium Pyridinium Imidazol	+
Amfotere	Aminocarboxylsyrer	+/÷

Tabel 3.1

Inddeling af detergenter i hovedgrupper efter de hydrofile, polære grupper, samt eksempler på disse. Ladningsfordelingen er skematisk angivet i højre kolonne i tabellen. Molekylet består af en polær/ladet hydrofil gruppe samt en upolær hydrofob gruppe.

De første detergenter, der blev anvendt, var sæber. Disse fremstilledes ud fra fedtstoffer (animalske og vegetabiliske), hvor natrium- og kaliumsalte af fedtsyrerne blev udfældet (forsæbning). Sæber kan karakteriseres som anionaktive detergenter (carboxylater), da carboxylsyregrup-

pen, der udgør den hydrofile del af stoffet, er negativt ladet. De øvrige detergenttyper angivet i tabel 3.1 er syntetisk fremstillede.

Nonionaktive detergenter har, som det fremgår af navnet, ingen ioniske grupper. Disse detergenter indeholder en række polære, hydrofile grupper som f.eks. oxogrupper og alkoholer, der betinger stoffernes vandopløselighed. Da de nonioniske detergenter ikke er ladede, fælder de vanskeligere ud i hårdt vand end f.eks. anionaktive detergenter.

Kationaktive detergenter er stort set alle kvaternære ammoniumforbindelser, hvor den kvaternære ammoniumgruppe, der er positivt ladet, udgør den hydrofile gruppe.

Amfotere detergenter, der kan syntetiseres ud fra visse aminosyrer, kan have både positivt og negativt ladede grupper i molekylet afhængig af pH. Disse forbindelser kan således have anionaktive og/eller kationaktive egenskaber afhængig af detergentet og det aktuelle pH.

### 3.2 Detergenteres funktion

Detergenter indgår som en af flere funktionsgrupper i vaske- og rengøringsmidler, hvoraf kan nævnes:

- buildere
- blegemidler
- enzymer
- antiredepositionsmidler
- skumregulatorer

Alle disse stoftyper har indflydelse på detergenteres virkning, og valget af detergenter til en specifik sammensætning af et vaskemiddel afhænger derfor af valget af de øvrige stoftyper.

Detergenter vil ved opløsning i vand findes i grænsefladerne mellem luft og vand samt vand og fast fase (fedt og smuds). I opløsningen vil de hydrofobe grupper tiltrække hinanden, mens de hydrofile grupper vil "vende sig" (orienteres) mod vandmolekylerne. Netop på grund af disse hydrofobe og hydrofile egenskaber nedsættes overfladespændingen i grænselaget mellem vand og fast fase. Herved kan smudspartikler lettere vaskes ud af tekstilfibre eller løsnes fra overflader.

Ved høje koncentrationer af detergent vil der dannes molekyleaggregater, hvor et større antal molekyler holdes sammen i såkaldte "miceller". For hvert detergent kan defineres en koncentration i vandet, hvor der dannes miceller (CMC). Miceldannelsen er således koncentrationsafhængig og afhænger også af forholdet mellem detergentets

hydrofobicitet og hydrofilitet (HLB). Ved koncentrationer større end CMC nedsættes detergentets vaskeaktivitet.

I figur 3.1 er skematisk vist, hvorledes et anion-aktivt detergent kan orientere sig i en vandig opløsning. Detergenter fra de andre hovedgrupper vil principielt orientere sig på samme måde.

Detergenteres anvendelser er mangfoldige og valget af detergent afhænger af de ønskede egenskaber af produktet - samt valget af eventuelle hjælpestoffer. Ofte sammensættes et produkt af flere detersenter, der har forskellige egenskaber. I vaske- og rengøringsmidler anvendes normalt anioniske og nonioniske detersenter som overfladeaktive stoffer, mens kationiske detersenter i højere grad anvendes som baktericider til desinfektion i forbindelse med rengøringsprocessen, til konservering af vaskemidlet eller som blødgøringsmiddel. I nedenstående tabel er beskrevet en række funktioner, som detersenter kan have i vaskeprocessen.

- Solubiliserende (opløsende): "Opløseligheden" af mange stoffer kan forbedres.
- Befugtende: Når overfladespændingen nedsættes kan væske lettere trænge ind i f.eks. fibermateriale.
- Emulgerende: En emulsion af f.eks. detergent og snavs (fedt) kan holdes i opløsning.
- Skummende/skumdæmpende: Afhængig af detersenteres overfladeaktive egenskaber kan skumstabiliteten ændres.
- Dispergering/antiflokkulering: Detersenter kan virke antiflokkulerende på grund af deres overfladeaktive egenskaber.
- Vaskeeffekt: Kombination af ovenstående egenskaber.

Tabel 3.2

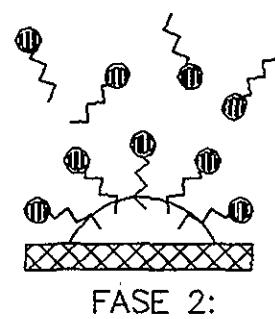
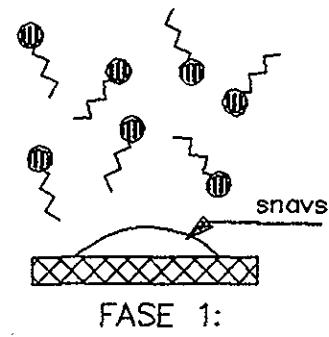
Detersenteres vaskemæssige egenskaber er en kombination af en række funktioner, der er samlet i tabellen /36, 54/.

Hårdt vand kan ændre detersenteres vandopløselighed og dermed vaske- eller rengøringsmidlets effektivitet. Dette kan modvirkes ved et forøget forbrug af detergent eller tilsætning af andre ikke-overfladeaktive stoffer.

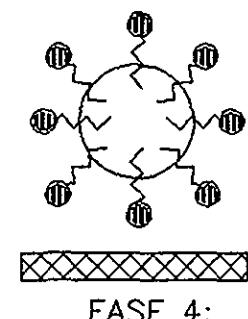
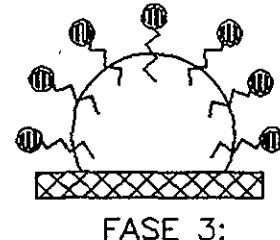
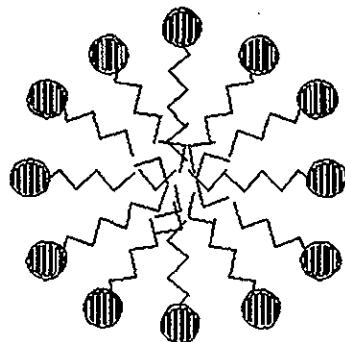
Hydrofil del



Hydrofob del



Miceldannelse:



Figur 3.1

En todimensional illustration af en micel-dannelse af et anionisk detergent samt orientering af anioniske detergenter ved emulgering af snavs.

Builderne (f.eks. fosfater) har til formål at fjerne metalioner (specielt kalcium og magnesium) fra vaskevand og tekstil. Herved undgås binding af kalk til detergenterne. Builderne kan desuden

dispergere snavs, pigmenter og fedtstoffer samt have indflydelse på skumdannelse og hindre korrosion.

Blegemidler (f.eks. perborat eller hypochlorit) har til formål ved hjælp af oxidation at nedbryde farvede forbindelser i snavs, som er hårdt bundet til tekstilet og dermed ikke tilgængeligt for en udvaskning. Herved opnås en lysere nuance af tøjet, som derved ser renere ud.

Enzymer tilsættes vaskemidler med henblik på at nedbryde proteiner fra f.eks. levnedsmidler eller blod. Disse proteiner vil ikke kunne fjernes fra tekstilet med simple detergenter, men via proteolytiske enzymer nedbrydes proteinerne til opløslige stoffer.

Antiredepositionsmidler (f.eks. carboxy-methylcellulose, CMC) skal hindre at snavs, der er frigjort fra tøjet, bliver bundet til tekstilet på ny. Dette opnås ved dannelse af bindinger mellem snavset og antiredepositionsmidlet, der herved holder snavset i opløsning.

Skumregulatorer tilsættes vaskemidlet af psykologiske årsager. De første detergenter, som blev anvendt, var sæber, der skummmede. Dette er blevet et tegn i befolkningens bevidsthed på, at vasken er effektiv. De nye nonioniske detergenter skummer imidlertid meget lidt, og derfor kan produkterne tilsættes skumregulatorer (f.eks. sæbe) for at øge skumningen og dermed indtrykket af vaskemidlets effektivitet.

### 3.3 Udvikling i detergentanvendelse

Oprindeligt har vaskeprocessen for tekstil bestået af en mekanisk behandling i vand; det vil sige gnubning af tøjet med hænder og fødder eller redskaber. Vandet blev opvarmet for at øge vaskeeffektiviteten, og om muligt blev anvendt regnvand i stedet for brøndvand, der kan indeholde kalk. For at øge effektiviteten yderligere blev tilsat soda (natriumcarbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

I slutningen af sidste århundrede begyndte man at anvende sæbe i tekstilvask. Sæbe havde hidtil været en luksus, der kun blev anvendt i forbindelse med f.eks. kosmetik, men efter udviklingen af industrielle metoder til forsæbning af fedtstoffer blev anvendelse af sæbe i tekstilvask økonomisk muligt. Vaskemidlet blev eventuelt tilsat natriumsilikat ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) for at hindre udfældning af kalksæbe. Denne "builder" mindske desuden gulfarvning af tøjet fra vaskevandets indhold af jern. Som builder blev også anvendt natriumcarbonat og natriumperborat ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

I forbindelse med overgangen til maskinvask blev selve sammensætningen af vaskemidlerne ændret. I 30'erne blev de første syntetiske anioner introduceret i form af fedtalkoholsulfater og alkylsulfonater. Disse detergenter var mindre følsomme overfor kalkindholdet i vaskevandet og kunne desuden vaske ved neutralt pH. Sideløbende blev natriumdifosfat taget i anvendelse som kalkbinder og blev efter 2. verdenskrig erstattet af natriumtrifosfat.

Op gennem 50'erne blev disse anionaktive detergenter erstattet af alkyl-benzensulfonater (tetrapropylen-benzensulfonat), som i slutningen af 50'erne udgjorde 65% af detergentforbruget i Vesten. Samtidig blev de første syntetiske nonioner (nonylphenolethoxylater) introduceret. Sæbe blev nu væsentligst anvendt som skumregulator.

De anvendte detergenttyper havde en meget lav nedbrydelighed, og i starten af 60'erne blev dette problem synligt i form af skumdannelse i åer og floder, og der blev fra de fleste myndigheders side stillet krav til producenterne om nedbrydelighed af de anioniske detergenter og senere også af de nonioniske detergenter. Detergenterne blev i vid udstrækning erstattet af de mere nedbrydelige lineære alkylbenzensulfonater og fedtalkoholethoxylater.

I 70'erne viste de fosfater, som havde været anvendt siden 2. verdenskrig, sig at udgøre et problem i form af algeoplomstring i ferskvand (især søer) og til dels også i de indre farvande med iltsvind og fiskedød til følge. Fosfaterne er nu søgt erstattet af f.eks. nitritotriacetat (NTA) og natriumaluminiumsilikater (zeolith) i kombination med polyacrylater.

Detergentforbruget i Danmark udgøres i dag væsentligst af anioniske detergenter (f.eks. lineære alkylbenzensulfonater), men nonioniske detergenter udgør en stadig større del af forbruget. Kationiske detergenter anvendes i lille mængde som baktericider i rengøringsmidler. Amfotere detergenter er for nyligt blevet introduceret på markedet.

I Danmark er brugen af detergenter i vaske- og rengøringsmidler underlagt Miljøministeriets bekendtgørelse om vaske- og rengøringsmidler /59/. I henhold til denne bekendtgørelse er fremstilling og import af vaske- og rengøringsmidler, som indeholder detergenter med en gennemsnitlig bionedbrydelighed på mindre end 90%, forbudt. Bekendtgørelsen indeholder samtidig beskrivelser af referencemetoder og screeningssmetoder til bestemmelse af anion- og nonionaktive detergenteres bionedbrydelighed. Såfremt et detergent efter en af screeningsmetoderne er mindre end 80% nedbrydeligt, kan Miljøstyrelsen forbyde fremstilling og import af

vaske- og rengøringsmidler, som indeholder dette detergent.

Samtidig må detergenterne ligesom andre kemiske stoffer i henhold til kemikalieloven ikke ved normal anvendelse være til fare for menneskers eller dyrs sundhed.

Miljøstyrelsen har desuden indgået en frivillig aftale med brancheforeningen SPT om brug af nonylphenolethoxylater (NPEO), således at anvendelsen i almindelige rengøringsmidler skulle ophøre med udgangen af 1988 og anvendelsen i specialrengøringsmidler skulle ophøre med udgangen af 1989. Miljøstyrelsen kan dog stadig i konkrete tilfælde tillade anvendelse af NPEO efter 1989, såfremt det af tekniske grunde ikke kan lade sig gøre at erstatte NPEO.

I henhold til Miljøstyrelsens bekendtgørelse om oplysninger om vaske- og rengøringsmidler /60/ skal producenter og importører af vaske- og rengøringsmidler indsende oplysninger om indholdsstoffer, disses navn, koncentration og hovedfunktion i produktet samt anvendt mængde i 1986.

Det er således muligt via lovgivningen at begrænse anvendelsen af miljøfarlige detergenter i vaske- og rengøringsmidler. Det er desuden muligt for Miljøstyrelsen at skabe sig et overblik over anvendelsen af detergenter i Danmark. Dette overblik anvendes i denne rapport til at give et indtryk af den samlede anvendelse, samt til at fokusere vurderingen af detergenter til de detergenttyper, som væsentligst anvendes i Danmark.

#### 3.4 Mængdemæssig anvendelse i Danmark

Anvendelsen af detergenter i vaske- og rengøringsmidler i Danmark kan vurderes ved at tage udgangspunkt i de oplysninger, der er samlet i Produktregisteret. Størstedelen af oplysningerne i Produktregisteret må forventes at stamme fra 1986, da oplysningerne er indleveret af producenterne til Produktregisteret i henhold til Miljøstyrelsens bekendtgørelse fra 1987 /60/. Men for nogle produkter kan senere være indleveret nyere mængdeangivelser og produktssammensætninger.

Oplysningerne om mængder skal derfor tages med det forbehold, at forbruget kan være ændret siden 1986. Desuden kan sammensætningen af detergenttyper i de enkelte produkttyper være ændret. Dette vil specielt vedrøre anvendelsen af nonioniske detergenter i vaskemidler som følge af en omlægning af forbruget til fosfatfrie vaskemidler og flydende, koncentrerede vaskemidler, der kan indeholde højere koncentrationer af nonioniske detergenter. Desuden må forbruget af nonioniske

detergenter forventes at være omlagt fra nonylphenoolethoxylater (NPEO) til andre detergenttyper som følge af aftalen mellem Miljøstyrelsen og brancheforeningen SPT om brugen af NPEO. Oplysninger fra SPT af 24/8 1988 til Miljøstyrelsen angiver, at 95% af forbruget af NPEO i 1986 vil være omlagt til alkoholethoxylater efter 1/1 1990.

Produktsammensætningen er på nuværende tidspunkt (10. juli 1990) ikke indlagt for alle produkter i Produktregisterets database, men de totale forbrugsmængder af de enkelte produkttyper er indlagt. Af tabel 3.3 fremgår de enkelte produkttypers andel af det totale forbrug af vaske- og rengøringsmidler i henhold til oplysningerne fra Produktregisteret. Desuden er vist den procentvise andel af produkterne, for hvilke der på nuværende tidspunkt er indlagt oplysninger om produktets sammensætning i databasen.

Type	Andel af total mængde %	Andel med kendt sammensætning %
Rengøringsmidler	30,5	24,2
Koncentrater	0,12	100,0
Almene rengøringmidler	15,0	96,0
Autovask	0,51	82,0
Desinfektionsmidler	5,5	94,4
Farvefjernere	0,10	99,6
Glas- og vinduesrens	0,73	99,2
Højtryksrengøringsmidler	1,26	97,4
Kalkfjernere	1,77	96,5
Maskinopvaskemidler	2,1	82,7
Opvaskemidler	4,2	84,2
Ovn- og grillrensemidler	3,3	78,6
Pletfjernere	1,57	100,0
Skumrengøringsmidler	0,31	100,0
Sprinklevæsker	0,49	78,0
Tæpperensemidler	3,7	0,7
Udvaskningsmidler	0,08	100,0
Vaskepulver til tekstil	25,1	70,7
Andre rengøringsmidler	3,7	100,0

Tabel 3.3

De enkelte produkttypers procentvise andel af det totale forbrug af vaske- og rengøringsmidler samt den procentvise andel af produkter, hvor oplysninger og produktsammensætning er kendt (indlagt i Produktregisterets database pr. 10. juli 1990).

Kombineres oplysningerne i tabel 3.3 med den gennemsnitlige sammensætning af hver produkttype i henhold til oplysningerne i Produktregisteret,

kan forbruget af de enkelte detergenttyper i 1986  
estimeres. Dette er gjort i tabel 3.4.

Sæber:	20%
Anionaktive:	72%
alkylbenzensulfonater:	69%
alkylsulfonater:	1,8%
alkylsulfater:	1,3%
organofosfater:	0,0007%
Nonionaktive:	7,3%
alkoholethoxylater:	0,65%
alkylethoxylater:	0,59%
alkylphenolethoxylater:	5,7%
andre nonionaktive:	0,40%
Kationaktive:	0,15%
Amfotere:	0,12%

Tabel 3.4

Mængdemæssig fordeling af anvendelsen af de enkelte detergenttyper i Danmark baseret på oplysninger fra Produktregisteret pr. 10. juli 1990.

Som det fremgår af tabellen anvendes primært anionaktive detergenter (lineære alkylbenzensulfonater) samt sæber (carboxylater) og nonionaktive detergenter. I dag kan anvendelsen af nonionaktive detergenter forventes primært at bestå af alkoholethoxylater i stedet for alkylphenolethoxylater.

Langt den største mængde anion- og nonionaktive detergenter anvendes i tekstilvaskemidler og opvaskemidler. I opvaskemidler er indholdet af nonionaktive detergenter større end i vaskemidler, da de nonionaktive detergenter skummer mindre. Nonionaktive detergenter anvendes hovedsageligt i maskinopvaskemidler. Indholdet af nonionaktive detergenter i vaskemidler er gennemsnitligt 0-2%, men det må forventes, at indholdet vil stige i de kommende år som følge af, at indholdet af fosfat i vaskemidler reduceres. Dette kan medføre en forøget anvendelse af nonionaktive detergenter, da disse er mindre følsomme overfor kalkindholdet i vaskevandet.

Den anvendte mængde kationaktive detergenter er ifølge opgørelsen i tabel 3.4 kun 0,15% af den samlede detergentanvendelse. Men da kationaktive detergenter hovedsageligt anvendes i skyllemidler, der ikke er medtaget i opgørelsen, må forbruget af denne detergenttype forventes at være væsent-

ligt større, end oplysningerne fra Produktregisteret angiver.

En vurdering af mængden af anvendte detergenter i Danmark kan opstilles på baggrund af oplysningerne fra Produktregisteret. Dette er gjort i tabel 3.5 under antagelse af, at 95% af den anvendte mængde alkylphenolethoxylater i dag er erstattet af alkylethoxylater.

Sæber:	4200 t/år
Anionaktive:	7300 t/år
alkylbenzensulfonater:	6650 t/år
alkylsulfonater:	400 t/år
alkylsulfater:	300 t/år
organofosfater:	0,14 t/år
Nonionaktive:	1100 t/år
alkoholethoxylater:	900 t/år
alkylethoxylater:	75 t/år
alkylphenolethoxylater:	50 t/år
andre nonioner:	75 t/år
Kationaktive:	1000 t/år
Amfotere:	12 t/år

Tabel 3.5

Skønnet opgørelse af forbruget af detergenter i Danmark på baggrund af oplysninger fra Produktregisteret pr. 10. juli 1990.

#### 4. Vurderingsstrategi

##### 4.1 Potentielle spredningsveje

Til brug ved vurderingen af skæbne og eventuelle effekter af de detergenter, som anvendes i vaske- og rengøringsmidler, er opstillet et flow-diagram over de mulige spredningsveje efter anvendelse i rengøringsprocessen og tilledning til kloaksystem (se figur 4.1).

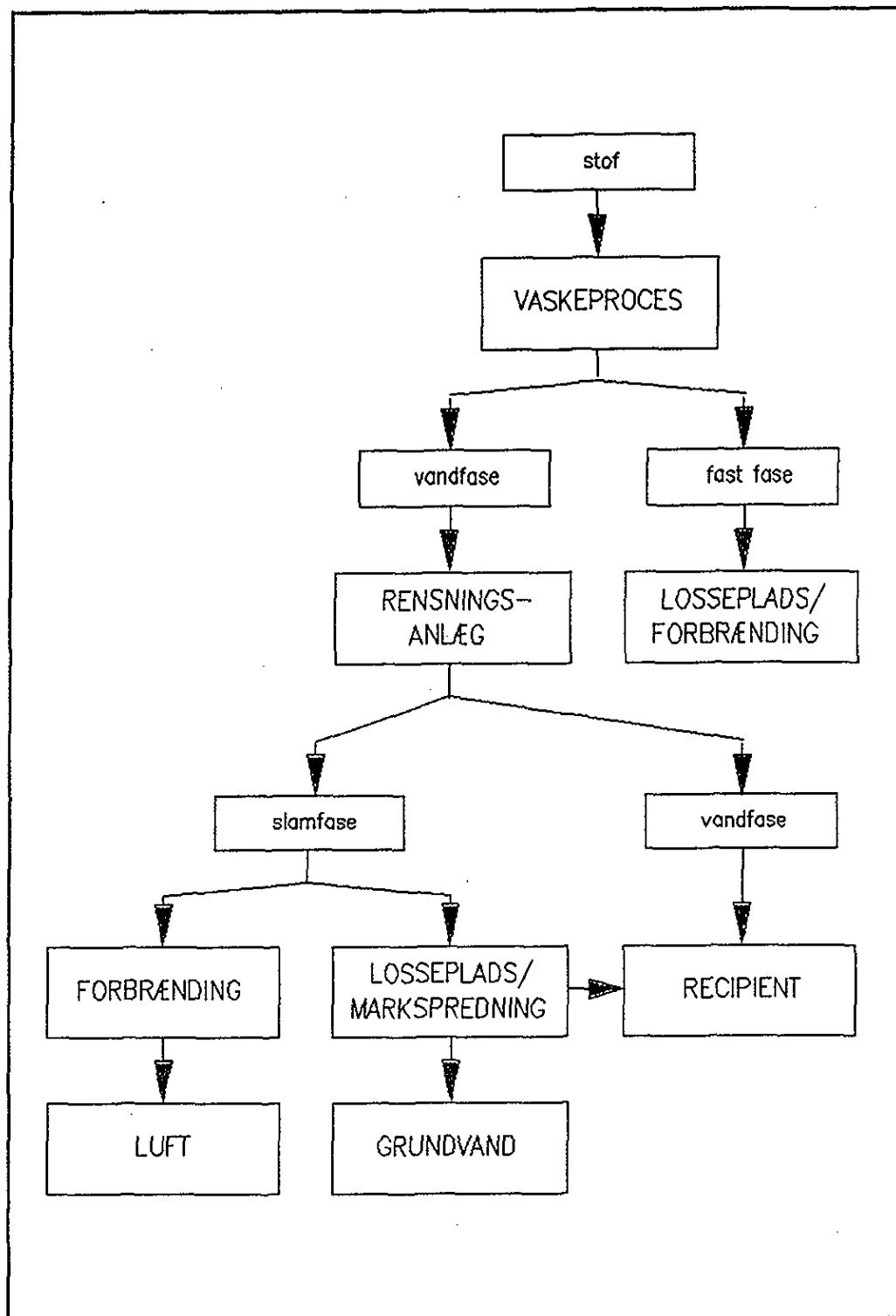
Detergenterne forefindes som regel som pulver eller faste stoffer i tekstilvaskemidlet, men flere nye vaskemidler markedsføres som væsker, hvor detergenterne er i opløsning. Ved doseringen i vaskeprocessen bringes detergenterne på opløst form. Under selve vaskeprocessen kan detergenterne danne kompleks med specielt kalciumioner (kalksæbe), hvis vaskevandet er hårdt og ikke indeholder tilstrækkelige mængder buildere (f.eks. fosfat). Det dannede kompleks kan enten fælde ud eller forblive i opløsning. Såfremt komplekset fælder ud, kan det føres bort med tøjet, blive opfanget i et eventuelt filter eller vaskes ud med afløbsvandet. Opfanges det udfældede kompleks, vil det blive deponeret på losseplads eller ført til forbrændingsanlæg.

Afløbsvandet fra vaskeprocessen ledes typisk via kloaksystemet til kommunale rensningsanlæg, hvor detergenterne kan omdannes/nedbrydes eller tilbageholdes i et biologisk rensningsanlæg. I rensningsanlægget kan detergenterne have en hæmmende effekt på mikroorganismerne i slammet. Detergenterne og eventuelle omdannelsesprodukter kan sedimentere i slamanlægget eller fældes ved en senere kemisk fældning.

Slamfasen fra rensningsanlægget kan deponeres på losseplads, spredes på landbrugsarealer eller bortskaffes via forbrændingsanlæg, mens vandfasen ledes til recipienter (både ferske og hovedsageligt marine).

Ved deponering af slamfasen på losseplads eller udbringning på landbrugsarealer kan detergenterne eller nedbrydningsprodukterne udvaskes fra jorden/lossepladsen til grundvandsmagasiner eller overfladerecipienter. Under transporten kan stoffet nedbrydes, optages i planter eller have toksiske effekter på planter og jordlevende organismer.

Ved udledning til recipient kan detergenterne have toksiske effekter på de akvatisk organiser - eventuelt efter en bioakkumulering af stoffet i organismerne.



**Figur 4.1**  
Potentielle miljømæssige spredningsveje for dærgenter i vaskemidler.

#### **4.2 Nødvendige oplysninger**

Til brug ved vurderingen af dærgenternes miljømæssige skæbne og effekt er det, som det fremgår af ovenstående gennemgang af de potentielle spred-

ningsveje, nødvendigt at fremskaffe en lang række oplysninger om de enkelte stoffer. Det vil først og fremmest dreje sig om følgende:

- fysisk-kemiske egenskaber med hensyn til opløselighed og dannelse af tungt opløselige komplekser
- fysisk-kemiske egenskaber med hensyn til sorptionsevne og udvaskning fra jord
- (biologisk) nedbrydelighed
- hæmmende effekter på aktivt slam i rensningsanlæg
- optagelse i og toksiske effekter på planter
- toksiske effekter på jord- og vandorganismer
- bioakkumuleringsevne

#### 4.3 Stofgruppering

Det fremgår af de foregående afsnit, at detergenter kan inddeltes i hovedgrupper efter de hydrofile, polære grupper i anioniske, nonioniske, kationiske og amfotere detergenter.

Detergenter hydrofobe del består af en række forbindelser af forskellig oprindelse. De kemiske strukturer, der udgør den hydrofobe del, består oftest af mættede og umættede alkylgrupper (alifatiske) eller alkylaryl-grupper (alifatiske-aromatiske). I tabel 4.1 er en række af de væsentligste strukturer, der kan udgøre den hydrofobe del af detergentet samlet. Forbindelserne kan være lineære eller mere eller mindre forgrenede afhængig af disses renhed og oprindelse. De forbindelser, som er angivet i tabellen, kan indgå i syntesen af detergenter.

Strukturen af den hydrofobe del af detergentet er væsentlig for forbindelsernes miljømæssige egenskaber som f.eks. nedbrydelighed, sorption, biotilgængelighed og toksicitet.

Hovedgrupperne kan underinddeles efter kombinationen af hydrofobe og hydrofile grupper. Af tabel 4.2-4.4 fremgår en gruppering af detergenter ud fra disse egenskaber. Grupperingen er foretaget med udgangspunkt i oversigtslitteratur, hvoraf skal fremhæves /80, 87/.

Ved litteratursøgningen er det søgt at tage udgangspunkt i denne gruppering, hvor hovedvægten er lagt på de grupper, hvor forbruget er størst, specifikke anvendelsesformer, samt forhåndskendskab til specielt problematiske stofgrupper.

Der skal dog allerede på nuværende tidspunkt gøres opmærksom på, at en stringent inddeling af detergenter efter kemisk struktur er vanskelig, idet antallet af kombinationsmuligheder mellem hydrofobe og hydrofile grupper er utallige.

STOFGRUPPE	STRUKTUR	KÆDELÆNGDE	OPRINDELSE
Fedtsyrer	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	$\text{C}_{8-\text{C}_{18}}$	- vegetabilsk fedt, olie
Paraffiner	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	$\text{C}_{10-\text{C}_{20}}$	- olieprodukt
Olefiner	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	$\text{C}_{10-\text{C}_{20}}$	- olieprodukt fra crackning - syntese af oligo-olefiner
Alkylbenzener	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{10-\text{C}_{14}}$	- alkylering af benzen
Alkoholer	$\text{RCH}_2\text{OH}$ $\text{R}_2\text{CHOH}$ $\text{R}_3\text{COH}$	$\text{C}_{8-\text{C}_{18}}$	- olieprodukt - fedtsyrer
Alkylphenoler	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$		- olieprodukt - alkylering af phenol

**Tabel 4.1**  
Hydrofobe grupper i detergenter og deres oprindelse.

#### 4.4 Litteratursøgning

Den gennemførte litteraturundersøgelse ved vurdering af detergenter har været baseret på gennemgang af tilgængelig håndbogslitteratur /58, 73, 87, 91/ samt litteratursøgning på Dialog Database via VKI's on-line system. Der er søgt på Chemical Abstracts (1967-1988).

Ved litteratursøgningen er valgt en søgestrategi, der i første omgang udvælger referencer omhandlende detergenter, tensider og overfladeaktive stoffer. Denne gruppe af referencer er dernæst begrænset til referencer omhandlende følgende emneord samt alle afledninger af disse:

- physicochemical
- solubility
- degradation
- biodegradation
- biological oxidation
- hydrolysis
- bioaccumulation
- octanol water coefficient
- sorption
- toxicity
- lethal
- sublethal

Denne gruppe af referencer er dernæst sorteret efter den valgte stofgruppering, som er omtalt i forrige afsnit. Mindre tilgængelige sprog er udelukket fra søgningen. Den samlede profil for litteratursøgningen er skematisk fremstillet i figur 4.2.

ANIONAKTIVE					
Undergruppe	Navn	Akronym	Struktur	Anvendelse	Mængde (%)
Carboxylater		Sæbe	SEBE	RCH <sub>2</sub> COONa R = C <sub>10-16</sub>	Anvendes bredt 20
Sulfonater		Alkylbenzen-sulfonater	LAS	RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na R = C <sub>10-13</sub>	Anvendes bredt; tekstil, husholdning, kosmetik 69
		Alkyl-sulfonater	SAS	R <sub>2</sub> CHSO <sub>3</sub> Na R = C <sub>11-17</sub>	tekstil, husholdning, kosmetik 1,8
		α-olefin-sulfonater	AOS	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> SO <sub>3</sub> Na RCH <sub>2</sub> CHOH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> SO <sub>3</sub> Na R = C <sub>7-13</sub> m+n = 9-15 m ≥ 1, n ≥ 0 x = 1-3	tæpperens 0,024
		α-Sulfo-fedt-syre-methylestre	SES	RCH(COOCH <sub>3</sub> )SO <sub>3</sub> Na R = C <sub>14-16</sub>	farvefjernere 0,00005
Sulfater		Fedtalkohol-sulfater, alkylsulfater	FAS	RCH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> Na R = C <sub>11-17</sub>	kosmetik, tekstil, industri 0,00094
		Alkylether-sulfater	FES	R <sup>1</sup>   CHCH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> SO <sub>3</sub> Na   R <sup>2</sup>	husholdning, kosmetik 1,25
		a) fedtalkohol-ethersulfater		n = 1-4	
		b) oxoalkohol-ethersulfater		a) R <sup>1</sup> = H R <sup>2</sup> = C <sub>10-12</sub> b) R <sup>1</sup> +R <sup>2</sup> = C <sub>11-13</sub> R <sup>1</sup> = H, C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> ...	
Organo-fosfater:		Fosfat-alkylestre	PHO	$\begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\   \\ \text{O} \end{array}$	maskinopvask mm. 0,00070
		Fosfonater		$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{R}-\text{P}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	

Tabel 4.2

Gruppering af anionaktive detergenter ud fra kemisk karakter af den hydrofobe gruppe /36, 87/. Mængdeangivelserne er baseret på oplysninger fra Produktregisteret om forbrugte mængder i perioden 1986-89.

NONIONAKTIVE					
Undergruppe	Navn	Akronym	Struktur	Anvendelse	Mængde (%)
Alkohol-ethoxylater	Alkyl-poly-(ethylen-glycol)-ether	AEO	$\begin{array}{c} R^1 \\   \\ CHCH_2O(CH_2CH_2O)_nH \\   \\ R^2 \end{array}$ $n = 3-15$ a) $R^1 = H$ $R^2 = C_{6-16}$  b) $R^1 = H, C_1, C_2\dots$ $R^1+R^2 = C_{7-13}$	Anvendes bredt; husholdning, industri, tekstil, etc.	0,65
Ethoxylerede fedtsyre-amider	Fedtsyre-alkanolamider	FAA	$\begin{array}{c} (CH_2CH_2O)_mH \\   \\ RCON \\   \\ (CH_2CH_2O)_nH \end{array}$ $m \geq 0, n \geq 1$ $R = C_{11-17}$	Husholdning (opvaskemiddel), kosmetik	0,57
Ethoxylerede/propoxylerede fedtsyrer	Fedtsyre-alkanol-poly-glycol ether	FEP	$\begin{array}{c} RO(CH_2CH_2O)_n - \\   \\ (CH_2CH(CH_3)O)_mH \end{array}$ $m = 3-6, n = 3-6$ $R = C_{8-18}$	Husholdning (opvaskemiddel)	0,021
Alkylphenol-ethoxylater	Alkyl-phenol-poly-(ethylen-glycol)-ether	APEO	$\begin{array}{c} RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH \end{array}$ $n = 5-10$ $R = C_{8-12}$	industri, tekstil, husholdning	5,7
Blokpolymerer	Ethylenoxid-propylenoxid-polymerer	EPE	$\begin{array}{c} H(OCH_2CH_2)_mOCH(CH_3)CH_2O \\   \\ H(OCH_2CH_2)_nOCH(CH_3)CH_2O \end{array}$ $m = 15-80, n = 2-60$	Husholdning (opvaskemiddel), institutioner, restauranter	0,097
Alkyldimethyl-aminoder	Alkyldimethyl-ADMO aminoder		$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ R-N-O \\   \\ CH_3 \end{array}$ $R = C_{12-18}$	Rengøringsmidler (kalkfjernere)	0,30

Tabel 4.3

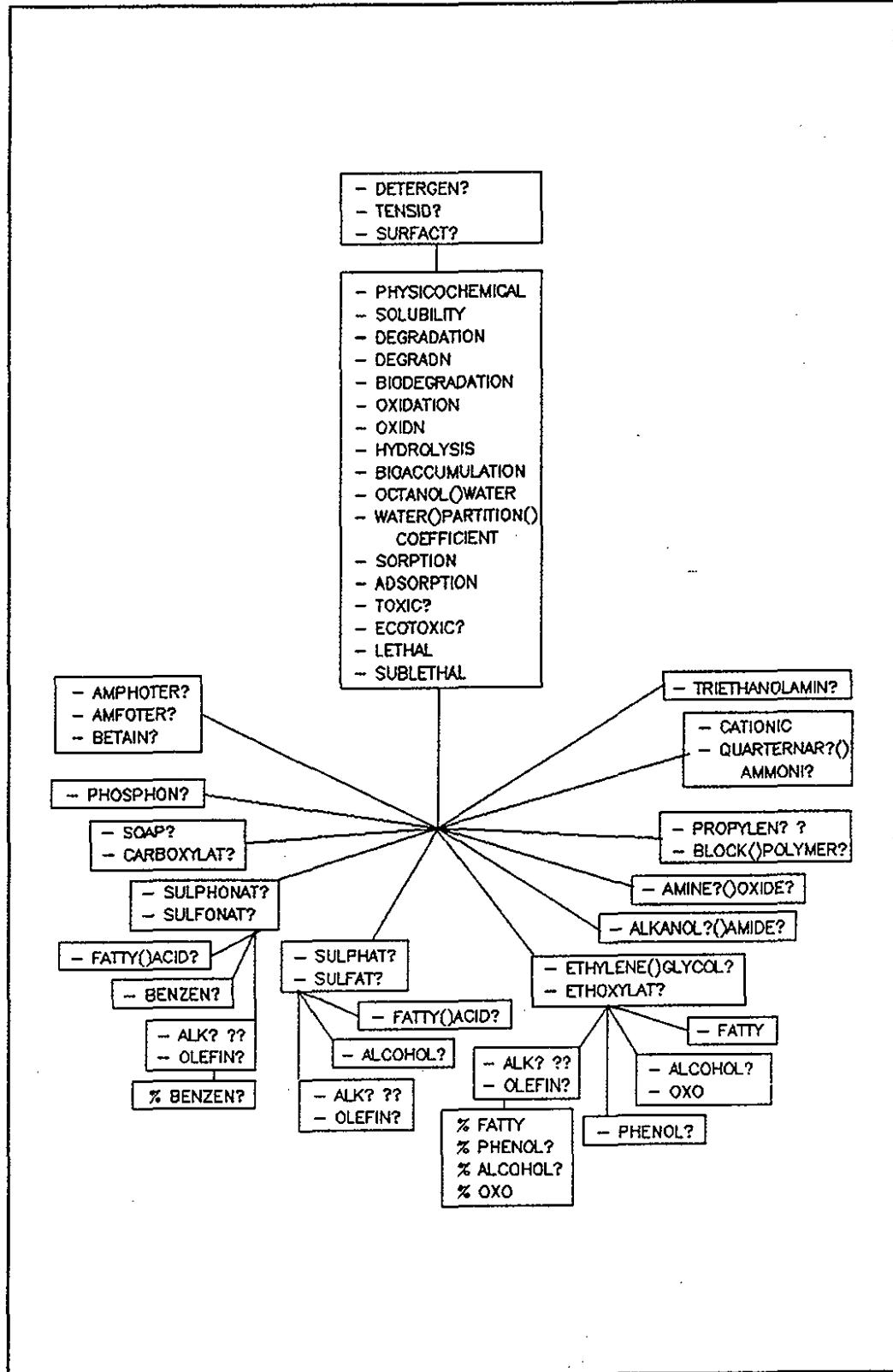
Gruppering af nonionaktive detergenter ud fra kemisk karakter af den hydrofobe gruppe /36, 87/. Mængdeangivelserne er baseret på oplysninger fra Produktregisteret om forbrugte mængder i perioden 1986-89.

KATIONAKTIVE					
Undergruppe	Navn	Akronym	Struktur	Anvendelse	Mængde (%)
Kvaternare ammonium-forbindelser	Dimethylalkyl- ammonium	KAT	$\begin{array}{c} R^1 + R^3 \\ \backslash / \\ N \\ / \backslash \\ R^2 R^4 \end{array}$ $R^1, R^2 = C_{16-18}$ $R^3, R^4 = C_1$	Husholdning vaskeri, tekstil, industri	0,147
AMFOTERE					
Undergruppe	Navn	Akronym	Struktur	Anvendelse	Mængde (%)
Alkylbetainer	Alkyl- betainer	BET	$\begin{array}{c} CH_3 \\   + \\ R - N - CH_2 COO^- \\   \\ CH_3 \end{array}$ $R = C_{12-18}$	Husholdning	0,115
	Alkyl-sulfo- betainer		$\begin{array}{c} CH_3 \\   + \\ R - N - (CH_2)_3 SO_3^- \\   \\ CH_3 \end{array}$ $R = C_{12-18}$		

Tabel 4.4

Gruppering af kationaktive og amfotere detergenter ud fra kemisk karakter af den hydrofobe gruppe /36, 87/. Mængdeangivelserne er baseret på oplysninger fra Produktregisteret om forbrugte mængder i perioden 1986-89.

I en række tilfælde, hvor det ikke har været muligt at fremskaffe de ønskede oplysninger, har i stedet været anvendt QSAR-metoder (quantitative structure activity relations) til estimering af disse, hvor det har været muligt /52/.



**Figur 4.2**  
Søgeprofil for den udførte litteratursøgning.

## 5. Anionaktive detergenter

Anionaktive detergenter klassificeres, som tidligere beskrevet, efter den hydrofile gruppe (carboxylater, sulfonater, sulfater, organofosfater) og underinddeles efter den hydrofobe gruppe. Sidstnævnte kan være alifatisk eller aromatisk - eller en kombination af begge.

- Ved forøget længde af den hydrofobe gruppe øges detergentets adsorptionskoefficient, oktanol/vand-fordelingskoefficient og potentiale bioakkumulerbarhed. Detergentets vandopløselighed mindskes.
- Ved forøget hydrofobicitet, f.eks. kædelængde, forøges detergentets toksicitet. Ved forøget kædelængde mindskes biotilgængeligheden, hvilket kan influere på toksiciteten og mindske den reelle bioakkumulering.
- Ovennævnte egenskaber påvirkes af pH-ændringer, da anionaktive detergenter har syre-base egenskaber.
- Strukturen af stoffets hydrofobe gruppe er bestemmende for stoffets bionedbrydelighed: Bionedbrydningen forøges med forøget linearitet og formindskes ved forgrenning - specielt kvaternær terminal forgrenning. Ved forøget hydrofobicitet mindskes biotilgængeligheden af detergentet og bionedbrydeligheden formindskes.
- Den hydrofile gruppens art har relativ mindre betydning for den aerobe bionedbrydelighed. Undtaget er dog fosfonater, der er vanskeligt nedbrydelige.
- Forøget afstand mellem sulfonatgruppen og den fjernehste ende af den hydrofobe gruppe forøger den primære bionedbrydelighed af alkylbenzen-sulfonat (afstandsprincippet).

Tabel 5.1

Generelle forhold, der gør sig gældende for anionaktive detergenter.

Forbindelsernes miljømæssige egenskaber er bestemt af de hydrofobe og hydrofile gruppens egenskaber. Der er en række generelle forhold relateret til kemisk struktur, der gør sig gældende for forbindelsernes bionedbrydelighed, biotilgængelighed samt toksicitet. Dette er søgt samlet i tabel 5.1.

### 5.1 Skæbne og nedbrydelighed

I forbindelse med nedbrydning af detergenter er det væsentligt at skelne mellem primær og ultimativ bionedbrydelighed.

I de standardiserede bionedbrydelighedsstest for detergenter bestemmes den primære bionedbrydelighed af de anionaktive detergenter ved at anvende kemiske analyser for MBAS (Methylen Blå Aktiv Substans). Analysen kan relateres til tab af detergentets overfladeaktive egenskaber. Ved analysen medbestemmes sæbe (carboxylater) ikke. Metoden er foreslået af OECD /63/ og adopteret af EF og herigennem indarbejdet i den danske lovgivning.

Ved bestemmelse af anionaktive detergenteres ultimative bionedbrydelighed kan anvendes metoder baseret på iltforbrug eller udvikling af CO<sub>2</sub>. Metoder baseret på reduktion af opløst organisk kulstof (DOC) kan i visse tilfælde være vanskelige at tolke på grund af detergenters adsorptionsegenskaber.

I nedenstående tabel 5.2 er sammenstillet en række bionedbrydelighedsdata for forskellige typer anionaktive detergenter efter henholdsvis OECD's standardiserede screenings tests for primær bionedbrydelighed (19 dage) /63/, Closed Bottle Test (28 dage) /65/ og Modified OECD Screening Test (28 dage) /64/. De to sidstnævnte screeningstests bestemmer den ultimative bionedbrydelighed og baseres på henholdsvis iltforbrug og reduktion af opløst organisk kulstof. Stofferne betegnes konventionelt som let nedbrydelige, når der er sket en reduktion af MBAS på > 90%, af ThOD på > 60% (Closed Bottle Test) og > 70% DOC (Modified OECD Screening Test) inden for testperioden.

Det fremgår af tabellen, at forbindelserne alle må betegnes som let bionedbrydelige i de anvendte testsystemer. Undtagelsen er tetrapropylbenzen-sulfonat (TPBS), der er en forgrenet alkylbenzen-sulfonat. Forbindelsen anvendes som "hård reference" i OECD's screeningstest for primær bionedbrydelighed af detergenter.

Da de standardiserede screeningstest for detergenter er baseret på primær bionedbrydelighed er det væsentligt at fokusere på muligheden for akkumulering af persistente metabolitter, dannelse af mere toksiske metabolitter samt metabolitternes bionedbrydelighed. Det er i de kommende delafsnit søgt at medtage disse aspekter i det omfang det er muligt.

Desuden er der i vid udstrækning søgt at tage udgangspunkt i standardiserede testsystemer for bedre at kunne sammenligne bionedbrydelighedsdata.

OVERFLADEAKTIVT STOF	PRIMÆR BIONEDBRYDNING OECD Screeningstest  % MBAS	ULTIMATIV Closed Bottle % ThOD	BIONEDBRYDNING
			Modified OECD Screening Test % DOC
Lineæralkylbenzensulfonat LAS	95	65	73
Tetrapropilenbenzensulfonat TPS	8 - 25	0,8	10 - 13
C <sub>14-18</sub> α-olefinsulfonat	99	85	85
C <sub>13-18</sub> sec-alkylsulfonat	96	73	80
C <sub>16-18</sub> fedtalkoholsulfat	99	91	88
C <sub>12-15</sub> oxoalkoholsulfat	99	86	-
C <sub>12-14</sub> fedtalkoholdiethylen glycol ether sulfat	98	100	-
C <sub>16-18</sub> β-sulfofedtsyre methylester.	99	76	-

Tabel 5.2

Sammenstilling af bionedbrydelighedsdata for sulfonater og sulfater fra standardiserede tests for primær og ultimativ bionedbrydelighed /36/.

#### Adsorption

Da anionaktive detergenter har syre-base egenskaber afhænger disses adsorptionsegenskaber af pH samt det pågældende detergents pK<sub>a</sub>-værdi /38/. For anionaktive detergenter er adsorptionen størst ved lavt pH.

Anionaktive detergenter påvirkes ligeledes af vandets hårdhed ved udfaldning af f.eks. sæbe eller LAS som kalciumkomplekser. Der er således fundet en sammenhæng mellem spildevandets hårdhed og indholdet af LAS i slam i en undersøgelse af en række rensningsanlæg /4/.

Ved adsorption til slam og bundfældning af de anionaktive detergenter, f.eks. LAS, bliver detergentet mindre tilgængeligt for biologisk nedbrydning /33/.

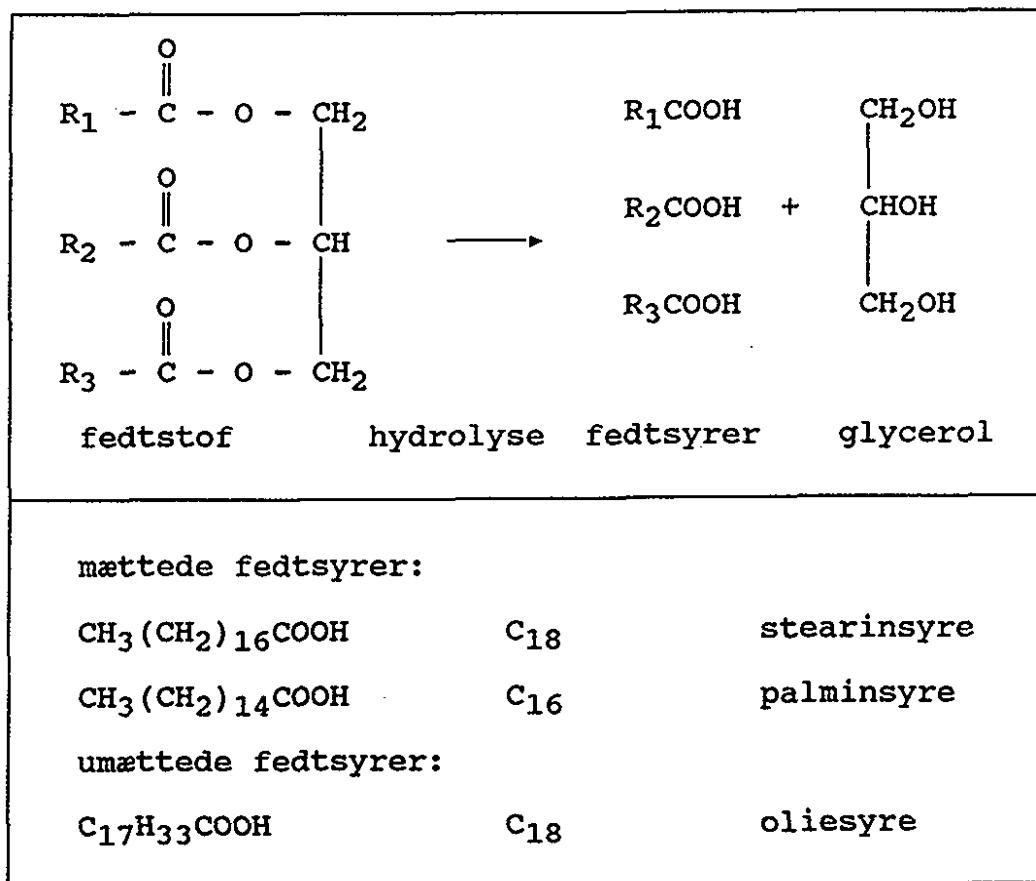
#### 5.1.1 Carboxylater (sæber)

Anionaktive detergenter, der indeholder en carboxylsyregruppe samt en alifatisk kæde, betegnes som carboxylater - eller i daglig tale sæbe.

Sæber fremstilles udfra vegetabiliske og animalske oliefedtstoffer, der hydrolyseses, ofte ved anvendelse af kalium- eller natriumhydroxid under dannelse af glycerol og fedtsyresalt.

I naturen forekommer fedtsyrer med få undtagelser kun som ligekædede uforgrenede molekyler med umåttet eller mættet karakter afhængig af det

anvendte fedtstof. Fedtsyrer består oftest af et lige antal kulstofatomer og består normalt af 12-18 kulstofatomer.



Figur 5.1

Dannelsen af fedtsyrer og glycerol udfra fedtstoffer. Nederst i figuren er angivet eksempler på almindelige fedtsyrer.

De mest anvendte fedtsyrer, der anvendes i detergentindustrien er hovedsageligt fremstillet fra kokosolie (coconut oil) og talg (tallow). Kokosolie består af ca. 50%  $\text{C}_{12}$ -forbindelser, 15-20%  $\text{C}_{14}$ -forbindelser samt 5-10% af hver af  $\text{C}_8$ -,  $\text{C}_{10}$ -,  $\text{C}_{16}$ - og  $\text{C}_{18}$ -forbindelserne. Størstedelen (ca. 2/3) af  $\text{C}_{18}$ -forbindelserne er umættede. Fedtsyrer fremstillet ud fra talg består af ca. 2/3  $\text{C}_{18}$ , 1/3  $\text{C}_{16}$  samt et par procent  $\text{C}_{14}$ -forbindelser. Størstedelen af  $\text{C}_{14}$ -forbindelserne er umættede (ca. 2/3).

Natriumsalte af højere fedtsyrer er tungt opløslige i koldt vand, mens natriumsalte af lavere fedtsyrer (caprin ( $\text{C}_{10}$ ), laurin ( $\text{C}_{12}$ ) og myristin ( $\text{C}_{14}$ )), der navnlig fås fra kokosolie, er opløslige i koldt vand.

Miljømæssigt har der været meget lidt fokus på fedtsyresæber, da disse er salte af naturlige fedtsyrer, og da de ikke har givet anledning til

f. eks. skumdannelse i forbindelse med spildevandsudledninger. Tilløbskoncentrationen af carboxylater til rensningsanlæg er estimeret til 22 mg/l i Vesttyskland /69/.

#### Nedbrydning

Sæber karakteriseres som let nedbrydelige i den udstrækning, de er biotilgængelige, dvs. når de ikke er udfældet som kalcium- eller magnesiumsalte eller som salte af andre metaller. Der findes bionedbrydelighedsdata for en række sæber refereret i /87/.

Fedtsyrer indgår som nævnt i biologisk materiale. I levende materiale foregår metabolismen ved en proces kaldet  $\beta$ -oxidation. Ved denne proces fraspaltes to kulstofatomer indeholdende carboxylsyregruppen under dannelse af en ny fedtsyre med to færre kulstofatomer. Nedbrydning af fedtsyrer i miljøet foregår på samme måde.

Swisher /87/ behandler fedtsyresæbers bionedbrydelighed og opsummerer en række pointer, der hovedsageligt baserer sig på Loehr /51/, der anvendte Warburg-teknik, hvor iltforbruget følges gennem nedbrydningsforløbet. Ved undersøgelsen blev der fokuseret på nedbrydningsrater, men oxygenoptagelseskurverne indikerede, at mere end 50% af ThOD (det teoretiske iltforbrug) var nået efter 6-24 timer. Resultaterne af undersøgelsen opsummeres kort:

- Natriumsæber op til C<sub>18</sub> kan metaboliseres af bakterier. De korrespondente kalciumsæber kan ligeledes metaboliseres, sålænge de uoplöselige partikler er adskilte.
- Nedbrydningen af natriumsæber er langsommere ved forøget kædelængde i serien C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>. Dette omvendte afstandssprincip kan relateres til den mindre vandopløselighed af sæben med forøget kædelængde.
- Umættede sæber nedbrydes generelt hurtigere end de tilsvarende mættede. Der kan dog være undtagelser på grund af forskelle i cis/trans konfigurationen.
- De anvendte koncentrationsniveauer var 300-400 ppm, og i de fleste tilfælde blev der ikke konstateret toksiske effekter på mikrofloraen.

Disse undersøgelser, samt en række andre undersøgelser /69/ indikerer, at fedtsyresæber må betegnes som let nedbrydelige i vandig opløsning.

I rensningsanlæg samt i miljøet er det mere vanskeligt at vurdere om biologisk nedbrydning eller

udfældning/adsorption er den væsentligste reduktionsmekanisme for fedtsyresæber.

I en undersøgelse af carboxylaters anaerobe bio-nedbrydelighed blev anvendt laurat ( $C_{12}$ ), oleat og stearat ( $C_{18}$ ), benhenat ( $C_{22}$ ) samt tekniske produkter af palmekerneolie og talgsæbe som teststoffer. Forsøget blev udført i laboratoriet og udviklingen af methan blev fulgt, som et mål for stoffets nedbrydning. Efter 60 dage var natriumsaltet af laurat, oleat og palmekerneolie mere end 60% nedbrudt; den mere langkædede natriumbenhenat var kun nedbrudt 14%. Kalciumsæberne af stearat og laurat blev nedbrudt hurtigere, og efter mindre end 10 dage var mere end 85% nedbrudt /69/.

### 5.1.2 Alkylsulfonater

Alkylsulfonater og alkylbenzensulfonater er kendetegnet ved en kulstof-svovl-binding i molekylet. I figur 5.2 er vist eksempler på nogle af de mest anvendte sulfonater.

Lineære, primære og sekundære alkylsulfonater kan karakteriseres som let primært bionedbrydelige. Forbindelserne nedbrydes langsommere end de tilsvarende lineære, primære og sekundære alkylsulfonater, men hurtigere end lineære alkylbenzensulfonater /85, 87/. Kommercielle produkter af lineære sekundære alifatiske sulfonater kan indeholde urenheder, som di- og polysulfater, der bevirker at disse nedbrydes langsommere.

Den kommersielt anvendte olefinsulfonat (AOS) er normalt en blanding af lineær alkylsulfonat, lineær hydroxyalkylsulfonat samt di- og polysulfonater. Den primære bionedbrydning er relativ hurtig og fuldstændig, men lidt langsommere end de tilsvarende lineære alkylsulfonater og lidt hurtigere end de lineære alkylbenzensulfonater /43/. Di-sulfonaten er langsommere nedbrydelig. Ved en undersøgelse af den ultimative bionedbrydning af olefin-di-sulfonat bestemt ved  $\text{CO}_2$ -udvikling blev der fundet en nedbrydning på ca. 40% sammenlignet med 85% for olefin-mono-sulfonat /87/.

Sulfofedtsyrer, der anvendes til kommersielt brug, er overvejende syntetiseret fra lineære fedtsyrer. Sulfofedtsyrer karakteriseres ligeledes som let primært bionedbrydelige.

Lineære, primære og sekundære alifatiske sulfonater anses for ultimativt nedbrydelige. Der kan dog, som nævnt, opstå urenheder der er vanskeligt nedbrydelige.

<u>Lineære alifatiske sulfonater</u>	
Primær alkylsulfonat	$R-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$
Estersulfonat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^- \end{array}$
Amidsulfonat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^- \end{array}$
Sekundær alkylsulfonat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R} \\   \\ \text{SO}_3^- \end{array}$
Olefinsulfonat	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R} \\   \\ \text{SO}_3^- \end{array}$
Sulfofedtsyre	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{SO}_3^- \end{array}$
<u>Benzensulfonater</u>	
Benzensulfonat	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3^-$
<u>Alkylbenzensulfonater</u>	
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \end{array}$

Figur 5.2

Kemiske strukturer af alifatiske sulfonater og alkylbenzensulfonater.

Alifatiske sulfonater, f.eks. alkylsulfonater, sekundære alkylsulfonater og olefinsulfonater anses for at være lettere bionedbrydelige under aerobe forhold end lineære alkylbenzensulfonater (LAS) /54, 87/.

Lineære alkylbenzensulfonater (LAS), der næst efter sæbe anvendes i størst mængde som detergent i vaskeprodukter til tekstil og tøj, er et af de mest undersøgte detergenter. En række af de skitserede principper beskrevet nedenfor gælder generelt for sulfonater.

Lineære alkylbenzensulfonater (LAS) findes normalt i en blanding af isomere forbindelser ( $C_{10-14}$ ), hvor  $C_{12}$ -alkylbenzensulfonat er den hyppigst anvendte. Bionedbrydeligheden af de forskellige isomerer varierer ikke væsentligt fra hinanden. Der er dog forskel i de forskellige isomerers adsorptionsegenskaber og dermed biotilgængelighed for nedbrydning.

LAS kan generelt betegnes som værende let nedbrydelige under aerobe forhold i den standardiserede OECD-test (se tabel 5.2), der som nævnt bestemmer den primære bionedbrydelighed. Der foreligger et omfattende materiale om LAS's bionedbrydelighed, f.eks. i Swisher /87/.

Ved alkylsubstituerede benzensulfonater formindskes nedbrydningshastigheden, hvis antallet af kulstofatomer er mindre end 5. Nedbrydningen er optimal ved 10-12 kulstofatomer /85, 87/. Forgrenede alkylbenzensulfonater er sværere nedbrydelige og forbindelsernes bionedbrydelighed afhænger, som nævnt, af forgreningsgraden af den hydrofobe gruppe. En række af disse forbindelser må betegnes som svært nedbrydelige. Forgrenede sulfonater behandles ikke yderligere, da detergenter af denne type stort set ikke anvendes mere. Et eksempel på en svært nedbrydelig alkylbenzensulfonat, der iøvrigt anvendes som referencestof i OECD's test for primær bionedbrydelighed for detergenter, er TPBS (tetrapropylenbenzensulfonat).

Den aerobe nedbrydningsvej for LAS omfatter processer, der i principippet kan deles op i en række trin. Rækkefølgen af de individuelle trin kan variere afhængigt af de tilstedevarende enzymsystemer i mikrofloraen /76/. De enkelte trin er angivet i tabel 5.3.

- oxidativ omdannelse af en endestillet methylgruppe i den alifatiske kæde til carboxylsyre (w-oxidation).
- oxidativ forkortning af alkylkæden med to kulstof-atomer ad gangen ( $\beta$ -oxidation).
- oxidation af benzenringen (ringkløvning; kun for alkylbenzensulfonater)
- kløvning af kulstof-svovl-bindingen (desulforering).

Tabel 5.3

Aerobe nedbrydningsveje for sulfonater.

Nedbrydningen af LAS kan fremmes ved tilstede-værelse af langkædede alifatiske alkoholer, aldehyder og fedtsyrer /95/.

Der er udført en række undersøgelser af LAS's ultimative nedbrydelighed. Mineralisering af benzenringen er det ratebegrænsende led, der kontrollerer nedbrydningen af LAS /95/. Endvidere er substitutionen af benzenringen betydende for nedbrydningsraten /79/. Der findes en række modstridende testresultater om LAS's ultimative bionedbrydelighed. En bionedbrydelighedsundersøgelse viste, at LAS hurtigt blev primært nedbrudt. En bestemmelse af den udviklede CO<sub>2</sub> indikerede en betydelig mindre ultimativ nedbrydning med kun 24% af den teoretiske kuldioxiddannelse. Dette indikerer en mulighed for dannelse af relativt stabile metabolitter. Forfatterne karakteriserer LAS som moderat ultimativt bionedbrydelig /8/.

Swisher /87/, der ligeledes diskuterer LAS's ultimative bionedbrydelighed, fremhæver, at det er væsentligt at tage udgangspunkt i, at nedbrydningen af LAS består af to processer, der essentielt består af nedbrydning af den alifatiske kæde samt nedbrydningen af ringstrukturen. Swisher argumenterer for, at de varierende resultater af LAS's ultimative bionedbrydelighed skyldes fejl og mangler ved de anvendte testsystemer.

I et anaerobt hæmningsstudium med LAS (C<sub>12</sub>-LAS), natrium-dodecylsulfonat og natrium-dodecylsulfat blev det vist, at stofferne hæmmer dannelsen af methan med en efterfølgende akkumulering af acetat. Acetatspaltning danner normalt udgangsstof for 60-70% af den dannede methan. Da der både sker en hæmning af methandannelsen og en akkumulering af acetat kan dette tages som udtryk for en direkte hæmning af acetatspaltningen i methanogenesen /92/. Der kan dog være tale om andre hæmningsmekanismer. Hæmningskoncentrationen, der var afhængig af det anvendte slam, varierede for de 3 detergenter og var større end 100 mg/l.

Det var ikke muligt at påvise en nedbrydning af LAS og SAS under anaerobe methanogene forhold. Der blev ikke dannet sulfid, ligesom der ikke var indikation for, at kulstofskelettet blev nedbrudt (methan-dannelse). Dette tyder på, at sulfonater ikke nedbrydes under methanogene forhold, og at desulfonering er relateret til aerobe processer /92/. Der foreligger ikke undersøgelser af LAS's bionedbrydelighed under andre anoxiske forhold, f.eks. denitrificerende og sulfat reducerende forhold.

#### Adsorption

Adsorption af LAS til sediment blev undersøgt ved µg/l niveau for isomere forbindelser med varie-

rende kædelængde og phenylposition. Undersøgelsen viste, at adsorptionen blev forøget med stoffets forøgede hydrofobicitet, dvs. ved forøget alkyl-længde og placering af phenylgruppen nær kædeenden /29/.

Adsorptionskoefficienten  $\log K_d$  blev bestemt til 2,70-2,98 for C<sub>12</sub>-LAS. Adsorptionen synes korreleret med sedimentets siltindhold /29/. I en tilsvarende undersøgelse, udført ved højere koncentrationer (1,25-7,5 mg/l), blev den tilsvarende adsorptionskoefficient bestemt til 1,78-3,6 for en isomerblanding i 5 sedimentter /56/, og adsorptionen synes korreleret til sedimentets organiske indhold. Adsorptionen af LAS foregik hurtigt i de to studier. I den førstnævnte undersøgelse /29/ blev der udført en desorptionscyklus, hvor desorptionen foregik relativt hurtigt. Den resterende mængde LAS i sedimentet blev dog ikke bestemt. Ved desorption af LAS i sidstnævnte undersøgelse (to desorptionscykler) resterede i gennemsnit 37%, der blev betegnet som irreversibelt bundet /56/. Forfatterne af sidstnævnte undersøgelse anfører, at sediment kan fungere som fælde ("sink"), specielt for LAS, hvis LAS ikke nedbrydes anaerobt.

#### Rensningsanlæg

MBAS i f.eks. spildevandsprøver er et mål for den samlede mængde anionaktivt detergent, f.eks. LAS, alkylsulfonat, alkylsulfat. Der er dog i de senere år anvendt mere avancerede og specifikke analysemetoder som HPLC, GC samt GC-MS til mere specifikke analyser for anionaktive detergenter.

Der er rapporteret om indløbskoncentrationer af anionaktivt detergent i råspildevandet til rensningsanlæg på 9,4-21 mg/l /4/. Det kan forventes at der er en del variation på de målte koncentrationsniveauer, dels på grund af analysetekniske årsager og dels fordi det kan forventes, at der sker en ikke uvæsentlig nedbrydning af anionaktivt detergent i kloakken inden tilledning til rensningsanlægget /4/.

De anionaktive detergenter fjernes fra råspildevandet ved 2 processer:

- bundfældning af detergent adsorberet til slam
- biologisk nedbrydning i rensningsanlægget.

Det kan være vanskeligt analyseteknisk at skelne mellem bionedbrydning og sorption til slam. Den adsorberede eller udfældede mængde anionaktivt detergent afhænger af en række forhold som råspildevandets hårdhed, mængde af suspenderet stof, pH etc. Det er rapporteret, at mængden af adsorberet stof i forhold til opløst kan variere mellem 30/70 og 70/30 /4/. Mængden af LAS fjernet ved den

primære bundfældning er rapporteret at variere mellem 15-35% afhængig af vandets hårdhedsgrad /4/.

LAS i opløst form nedbrydes biologisk, og fjernelsen af LAS er rapporteret sammenlignelig med reduktionen i COD, BOD og suspenderet materiale /78/. Reduktionen i rensningsanlæg er for en række anlæg angivet til at være større end 95% af indløbskoncentrationen /4, 19/. Udløbskoncentrationen fra rensningsanlæg er således oftest < 0,2 mg/l LAS. Størstedelen af LAS i spildevandsudledningen er adsorberet til suspenderet materiale.

#### Baggrunds niveauer

I litteraturen er angivet en række koncentrationsniveauer af anionaktive detergenter i en række delmiljøer. Disse er samlet i tabel 5.4. Hvor det har været muligt er ligeledes angivet den anvendte analysemethode.

Primært stab. slam g/kg	Aerobt stab. slam g/kg	Anaerobt stab. slam g/kg	Udløb spildevand mg/l	Flooder mg/l	Sediment mg/kg TS	Refer- rence
-	0,4-0,7	7,0-30,2	0,14-0,4	-	-	/4/
-	-	3,4-9,3 (1988)	-	-	-	/23/
-	-	2,6-5,8 (1986)	-	-	-	/23/
-	-	2,9-11,9	0,07-0,09 0,01-0,27	1,5-174	/19/	
5,34-6,31	-	6,66	0,17-0,20	-	-	/78/
-	-	-	-	0,01-0,09	1,1-275	/30/
4,7 -11	1,8-2,1	1,3-16	0,02-0,79			/66/

Tabel 5.4

Koncentrationsniveauer af alkylbenzensulfonater i forskellige delmiljøer /4, 19, 23, 30, 66, 78/.

Det fremgår af tabellen, at der er en del variation på de fundne koncentrationsniveauer. Dette skyldes forskelle i forbrugsmønster, årstid, mængde af suspenderet stof, analysemethode etc. Endvidere kan koncentrationsniveauet af LAS i de forskellige delmiljøer forventes forøget i vinterperioden på grund af lavere temperatur og dermed reduceret biologisk nedbrydningsrate /30/.

Det fremgår ligeledes af tabellen, at der kan findes høje koncentrationsniveauer i specielt primært bundfældet materiale samt anaerobt stabiliseret slam /78/.

Baggrundsniveauet af LAS i jord, som tidligere var behandlet med anaerobt stabiliseret slam, varierede mellem < 0,2 og 1,5 g/kg i 48 landbrugsjorde i England. Koncentrationsniveauet var generelt mindre end 1 g/kg /31/. For 9 landbrugsjorde i England, ligeledes behandlet med anaerobt stabiliseret slam i perioden januar - maj, varierede koncentrationsniveauet mellem < 0,2 og 20 g/kg LAS. De højeste koncentrationsniveauer var relateret til jorde, der umiddelbart inden prøvetagningen var behandlet /31/.

LAS's halveringstid i jord er bestemt til 7-22 dage (8 jorde) /31/ og 3-35 dage /96/.

Der er derfor ingen indikation for, at LAS vil akkumuleres i jord, da disse relativt hurtigt nedbrydes i jord under aerobe betingelser.

#### Udvaskning

I to modeløkosystemer blev en jordsøjle beplantet med henholdsvis græs, bønner, radiser og kartofler tilført slam svarende til 1,2 g LAS/m<sup>2</sup>. LAS var mærket med <sup>14</sup>C. Undersøgelsen viste, at <sup>14</sup>C-LAS ikke akkumuleres i jorden, da LAS relativt hurtigt omsættes biologisk /21/. I de 2 modeløkosystemer med radiser og kartofler blev der udvasket henholdsvis 0,99% og 1,4% af den tilsatte LAS. Den udvaskede radioaktivitet blev identificeret som opløselige metabolitter af LAS.

Planterne optog målelige mængder LAS gennem rødderne. Ved forsøgets afslutning efter 76 dage genfandtes ca. 3,5% i græs, 1,5% i radiser og bønner og 0,2% af den tilsatte LAS i ukrudt. I modelsystemet med kartofler blev efter 106 dage genfundet 1,2% i kartoffelplanten (toppe), 4,0% i kartoflen og 0,7% af den tilsatte LAS i ukrudt. De optagne metabolitter blev ikke identificeret /21/. Det kan derfor ikke udelukkes, at radioaktiviteten i plantedelene kan skyldes optagelse af <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, som er dannet ved nedbrydning af LAS. Der var ingen effekt på biomassetilvæksten i de 2 modelsystemer i forhold til kontrollen.

Der er påvist biologisk nedbrydning af LAS i grundvand under aerobe forhold. Nedbrydningsraten var lavere i grundvand end i overfladevand, hvilket kan skyldes en lavere mikrobiel aktivitet i grundvand /46/.

#### 5.1.3 Alkylsulfater

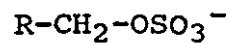
I modsætning til gruppen af sulfonater findes i gruppen af sulfater ingen kulstof-svovlbinding. Til detergentets hydrofobe del findes bundet en sulfat-gruppe (R-OSO<sub>3</sub>).

Gruppen består af primære og sekundære alkylsulfater. Primære alkylsulfater produceres udfra primære alkoholer, der fremstilles ved a) reduktion af fedtsyrer, b) polymerisering af ethylen, c) oxonering af hovedsageligt olefiner.

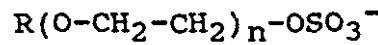
Sekundære alkylsulfater produceres normalt ikke ud fra sekundære alkoholer, men ud fra umættede alifatiske forbindelser. I figur 5.3 er vist den kemiske struktur af en række primære og sekundære alkylsulfater.

#### Primære alkylsulfater

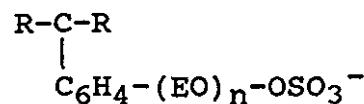
Alkylsulfat



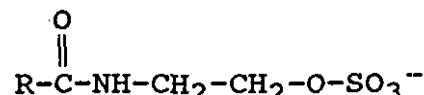
Alkoholethoxylatsulfat



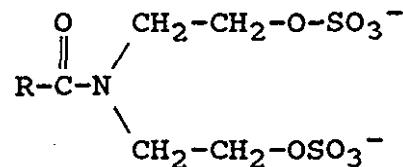
Alkylphenolethoxylatsulfat



Fedtsyremonoethanolamid

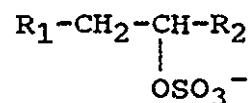


Fedtsyrediethanolamid



#### Sekundære alkylsulfater

Sekundær alkylsulfat



Figur 5.3

Kemiske strukturer af primære og sekundære sulfater.

Primære og sekundære alkylsulfater er stabile i neutralt og alkalisk miljø, men hydrolyseres i surt miljø.

Lineære primære alkylsulfater karakteriseres ved at have en ekstrem hurtig primær bionedbrydelig-

hed. Lineære sekundære alkylsulfater karakteriseres som let primært bionedbrydelige, omend langsommere end de tilsvarende primære alkylsulfater /87/.

Lineære alkoholethoxylatsulfat (AES), der altid er primære alkylsulfater, karakteriseres ligeledes som værende let primært bionedbrydelige. Disse forbindelser nedbrydes dog langsommere end de tilsvarende ikke-ethoxylerede forbindelser. Den hydrofobe gruppe er hovedsageligt bestemmende for nedbrydningshastigheden /81, 87/.

Bionedbrydeligheden af alkylphenoletoxylatsulfat (APES) afhænger af strukturen og placeringen af den hydrofobe gruppe samt antallet af ethoxylatgrupper. Bionedbrydelighedsdata for APES kan således variere afhængig af den specifikke forbindelse. Det kan således ikke udelukkes, at nedbrydningen af APES hæmmes ved en sterisk hindring på grund af alkylgruppens placering /87/. Der findes en række bionedbrydelighedsdata for APES samlet i Swisher /87/.

Fedtsyrealkanolamidsulfater anses normalt for let primær bionedbrydelige /85, 87/.

Forgrenede og cykliske primære og sekundære alkylsulfater nedbrydes vanskeligere end lineære alkylsulfater. Længden af den hydrofobe gruppe kan desuden have en betydning.

Den ultimative bionedbrydelighed af primære og sekundære alkylsulfater er stort set uafhængig af sulfatsterdelen af molekylet. Det er således den hydrofobe gruppens struktur, der er afgørende. Lineære primære og sekundære alkylsulfater mineraliseres i høj grad i standardiserede testsystemer. Nedbrydningen af de lineære alkylsulfater består af processer, der kan beskrives i en række trin:

- hydrolyse af alkylsulfater til en alkohol og uorganisk sulfat.
- oxidation af alkoholen til en fedtsyre.
- $\beta$ -oxidation af fedtsyren.

Hydrolysehastigheden forøges med kædelængden op til 9-10 kulstofatomer og falder derefter.

Alkylsulfater, primære og sekundære, hvor den hydrofobe gruppe er forgrenet eller cyklistisk, hydrolyseses ikke så let. Disse forbindelsers omdannelse kan i principippet foregå ved en oxidation af den hydrofobe gruppe /87/.

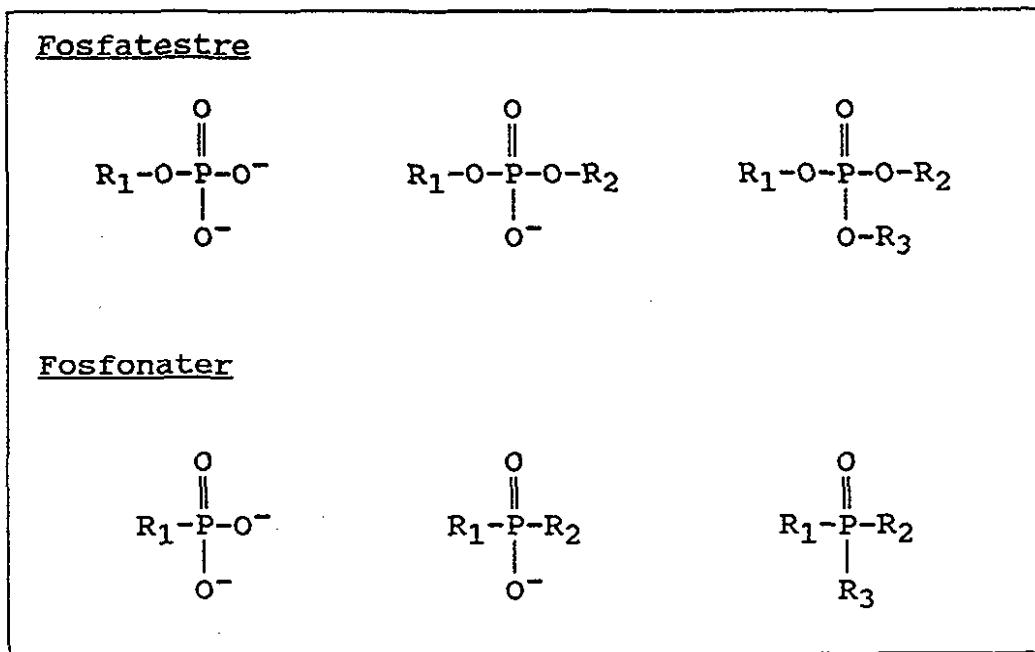
I et anaerobt hæmningsstudie med en lineær alkylsulfat (natrium-dodecylsulfat (SDS)) blev det vist, at stoffet hæmmer dannelsen af methan med en efterfølgende akkumulering af acetat. Hæmningskoncentrationen var større end 100 mg/l /92/. I

et inkubationsforsøg med SDS skete en forøgelse af sulfiddannelsen stammende fra SDS. Sulfatgruppen kan således fraspaltes under methanogene forhold /92/. Der er i en række tilfælde rapporteret om anaerob nedbrydning af alkylsulfater /87/.

Udfra de udførte undersøgelser er det ikke muligt at afgøre om den hydrolytiske fraspaltning af sulfatgruppen er en kemisk hydrolyse eller en enzymatisk proces.

#### 5.1.4 Organofosfater

Organofosfater (fosfatestre og fosfonater) er analoge til sulfater og sulfonater. Fosforgruppens pentavalente karakter muliggør en række kemiske strukturer. Ved substitution med en passende hydrofob gruppe som radikal (R), f.eks. en alkylgruppe, får fosfatestre og fosfonater overfladeaktive egenskaber. I figur 5.4 er vist strukturen af de mulige fosfatestre og fosfonater. Hos fosfonater er kulstofatomet bundet direkte til fosforatomet.



Figur 5.4

Mulige strukturer af monoalkyl-, dialkyl- og trialkylfosfatestre og -fosfonater.

Den kommersielle produktion af fosfatestre og fosfonater er relativ lille, og gruppen er derfor ikke velundersøgt.

Fosfatestre, anvendt som detergenter, er ikke en velundersøgt gruppe med hensyn til bionedbrydelig-

hed. Der findes dog en række fosfatestre i miljøet i levende celler i form af DNA, fosforlipider etc., og de indgår således i væsentlige livsprocesser. Fosfatase-enzymet, der spalter fosfat-esterbindingen er således almindeligt forekommende i miljøet. En eventuel manglende biologisk nedbrydning af fosfatestre anvendt som detergent, vil således være forårsaget af den hydrofobe gruppe.

Der findes en sparsom datamængde om fosfatestres bionedbrydelighed, der underbygger, at fosfatestre generelt kan karakteriseres som let bionedbrydelige /87/. Datamaterialet må dog karakteriseres som utilstrækkeligt som grundlag for en vurdering af fosfatestres bionedbrydelighed.

Fosfonaters bionedbrydelighed er ikke tilstrækkeligt undersøgt til, at der kan foretages en vurdering udfra det eksisterende materiale. Der findes dog undersøgelser, der indikerer, at fosfonater kan være svært bionedbrydelige forbindelser /87/.

## 5.2 Økotoksicitet

### 5.2.1 Carboxylater (sæber)

Der findes kun sparsomme oplysninger om carboxylaters toksicitet over for akvatiske organismer. Carboxylaters toksicitet afhænger væsentligst af forbindelsernes biotilgængelighed. Forbindelsernes vandopløselighed formindskes med forøget kædelængde. Endvidere kan carboxylater danne tungt opløselige komplekser med f.eks. kalcium. Carboxylaters toksicitet over for akvatiske organismer vil således afhænge af vandets hårdhed, forbindelsens opløselighed samt dannelsen af tungtopløselige komplekser med diverse metaller.

I et laboratorieforsøg med en guldkarpe blev LC 50 bestemt til 6,7 mg/l i vand med en hårdhedsgrad på 0°dH. Ved en forøgelse af vandets hårdhedsgrad til 5-25°dH blev toksiciteten (LC 50) formindsket til 20-150 mg/l /77/.

Den kroniske toksicitet af carboxylater med en gennemsnitlig kædelængde på 15,7 ( $C_{8-18}$ ) overfor en ferskvandsalge (*Selenastrum capricornutum*) blev bestemt til EC 50 = 10-50 mg/l /2/. Undersøgelsen viste, at den fundne effektkoncentration var sammenlignelig med andre anionaktive detersenter, som sulfonater og sulfater /2/. Detersenters toksicitet overfor alger betegnes i artiklen som mere afhængig af den anvendte algeart end af den testede detergent.

### 5.2.2 Alkylsulfonater

Der foreligger en del materiale omhandlende toksicitetsundersøgelser med alkylsulfonater og alkylbenzensulfonater. Specielt er der udført mange undersøgelser med LAS, der er det anionaktive detergent, der anvendes i størst mængde i Danmark.

Nedenfor er beskrevet en række aspekter, der er væsentlige ved vurdering af effektniveauer i miljøet. En række af disse aspekter og pointer er generelle for sulfonater. Der er samlet toksicitetsdata i en række reviews, som f.eks. i Kimberle /40/.

Anionaktive detergenter findes normalt i produkter som isomere blandinger. LAS forekommer således f.eks. normalt som en blanding af C<sub>10-14</sub> isomerer med et gennemsnit på ca. 12 kulstofatomer.

Toksiciteten af detergentet mindskes med kædelængden. Det fremgår af tabel 5.5, at den akutte toksicitet af LAS over for dafnier øges med kædelængden. Med kædelængde øges ligeledes stoffets hydrofobicitet og dermed adsorptionsegenskaber, overfladeaktive egenskaber etc. Tilsvarende forhold gør sig gældende for sulfonater generelt.

Det fremgår af tabel 5.5, at der kan være forskelle i de estimerede effektniveauer. Effektniveauerne varierer normalt mellem 1 og 10 mg/l for det commercielle produkt /40/.

DETERGENT	LC 50 (48 t) 1) mg/l	LC 50 2) mg/l
C <sub>10</sub> LAS	29,5	12,3
C <sub>11</sub> LAS	21,1	5,7
C <sub>12</sub> LAS	5,9	3,5
C <sub>13</sub> LAS	2,6	2,0
C <sub>14</sub> LAS	0,68	0,7
C <sub>16</sub> LAS	0,11	-
C <sub>18</sub> LAS	0,12	-

Tabel 5.5

Akutte toksicitetsdata for dafnier (*Daphnia magna* (48 timer)). 1) Data efter /53/; 2) Data efter /39/.

En tilsvarende undersøgelse af den akutte toksitet overfor dafnier (IC 50) og bakterier (aktivitet) med homologe serier af LAS med varierende

kædelængde viser, at toksiciteten formindskes, når kædelængden reduceres /55/.

Toxiciteten af LAS mindskes med den primære nedbrydning, da kædelængden af LAS reduceres ved nedbrydning. Dette er vist i en undersøgelse med dafnier (*Daphnia magna*) og Zebrafisk (*Brachydanio rerio*) /22/ og en række andre organismer /40/.

Ved nedbrydning af LAS dannes carboxylerede metabolitter, der er mindre toksiske end LAS /40/. Ved nedbrydning af alifatiske sulfonater dannes enten fedtsyre og sulfat eller carboxylerede sulfonater. Der foreligger ingen oplysninger om alifatiske carboxylerede sulfonaters toxicitet.

I tabel 5.6 er samlet toxicitetsdata for sulfonater over for en række organismegrupper.

#### Alger

Alger er den organismegruppe med størst variation i respons. Kimberle rapporterer, at 90% af de fundne effektniveauer af LAS (EC 50) er mellem 0,1 og 100 mg/l, altså en forskel på 1000 /40/. Variationen forklares dels ved forskelle i de forskellige arters følsomhed, dels ved anvendelse af forskellige isomerer af LAS i undersøgelserne. Endelig kan variation af testbetingelser influere på resultatet.

I en væksttest på blågrønalger (*Nostoc muscorum*) blev der ikke konstateret effekter på biomassetilvæksten ved koncentrationer på 1 og 5 mg/l LAS /16/. Ved 1 mg/l blev der konstateret begyndende effekt på heterocystdannelsen. Heterocyster findes i blågrønalger og fikserer atmosfærisk kvælstof.

Generelt gælder for anionaktive detergenter, at detergентers toxicitet er mere artsspecifik end relateret til det enkelte detergent /2/.

#### Vaskulære planter

På de vaskulære planter (karplanter) *Salvinia molesta*, *Hydrilla verticelata*, tornet hornblad (*Ceratophyllum demursum*), liden andemad (*Lemna minor*), stor andemad (*Spirodela polyrrhiza*) og *Pistia stratiotes* blev der fundet effekter i form af brunfarvning af blade og begyndende bladtab ved koncentrationer < 3 mg/l /17/.

#### Krebsdyr

Det fremgår af tabel 5.6, at der kan være forskelle i de nominelle effektniveauer af LAS på dafnier. Effektniveauerne varierer normalt mellem 1 og 10 mg/l for det kommersielle produkt C<sub>10-14</sub>-LAS /40/. Effektniveauerne overfor andre pelagiske krebsdyr er sammenlignelige med data præsenteret i tabel 5.6. Toxiciteten af LAS overfor dafnier er sammenlignelig med de fundne effektniveauer for alifatiske sulfonater (se tabel 5.6).

Organisme	Teststof	Effekt-parameter	Effekt-niveau mg/l	Reference
<b>FISK</b>				
Torsk ( <i>Gadus morrhua</i> )	AOS (C <sub>16-20</sub> )	LC 50 (96 h)	0,8-0,3	/85/
<i>Gadus morrhua</i>	AS	LC 50 (96 h)	0,5	/85/
Fisk	AOS (C <sub>14-18</sub> )	LC 50	2-20	/77/
Fisk	MES (C <sub>12-18</sub> )	LC 50	0,5-5	/77/
Pimephales (embryooyngel)	LAS	NOEC	1,2-2,4	/67/
<b>KREBSDYR</b>				
Daphnia sp.	AOS (C <sub>14-18</sub> )	EC 50	5-50	/77/
Daphnia sp.	MES (C <sub>12-18</sub> )	LC 50 NOEC	7-40 0,2-0,6	/77/
Daphnia sp.	LAS (C <sub>10-13</sub> )	LC 50	8,9-14	/77/
<b>ALGER</b>				
<i>Selenastrum</i> <i>capricornutum</i>	AOS	EC 50 (3 d)	4,5	/2/
<i>Hitzschia</i> <i>fondicala</i>	LAS (C <sub>10-13</sub> )	EC 50 (3 d)	50-100	/2/
<i>LAS (C<sub>10-13</sub>)</i>		EC 50 (3 d)	20-50	/2/
<i>Microcystis</i> <i>aeruginase</i>	LAS (C <sub>10-13</sub> )	EC 50 (3 d)	10-20	/2/
<b>BAKTERIER</b>				
Pseudomonas p.	MES (C <sub>12-18</sub> )	EC 10	220	/77/
	LAS (C <sub>10-13</sub> )	EC 10	50	/77/
AOS = $\alpha$ -olefinsulfonat AS = n-alkylsulfonat MES = $\alpha$ -methylestersulfonat LAS = lineær alkylbenzensulfonat				

**Tabel 5.6**

Toksicitetsdata for sulfonater overfor en række organismer.

### Fisk

Toksiciteten af homologe serier af sulfonater over for fisk øges ligeledes med kædelængden /22/. Størstedelen af LC 50-værdierne for fisk ligger mellem 1 og 20 mg/l /40/.

Der er derudover rapporteret data for en række sublethale effekter, som adfærd, fysiologisk respons etc., hvor effektkoncentrationerne er lavere /40/.

Udfra octanol/vand-fordelingskoefficienten kan beregnes en biokoncentreringsfaktor på 100-1000 for LAS. Biokoncentreringsfaktoren afhænger af

kædelængden. I en undersøgelse med fisk varierede biokoncentreringefaktoren mellem 10 og 100. Denne forskel kan skyldes, at LAS metaboliseres og elimineres relativt hurtigt /66/, eller at biotilgængeligheden er mindre end nominelt beregnet på grund af kalciumbinding eller lignende.

#### Benthiske organismer

Effekten af LAS på benthiske organismer i marint og fersk miljø er undersøgt i laboratorietestsystemer /11, 15/. De anvendte arter var for det marine miljø: krebsdyr (*Teshe haloturia*), musling (*Mytilus galloprovincialis*), sørpindsvin (*Paracentrotus lividus*), og for det ferske miljø: makroinvertebrater (*Branchiura sowerbyi* og *Limnodrilus hoffmeisterii*), samt muslinger (*Unio elongatus* og *Anodonta cygnea*). Undersøgelsesresultaterne fremgår af tabel 5.7. Koncentrationerne er relateret til LAS i sediment.

ART:	LC 50	NOEC	LOEC
<b>Marin:</b>			
Krebsdyr ( <i>Teshe haloturia</i> )	-	-	< 0,5
Sørpindsvin ( <i>Paracentrotus lividus</i> )	-	-	< 0,35
Musling ( <i>Mytilus galloprovincialis</i> )	39,8 (48 h) 1,66 (96 h)	1	> 1,5
<b>Fersk:</b>			
Orm (oligochaet) ( <i>Branchiura sowerbyi</i> )	10,5 (96 h) <sup>1)</sup>	2,5	5,0
Orm (oligochaet) ( <i>Limnodrilus hoffmeisterii</i> )	8,0 (96 h) <sup>1)</sup>	1	2,5
Musling ( <i>Unio elongata</i> )	182,5	< 5	< 10
Musling ( <i>Anodonta cygnea</i> )	200	< 5	< 10

Tabel 5.7

Toksicitetsdata (mg/kg sediment) for en række benthiske organismer. NOEC (No Observed Effect Concentration) og LOEC (Lowest Observed Effect Concentration).

Tilstedeværelsen af sediment ændrer organismernes tolerance overfor detergenter, formentlig på grund af den ændrede biotilgængelighed. Oligochaeter er bundlevende makroinvertebrater (orme), der lever i grænselaget mellem sediment og vandfase. Toksicitetstesten på oligochaeter blev udført dels i vand og dels ved tilstedeværelse af sediment. NOEC og LOEC var 2,5 gange højere ved tilstedeværelsen af sediment for *Branchiura sowerbyi* og 4-4,5 gange større for *Limnodrilus hoffmeisterii* /11/. De fundne effektniveauer i undersøgelsen varierede mellem 0,25 og 200 mg/kg.

### 5.2.3 Alkylsulfater

Der findes en række toksicitetsdata om alkylsulfaters toksicitet over for akvatiske organismer. Den akutte toksicitet over for fisk forøges med længden af den hydrofobe gruppe. I tabel 5.8 er der samlet en række toksicitetsdata, hvoraf det fremgår at effektniveaet (LC 50) overfor fisk er i størrelsesordenen 0,5-30 mg/l.

Organisme	Teststof	Effekt-parameter	Effekt-niveau mg/l	Reference
<b>FISK</b>				
Zebrafisk ( <i>Brachydanio rerio</i> )	TAS TAS	LC 0/LC 100 (96 h) NOEC/FOEC (14 d)	4,4/6,1 1,7/5,5	/81/ /81/
Torsk ( <i>Gadus morrhua</i> )	LES 3EO	LC 50 (96 h)	0,5	/85/
Skrubbe ( <i>Pleuronectes flesus</i> )	LES 3EO	LC 50 (96 h)	0,5	/85/
4 arter (volcae)	SLS AES	LC 50 (96 h)	12,8-30,0 2,1-3,1	/43/ /43/
6 arter (juvenile)	SLS AES	LC 50 (96 h)	6,2-28,4 1,0-3,0	/43/ /43/
4 arter (larver)	SLS AES	LC 50 (96 h)	9,9-18,3 1,6-2,5	/43/ /43/
<b>KREBSDYR</b>				
Daphnia sp.	TAS TAS	EC 0/EC 100 (24 h) NOEC/FOEC (21 d)	138/550 16,5/55,5	/81/ /81/
Balanus balanoides ( <i>Chonoplus larver</i> )	LES EO	LC 50 (96 h)	5	/85, 86/
<b>MUSLINGER</b>				
Hjertemusling ( <i>Cardium edule</i> )	LES 3EO	LC 50 (96 h)	40	/85/
Blåmusling ( <i>Mytilus edulis</i> )	LES 3EO	LC 50 (96 h)	50	/85/
Sandmusling ( <i>Mya arenaris</i> )	LES 3EO	LC 50 (96 h)	50	/85/
<b>ALGER</b>				
Scenedesmus sp.	TAS	EC 10/EC 50 (96 h)	22,5/57,6	/81/
Chlorella sp.	TAS	EC 10/EC 50 (14 d)	14,4/28,6	/81/
Selenastrum <i>capricornutum</i>	AS AES	EC 50 (3 d)	60	/2/
		EC 50 (3 d)	65	/2/
<b>BAKTERIER</b>				
Pseudomonas p.	TAS TAS	NOEC/FOEC (30 min) NOEC/FOEC (18 d)	30/50 550/1100	/81/ /81/
<b>TERRESTRISKE ORG.</b>				
Regnorm <sup>®</sup>	TAS	LC 0	> 1000 mg/kg	/81/
Turnips	TAS	EC 50	> 1000 mg/kg	/81/
TAS = Talg-alkoholsulfat AS = Natriumalkylsulfat (R = 10-16, gns = 13,0) AES = Natriumpolyoxethylen-alkylethersulfat (R = 10-15, gns. = 12,8) LES 3EO = Laurylethersulfat (3 ethoxylat) SLS = Natriumlaurylsulfat				

Tabel 5.8

Toxicitetsdata for alkylsulfater over for en række organismegrupper.

I en undersøgelse af natriumdodecylsulfats (SDS) kroniske effekter på fathead minnow (*Pimephales promelas*) blev der udført fem embryo- yngel-tests. De gennemsnitlige LC 50, LC 10 og NOEC-værdier blev bestemt til henholdsvis 5,8 mg/l ( $\pm$  9,4%), 4,2 mg/l ( $\pm$  5,9%) og 3,3 mg/l ( $\pm$  9,4%). Undersøgelsen viser, at de akutte effektniveauer er af samme størrelsesorden som de subakutte toksicetsniveauer i den udførte test. Tilsvarende forhold gør sig gældende for fedtalkoholsulfater /81/.

Der er udført toksicitetstest med en fedtalkohol overfor dafnier, dels en akut toksicitetstest (NOEC = 13 mg/l) og dels en kronisk reproduktions-test (NOEC = 16,5 mg/l) /81/. I en undersøgelse af et krebsdyr (*Balanus balanoides*) i nauplie-stadium med laurylethersulfat (3 ethoxylatgrupper) blev LC 50 (96 h) bestemt til 5 mg/l. En tilsvarende undersøgelse viste, at LAS var mere toksisk end laurylethersulfat. LC 50 (96 h) blev bestemt til 3 mg/l /85, 86/.

I en række toksicitetstest med alkoholsulfater, alkylsulfater og alkylethersulfater blev den kroniske toksicitet på en række alger bestemt. I en undersøgelse med en alge (*Selenastrum capricornutum*) blev EC 50 (3 d) for alkylsulfat (AS), polyoxyethylen-alkylethersulfat og lineær alkylbenzensulfonat bestemt til henholdsvis 60 mg/l, 65 mg/l og 50-100 mg/l /2/. Undersøgelsen viser, at detergenteres toksicitet overfor alger generelt er mere afhængig af den valgte art end af det testede detergent /2/.

Fisk synes at være den mest følsomme organisme overfor alkylsulfater.

Der findes begrænset datamateriale om alkylsulfaters toksicitet overfor terrestriske organismer. Den akutte toksicitet af fedtalkoholsulfat (TAS) overfor regnorme er angivet til NOEC > 1000 mg/kg /81/. I en 14 dages kronisk toksicitetstest med spiring og vækst af turnip blev der ikke fundet effekter i koncentrationer < 1000 mg/kg /81/.

På grundlag af det foreliggende materiale vurderes det, at sulfater generelt er mindre toksiske eller har en toksicitet i samme størrelsesorden som LAS.

#### 5.2.4 Organofosfater

Der findes kun sparsomme oplysninger om fosfatestre og fosfonaters toksicitet.

Der er udført en akut toksicitetstest på en marin fiskeart, torsk (*Gadus morrhua*), hvor LC 50 (96 h) blev bestemt til 30 mg/l og > 500 mg/l for to fosfatestre (henholdsvis kalium-alkylfosfatester

og cetylpolyglycoletherfosfat ( $R = C_{16}$ ; 20 EO)) /85/.

### 5.3 Sammenfatning

Anionaktive detergenter kan inddeltes i grupperne carboxylater, sulfonater, sulfater samt organofosfater.

Der er en række generelle forhold, der gør sig gældende for anionaktive detergents nedbrydelighed. Primære og sekundære lineære alifatiske anionaktive detergenter kan generelt betegnes som let primært bionedbrydelige eller som ultimativt bionedbrydelige. Ved introduktion af en aromatisk struktur (phenol/benzen), hvorpå den hydrofile gruppe (sulfat/sulfonat) er bundet, formindskes detergentets bionedbrydelighed. Derudover gælder, at detergenter med umættede hydrofobe grupper nedbrydes langsommere end de tilsvarende mættede, og at ethoxylerede anionaktive detergenter nedbrydes langsommere end alifatiske anionaktive detergenter. Blandt de alifatiske anionaktive detergenter nedbrydes de primære langsommere end de tilsvarende sekundære.

Nedbrydeligheden formindskes ved forøget forgrening af den hydrofobe gruppe samt ved forøget kædelængde. I førstnævnte tilfælde reduceres bionedbrydeligheden på grund af sterisk hindring, hvorimod det i sidstnævnte tilfælde primært er en formindsket biotilgængelighed, der forårsager den formindskede bionedbrydelighed. En række anionaktive detergenter med forgrenede, hydrofobe grupper må betragtes som persistente. Anvendelsen af disse detergenter er begrænset.

For homologe serier af den hydrofobe gruppe kan der skematisk opstilles en serie for sulfater og sulfonater ordnet efter deres bionedbrydelighed (primær såvel som ultimativ): forgrenet alkylbenzensulfonat < lineær alkylbenzensulfonat < alkylsulfonat < alkylsulfat.

#### Carboxylater (sæber)

Carboxylater kan generelt betegnes som let, primært bionedbrydelige og ultimativt bionedbrydelige. Det er vist, at carboxylater kan nedbrydes anaerobt.

Ved tilledning af carboxylater til et rensningsanlæg kan det forventes, at en væsentlig del af forbindelserne findes som kalciumpsæber, der vil sedimenteres. Den resterende, mere vandopløselige del, kan forventes at blive nedbrudt i rensningsanlægget. Ved en aerob eller anaerob slamstabilisering kan det forventes, at carboxylaterne nedbrydes.

Carboxylaters toksicitet er ikke velundersøgt. Da carboxylaternes toksicitet vil afhænge af stoffernes biotilgængelighed kan det ikke forventes, at carboxylaterne udledes til recipienter og på landbrugsjord i toksiske koncentrationer.

#### Alifatiske sulfonater og alkylbenzensulfonater

Det fremgår af ovenstående, at alkylbenzensulfonater nedbrydes langsommere end alifatiske sulfonater. Det ratebegrænsende led i nedbrydningen af LAS er åbningen af benzenringen. Alifatiske sulfonater betegnes generelt som let primært bionedbrydelige og ultimativt bionedbrydelige. LAS karakteriseres som let primært nedbrydelige. Der foregår på nuværende tidspunkt en del diskussioner af den ultimative bionedbrydelighed af LAS. Det fremgår af de hidtil udførte undersøgelser, at der er en del variation i de opnåede testresultater. Testresultaterne afhænger således i nogen grad af det valgte testsystem, og i nogle artikler betegnes LAS som moderat ultimativt nedbrydeligt.

Sulfonaters anaerobe bionedbrydelighed er ikke velundersøgt. Der foreligger således ingen undersøgelser, der viser sulfonaters anaerobe bionedbrydelighed. Der foreligger derimod en enkelt undersøgelse, der viser, at LAS og SAS ikke nedbrydes i et anaerobt testsystem. I et tilsvarende testsystem blev SDS (natriumdodecylsulfat) nedbrudt anaerobt.

Undersøgelser viser, at der sker en forøgelse af koncentrationen af sulfonater i anaerobt stabiliseret slam. Denne forøgelse kan være forårsaget af en vægtreduktion i det udrådnede slam og/eller en manglende nedbrydning af sulfonater under anaerobe forhold. Undersøgelser viser tillige, at der er fundet lokaliteter med forhøjede niveauer af sulfonater i sedimentet.

Ovenstående indikerer, at anaerob nedbrydning af sulfonater er manglende eller meget langsom.

Ved udspredning af slam på landbrugsjord tilføres denne sulfonater. I en undersøgelse er der fundet koncentrationer op til 20 g/kg jord umiddelbart efter udspredning af slam. Sulfonater kan forventes nedbrudt relativt hurtigt i jorden under aerobe forhold. Ved nedbrydning af sulfonater, specielt LAS, dannes mere vandopløselige carboxylerede metabolitter. En udvaskning af LAS kan således potentielt forekomme. Sulfonaters udvaskning til grundvandszonen ligesom den eventuelle optagelse af LAS i planter er ikke velundersøgt.

Der foreligger data for udløbskoncentrationer af sulfonater fra rensningsanlæg, der varierer mellem 0,07 mg/l og 0,79 mg/l. Desuden findes moniteringsdata for indhold af sulfonater (bestemt ved

MBAS, der medbestemmer f.eks. sulfater) i floder. Disse varierer mellem 0,01 mg/l og 0,27 mg/l.

Ved nedbrydning af LAS reduceres kædelængden af den hydrofobe gruppe, og de dannede carboxylerede metabolitter er karakteriseret som værende mindre toksiske end LAS. Et tilsvarende forhold kan forventes for de alifatiske sulfonater. Det kan således ikke forantes, at der dannes mere toksiske metabolitter ved nedbrydning af sulfonater.

Den mest følsomme organismegruppe over for sulfonater er fisk. De fundne effektniveauer for akut toksicitet over for fisk er sammenlignelige med de højest fundne udløbskoncentrationer af sulfonater. Det kan derfor ikke udelukkes, at der kan forekomme situationer, hvor udledning af sulfonater fra rensningsanlæg kan forekomme i koncentrationer, som har subakutte eller subkroniske effekter på biota.

Der er tilfælde, hvor der er fundet relativt høje koncentrationer af sulfonater i sediment. Den højest rapporterede koncentration af sulfonater var 275 mg/kg (bestemt som MBAS, der også medbestemmer f.eks. sulfater). På grundlag af de foreliggende toksicitetsundersøgelser udført på benthiske organismer kan det ikke udelukkes, at der kan forekomme koncentrationer af sulfonater (LAS) i sediment, der medfører effekter på sedimentlevende organismer.

#### Alkylsulfater

Primære og sekundære lineære alkylsulfater karakteriseres som let bionedbrydelige og ultimativt bionedbrydelige. Forbindelser, hvor sulfatgruppen er bundet til en aromatisk gruppe, kan være sværere nedbrydelige.

Der er eksempler på, at sulfater kan nedbrydes under anaerobe forhold. Datamaterialet er dog relativt begrænset. Da sulfater hydrolyses ved lave pH-värder, er det ikke muligt at skelne mellem en syrehydrolyse og en mikrobiel nedbrydning af sulfatgruppen i de udførte undersøgelser, hvilket dog er underordnet i en miljømæssig sammenhæng.

Der findes ingen data for baggrundsniveauer af sulfater i slam, udløb og sediment. Det kan ikke forantes, at sulfater forekommer i miljøet i toksiske koncentrationer, da sulfater anvendes i mindre mængde end sulfonater, og da de anvendte sulfater generelt er let nedbrydelige.

Fisk synes at være den mest følsomme organisme over for sulfater.

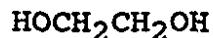
Fosfatestre og fosfonater

Fosfatestre kan forventes at være let primært bio-nedbrydelige og ultimativt nedbrydelige. Fosfonaters bionedbrydelighed er ikke velundersøgt, men der er indikation for, at disse forbindelser er svært nedbrydelige. Denne gruppe er ikke velundersøgt; formentlig fordi forbindelserne kun anvendes i små mængder.

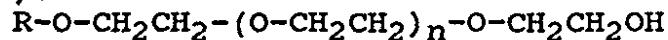
## 6. Nonionaktive detergenter

Nonionaktive detergenter kendes ved, at molekylerne er uladede. De består, som de øvrige detergentgrupper, af en hydrofob gruppe og en hydrofil gruppe, hvor den hydrofile gruppe for størstedelen af de nonionaktive detergenter består af polymeriserede ethylenglycolgrupper (ethoxylater), der via en etherbinding fra en alkoholgruppe i enden af ethoxylatkæden er bundet til den hydrofobe gruppe.

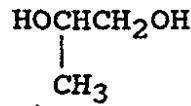
Ethylenglycol:



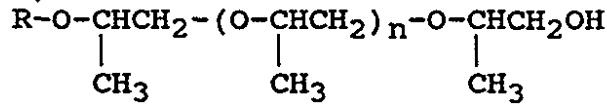
Ethoxylat (nEO):



Propylenglycol:



Propoxylat (nPO):



Figur 6.1

Opbygning af ethoxylater (nEO) og propoxylater (nPO).

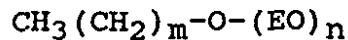
Den hydrofile gruppe kan eventuelt bestå af polymeriserede propylenglycolgrupper (propoxylater), i stedet for ethylenglycolgrupper, eller af blandede polymerer af propylen- og ethylenglycolgrupper.

Den hydrofile gruppe betegnes ofte med symbolet nEO (eller nPO), hvor n angiver det gennemsnitlige antal ethoxy- eller propoxygrupper i kæden, idet kædelængden i de kommersielt fremstillede ethoxylater vil variere.

Gruppen af nonioniske detergenter underinddeles i grupper på baggrund af den hydrofobe gruppens kemiske karakter, som vist i figur 6.2. Gruppen af alkoholethoxylater kan yderligere opdeles i stoffer indeholdende lineære primære alkoholer, lineære oxoalkoholer og lineære sekundære alkoholer.

Alkoholethoxylater: (AEO)

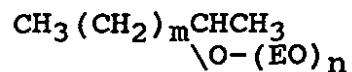
lineære primære (LPAE):



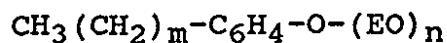
lineære oxo (LOXE):



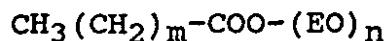
lineære sekundære (LSAE):



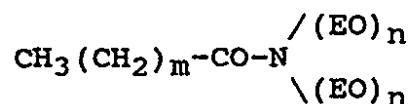
Alkylphenolethoxylater: (APEO)



Fedtsyreethoxylater: (FEO)



Fedtsyreamidethoxylater: (FAEO)



Blokpolymerer: (EPE)



Figur 6.2

Inddeling af nonioniske detergenter i undergrupper.

6.1 Skæbne og nedbrydelighed

Ved vurderingen af de nonionaktive detergenteres nedbrydelighed er det vigtigt at gøre sig klart, at den ultimative nedbrydning af ethoxylater principielt kan begynde på tre forskellige måder /87/:

- Ved brydning af etherbindingen mellem den hydrofobe og den hydrofile gruppe, hvorefter de to grupper kan nedbrydes hver for sig.
- Ved nedbrydning af alkylgruppen fra den hydrofobe ende af molekylet.

- Ved nedbrydning af ethoxylatkæden fra den hydrofile ende af molekylet.

De tre typer af startnedbrydning kan forløbe samtidig, men uanset hvilken nedbrydningstype, der er tale om, er det vigtigt at vurdere nedbrydeligheden af de mellemprodukter, som dannes.

Den testmetode, som anbefales af OECD til undersøgelse af nonionaktive detergenteres nedbrydelighed /59/, anvender en indirekte analysemetode (bismuth-aktivt stof, BiAS) til måling af koncentrationen af nonionaktive stoffer under nedbrydningsforløbet. Analysemетодen kan dog ikke detektere stoffer med mindre end 4-5 ethoxygrupper /10/. Dette betyder, at BiAS-metoden kun kan anvendes til detektion af en primær nedbrydning. Metoden er adopteret af EF som referencemetode og anvendes også i de danske bekendtgørelser om vaske- og rengøringsmidler.

En ultimativ nedbrydning kan kun observeres ved anvendelse af testmetoder med analyser for opløst organisk kulstof (NVOC) eller respirometriske metoder (BOD, CO<sub>2</sub>-dannelse). Såfremt nedbrydningsvejen er kendt, kan desuden anvendes metoder med specifikke analyser for udgangsstof og nedbrydningsprodukter.

#### 6.1.1 Alkoholethoxylater

Alkoholethoxylater er fundet at være nedbrydelige i biologiske rensningsanlæg, både når reduktionen blev målt ved BiAS (>96% fjernelse) og ved HPLC-analyse /12/. I åvand og jord er ligeledes set en hurtig nedbrydning af hele ethoxylatkæden i to typer af alkoholethoxylater (C<sub>12</sub>-A 9EO og C<sub>15</sub>-A 7EO) i forsøg, hvor ethoxygrupperne var mærket med <sup>14</sup>C /44/. Stofferne havde en halveringstid på mellem 10 timer og 3 dage.

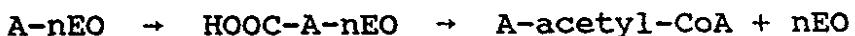
Ved studier af primærnedbrydningen af C<sub>13</sub>-A 9EO i rensningsanlæg sås en omdannelse på mere end 90% i sommerperioder og 89% i vinterperioder /43/. Omdannelsen af denne alkoholethoxylat synes således ikke at være væsentlig påvirket af temperatursvingninger. I laboratorieforsøg med nedbrydning af C<sub>25</sub>-A 9EO i modelrensningsanlæg sås en nedbrydning ved 25°C /42/. Ved temperaturfald til 12°C sås kun et lille fald i rensningseffektiviteten, men ved fortsat temperaturfald til 8°C sås et markant fald i effektiviteten (fra 58% til 10% nedbrydning af ethoxylatkæden). Rensningseffektiviteten blev dog hurtigt genetableret ved akklimatisering af slammet i rensningsanlægget.

I undersøgelser af C<sub>13</sub>-A 9EO's nedbrydning i laboratorie-rensningsanlæg blev anvendt <sup>3</sup>H-mærkning i den ende af alkoholgruppen, som var tættest

på etherbindingen, og  $^{14}\text{C}$ -mærkning af ethoxygrupperne /43/. 91,6% af  $^3\text{H}$  blev genfundet i vand, mens 65,4% af  $^{14}\text{C}$  blev genfundet i kuldioxid og 24,7% af  $^{14}\text{C}$  var indbygget i biomassen. Tilsvarende resultater er fundet for nedbrydningen af  $\text{C}_{12}\text{-A 9EO}$  og  $\text{C}_{16}\text{-A 3EO}$  /45/. På baggrund af disse resultater blev opstillet en hypotese om, at nedbrydningen sker ved en spaltning af etherbindingen og en separat nedbrydning af alkohol og ethoxylat.

Denne tese understøttes af forsøg med  $\text{C}_{18}\text{-A 7EO}$ , der enten var mærket med  $^{14}\text{C}$  i alkoholgruppen eller i ethoxylatkæden /83/. I udløbet fra et laboratorie-rensningsanlæg genfandtes ca. 25% i udløbet, når stoffet var mærket med  $^{14}\text{C}$  i ethoxylatkæden, men kun ca. 10%, når mærkningen var i alkoholgruppen. Blandt de  $^{14}\text{C}$ -mærkede metabolitter, som kunne oprenses i udløbet, var ca. 63% neutrale metabolitter og ca. 33% sure metabolitter, når  $^{14}\text{C}$  var placeret i ethoxylatkæden. Den tilsvarende fordeling på metabolitter var 10% neutrale og 76% sure, når  $^{14}\text{C}$  sad i alkoholgruppen. Dette tyder på separate nedbrydningsveje for alkohol og ethoxylat og dermed en initial spaltning af etherbindingen.

En mulig nedbrydningsvej for alkoholethoxylater vil således være /1, 24/:



Alkoholgruppen vil blive nedbrudt til kuldioxid og vand, mens ethoxylatkæden nedbrydes trinvist ved oxidativ fraspaltning af ethyleneglycol /87/. Eventuelt kan nedbrydningen ske ved oxidation og fraspaltning af kuldioxid, efterfulgt af en omlejring og fraspaltning af myresyre /87/.

Alkoholethoxylaterne kan således betegnes som fuldt nedbrydelige, men hastigheden kan afhænge af flere faktorer som f.eks. længden af ethoxylatkæden og antallet af forgreninger i alkoholgruppen. Undersøgelser af nedbrydeligheden af ethoxylater af primære alkoholer, oxoalkoholer og sekundære alkoholer i OECD Screeningtest viste en mindre nedbrydelighed af sekundære alkoholethoxylater /5/. Samtidig sås et markant fald i nedbrydeligheden ved øget forgrenning i alkoholgruppen. Desuden blev nedbrydeligheden nedsat ved en forlængelse af ethoxylatkæden.

Indbygning af propyleneglycol i den hydrofile gruppe vil nedsætte nedbrydningshastigheden. Undersøgelser af ultimativ nedbrydning af alkoholethoxy-propoxylater i laboratorie-rensningsanlæg viste et markant fald i nedbrydningshastigheden ved et forøget antal propoxygrupper i den hydrofile gruppe /62/.

I tabel 6.1 ses nedbrydelighedsdata for en række alkoholethoxylater /77/. Iøvrigt henvises til Swisher /87/, der indeholder en omfattende samling af nedbrydelighedsdata.

STOF	Procent nedbrydning indenfor testens varighed		
	BIAS	Screeningstest	Coupled unit
<b>ALKOHOL-ETHOXYLATER</b>			
C <sub>16</sub> -18-A 5EO	96	65-75	BOD <sub>30</sub> CBT
C <sub>12</sub> -18-A 10-14EO	93-99	69-86	BOD <sub>30</sub> CBT 94 NVOC OECD
C <sub>16</sub> -18-A 30EO	98-99	27	BOD <sub>30</sub> CBT
C <sub>9</sub> -11-OA 7EO	86		93 ± 6 NVOC
C <sub>13</sub> -15-OA 3-12EO	95	75	36 ± 9 NVOC
C <sub>14</sub> -15-OA 9-20EO	83-93	65-75	NVOC OECD CO <sub>2</sub> Sturm
<b>ALKOHOL-EO-PO-PRODUKTER</b>			
A 2-5EO; 4PO	90-97	52	NVOC OECD 52 BOD <sub>30</sub> CBT
C <sub>12</sub> -18-A 2,5EO; 6PO	79-87	32 43	CO <sub>2</sub> Sturm NVOC OECD
C <sub>12</sub> -18-A 6EO; 2PO	95	36 69	BOD <sub>30</sub> CBT NVOC OECD
C <sub>13</sub> -15-OA 4EO; 6PO	76	83	BOD <sub>30</sub> CBT
<b>ENDEGRUPPER</b>			
C <sub>12</sub> -14-A 9EO-n-butyl	98	80	BOD <sub>30</sub> CBT 88 ± 10 NVOC

Tabel 6.1

Nedbrydelighed af en række alkoholethoxylater.  
 BIAS: Screeningtest for nedbrydning af overfladeaktive stoffer; BOD<sub>30</sub> CBT: Closed Bottle Test (30 dages biologisk iltforbrug); NVOC OECD: OECD Screeningtest (fjernelse af opløst organisk kulstof); CO<sub>2</sub> Sturm: Sturm Test (dannelse af kuldioxid); Coupled Unit: OECD simulerings-test for aerobe rensningsanlæg /77/.

Af tabellen ses, at uanset, at alkoholethoxylater må betegnes som nedbrydelige, giver tests med analyse af bismuth-aktivt stof (BIAS) en mere optimistisk vurdering af nedbrydeligheden end de tests, som anvendes i OECD's teststrategi. Closed Bottle Test og Sturm Test kræver således mere end 60% iltforbrug eller kuldioxiddannelse for at karakterisere stoffet som let bionedbrydeligt, mens OECD Screeningtest kræver mere end 70% fjernelse af DOC.

Den anaerobe nedbrydning af alkoholethoxylater er undersøgt for C<sub>12</sub>-A 23EO, C<sub>10</sub>-12-A 7,5EO, C<sub>10</sub>-12-A 9EO og C<sub>18</sub>-A 7EO i koncentrationer op til 1000 mg/l /84, 92/. For alle stoffer sås en fuldstændig nedbrydning til methan og kuldioxid. Nedbrydningen af ethoxylatkæden sker ved en fraspaltning af acetaldehyd, der omdannes til eddikesyre /87, 92/.

### 6.1.2 Øvrige alkylethoxylater

Blandt de øvrige nonioniske alkylethoxylater skal især fremhæves alkylamidethoxylater og fedtsyreethoxylater. Disse består typisk af en hydrofob gruppe med en kulstofkæde på 8-18 kulstofatomer og en hydrofil gruppe bestående af ethoxygrupper.

Nedbrydningen af disse stoftyper svarer til nedbrydningen af alkoholethoxylater; det vil sige at det første trin i nedbrydningen er en spaltning af molekylet i en ethoxylatkæde og en alifatisk syre eller amin. Den ultimative nedbrydelighed afhænger således af syrens/aminens funktionelle nedbrydelighed samt ethoxylatkædens nedbrydelighed /87/. I tabel 6.2 ses data for nedbrydeligheden af enkelte af alkylamid- og fedtsyreethoxylater testet som både primær og ultimativ nedbrydning.

STOF	Procent nedbrydning indenfor testens varighed BiAS	Screeningstest	Coupled unit
<b>ALKYLMID-ETHOXYLATER</b> C <sub>16-18</sub> -AA 10EO C <sub>12-18</sub> -AA 12EO C <sub>12-18</sub> -AA 20EO C <sub>12-18</sub> -AA 2EO	16-98 88	33      BOD <sub>30</sub> CBT 85      CO <sub>2</sub> Sturm	6 ± 12 NVOC 70 ± 5 NVOC
<b>FEDTSYRE-ETHOXYLATER</b> C <sub>12-18</sub> -FS 5-29EO	92-99	60-80 100      BOD <sub>30</sub> CBT NVOC OECD	71 ± 4 NVOC 92 ± 4 NVOC

Tabel 6.2

Nedbrydelighed af enkelte alkylamid- og fedtsyreethoxylater. BiAS: Screeningtest for nedbrydning af overfladeaktive stoffer; BOD<sub>30</sub> CBT: Closed Bottle Test (30 dages biologisk iltforbrug); NVOC OECD: OECD Screeningtest (fjernelse af opløst organisk kulstof); CO<sub>2</sub> Sturm: Sturm Test (dannelse af kuldioxid); Coupled Unit: OECD simulerings-test for aerobe rensningsanlæg /77/.

De undersøgte alkylamid- og fedtsyreethoxylater må således betegnes som nedbrydelige. Som det er tilfældet for alkoholethoxylater nedsættes nedbrydeligheden ved en forøgelse af antallet af ethoxygrupper i den hydrofile kæde /87/.

Dette er undersøgt systematisk for enkelte stoffer som vist i tabel 6.3, hvor det ses, at specielt stoffer med mere end 20-30 ethoxygrupper er langsommere nedbrydelige. Selv ved længerevarende undersøgelser ses en mindre nedbrydning af stoffer med mere end 20-25 ethoxygrupper /87/.

% BOD <sub>5</sub> /ThOD STOF	Antal ethoxygrupper: 4-5      6-9      10-12      15-19      20-29      30-50
<b>ALKYLMID-ETHOXYLATER</b> Talg-alkylamid	42    16
<b>FEDTSYRE-ETHOXYLATER</b> C <sub>12</sub> -Fedtsyre C <sub>18</sub> -Fedtsyre	42      53      60      59      47      15      13

Tabel 6.3

Nedbrydelighedens afhængighed af antallet af ethoxygrupper for alkylamid- og fedtsyreethoxylater. Ved et forøget antal ethoxygrupper ses en mindre ultimativ nedbrydning i løbet af de 5 dage, som undersøgelsen varede /87/.

#### 6.1.3 Alkylphenolethoxylater

Alkylphenolethoxylater er fundet nedbrydelige i rensningsanlæg med en rensningseffektivitet på mere end 96% målt som BiAS /12/. Målt ved HPLC sås en fjernelse af alkylphenolethoxylater med relativt lange ethoxylatkæder. Samtidig sås dog dannelsen af en uidentificeret top på chromatogrammet. I en screeningtest for nedbrydelighed af nonylphenolethoxylater med 11 og 23 ethoxygrupper sås en primær nedbrydning på mere end 98% efter 28 dage målt som BiAS /10/. Målt ved NVOC sås dog en nedbrydning på mindre end 80%, og nedbrydningen af phenolgruppen var mindre end 65%. Der synes således ikke at være tale om en ultimativ nedbrydning. I tabel 6.4 er samlet oplysninger fra en række nedbrydelighedsundersøgelser.

STOF	Procent nedbrydning indenfor testens varighed		
	BiAS	Screeningstest	Coupled unit
<b>NONYLPHENOL-ETHOXYLATER</b>			
NP 5-6EO	85-93		91 ± 5 NVOC
NP 9-10EO	80-97	8-17      NVOC OECD 5-10      BOD <sub>30</sub> CBT 40      CO <sub>2</sub> Sturm	90 ± 3 NVOC 77 ± 8 NVOC
NP 20EO	80-90		70 ± 8 NVOC
NP 25EO	85		50 ± 16 NVOC

Tabel 6.4

Nedbrydelighed af en række alkylphenolethoxylater.  
BiAS: Screeningtest for nedbrydning af overfladeaktive stoffer; BOD<sub>30</sub> CBT: Closed Bottle Test (30 dages biologisk iiftforbrug); NVOC OECD: OECD Screeningtest (fjernelse af opløst organisk kulstof); CO<sub>2</sub> Sturm: Sturm Test (dannelse af kuldioxid); Coupled Unit: OECD simulerings-test for aerobe rensningsanlæg /77/.

I udløb fra aktiverede slamanlæg er identificeret nonylphenol og kortkædede nonylphenolethoxylater

med 1-3 ethoxygrupper /26/. Da disse stoffer ikke identificeres som BiAS, kan disse være nedbrydningsprodukter af alkylphenolethoxylater /10, 26/.

Ved forsøg med NP 9EO, der var mærket med  $^3\text{H}$  i phenolringen og  $^{14}\text{C}$  i ethoxylatkæden sås en primær nedbrydning på mere end 98% i et aktivt slamanlæg /42/. Der sås en spaltning af phenolringen på 29% målt som dannelse af  $^3\text{H}$ -mærket vand, men samtidig sås en nedbrydning af ethoxylatkæden på 56% målt som tab af  $^{14}\text{C}$ -aktivitet. I tilsvarende studier af dannede metabolitter ved nedbrydning af NP 9EO sås et indhold af  $^3\text{H}$ -mærket phenol i metabolitterne på ca. 37% af den oprindelige aktivitet, mens indholdet af  $^{14}\text{C}$ -mærket ethoxylat kun var ca. 9% /43/. Dette kunne tyde på, at nedbrydningen sker ved en trinvis afkortning af ethoxylatkæden.

Ved nedbrydning af octylphenol ethoxylat (OP nEO) sås dannelse af specielt OP 1EO og OP 2EO som tegn på, at nedbrydningen sker ved en afkortning af ethoxylatkæden /3/. OP 1EO og OP 2EO var nedbrydelige, men krævede adaptationstider på henholdsvis 5 og 17 dage. Som nedbrydningsprodukt blev dannet stoffer indeholdende en carboxyleret ethoxygruppe. Disse var mindre nedbrydelige end ethoxylaterne og krævede længere adaptationstider /3, 75/.

Nedbrydningsvejen for alkylphenolethoxylater er således en trinvis afkortning af ethoxylatkæden til AP 1EO og AP 2EO samt de tilsvarende carboxylerede ethoxylater (AP 1EC og AP 2EC). Disse kan nedbrydes til alkylphenol /1, 24, 74/.

Nedbrydningen af alkylphenolethoxylaterne er stærkt temperaturafhængig. I et kontinuert slamanlæg er set en reduktion i nedbrydningen af ethoxylatkæden fra 56% til 45% ved temperaturfald fra 25°C til 12°C og til mindre end 10% ved 8°C /42/. Efter temperaturfaldet blev nedbrydningseffektiviteten ikke genetableret. I aktiverede slamanlæg er set en fjernelse af NP 9EO på kun 20% i vinterperioder, mens fjernen var 80% i sommerperioder /43/.

Nedbrydningshastigheden og dermed effektiviteten er desuden afhængig af antallet af ethoxygrupper i den hydrofile del af molekylet. Ved et forøget antal ethoxygrupper er set en mindsket primær nedbrydning /74/.

Den delvise nedbrydning af alkylphenolethoxylater og langsomme nedbrydning af mellemprodukterne giver mulighed for opkoncentrering i aktivt slam og sediment. Således er målt op til 20-25% sorption af NPEO til slam målt som BiAS i aktive slamanlæg /10, 12/. Sorptionen af NP 10EO er fundet at være momentan og tilnærmelsesvis konstant i et pH-område fra 4 til 10 /38/. Ved lavere og højere pH øgedes sorptionen. Ved forøget salt-

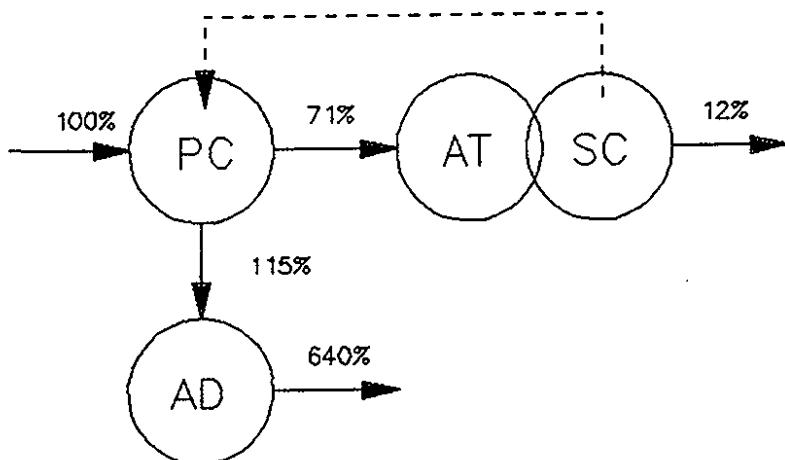
indhold i vandet (fra 0 til 140 g natriumchlorid pr. l) sås en forøgelse af sorptionen fra 15% til ca. 60%. Sorptionen er desuden fundet at være afhængig af antallet af ethoxygrupper i den hydrofile gruppe, således at færre ethoxygrupper betyder større sorption /38/.

Dette betyder, at specielt nedbrydningsprodukterne vil blive opkoncentreret i slamfasen i rensningsanlæggene. Desuden er set adsorption til lerpartikler i sediment /61/.

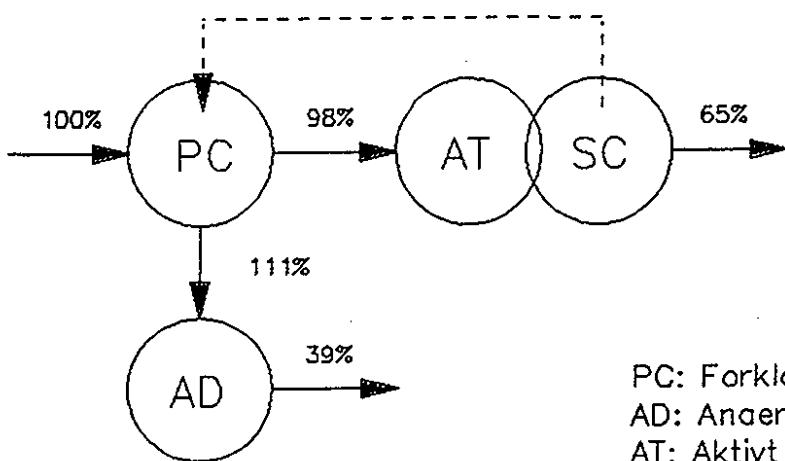
Ved anaerob nedbrydning er set dannelse af nonylphenol og methan /92/. Ved en anaerob udrådning af slammet kan således dannes alkylphenol. Ved en aerob stabilisering dannes en mindre mængde alkylphenol end ved en anaerob udrådning; men til gengæld persisterer en større mængde kortkædede alkylphenol ethoxylater /14/.

På baggrund af studier af 29 rensningsanlæg i Schweiz er opstillet massebalancemodeller, der viser en opkoncentrering af nonylphenol i slamfasen efter anaerob udrådning på 6,4 gange indløbsmængden til anlægget /14/. Allerede i forklaringstanken dannes nonylphenol, men den væsentligste del dannes ved de anaerobe processer. I figur 6.3 er vist massebalancer for nonylphenol og nonylphenolethoxylater (NP 1EO).

### NONYLPHENOL (NP)



### NONYLPHENOL-ETHOXYLAT (NP 1EO)



PC: Forklaring  
 AD: Anaerobt  
 AT: Aktivt slam  
 SC: Efterklaring

Figur 6.3

Massebalancer for nonylphenol (NP) og nonylphenol-ethoxylat (NP 1EO) i aktive slamanlæg. Efter passage af forklaringen ses en dannelse af NP og NP 1EO. Denne dannelse skyldes delvis nedbrydning af NP nEO. Desuden ses en dannelse af NP efter den anaerobe udrådning af slammet som følge af nedbrydningen af NP 1EO. Opstillet på baggrund af målinger i 29 rensningsanlæg i Schweiz /14/.

#### 6.1.4 Blokpolymerer

Blokpolymerer, eller blok copolymerer, består af lange kæder af polymeriserede alkyleneoxider, fortrinsvis propylen- og ethylenoxider. Blokpolymererne indeholder således ikke en egentlig hydrofob gruppe, som de øvrige nonioniske detergenter, men propoxygrupperne i molekylet virker som hydrofobe grupper i forhold til de mere hydrofile ethoxygrupper.

STOF	Procent nedbrydning indenfor testens varighed		
	BiAS	Screeningstest	Coupled unit
<b>EO-PO-BLOKPOLYMERER</b>			
10% EO, mw 2000	5		
20% EO, mw 2500	7-32	18 0-10	NVOC OECD $\text{BOD}_{30}$ CBT
40% EO, mw 4500	24		2 ± 4 COD
80% EO, mw 9000	58		11 NVOC 66 NVOC
6PO 6EO		1 WT IN	
20PO 18EO		12 WT IN	25 COD
30PO 10EO		14 WT IN	20 COD
30PO 25EO		18 WT IN	23 COD
30PO 150EO		13 WT IN	32 COD

**Tabel 6.5**

Nedbrydelighed af en række blokpolymerer. BiAS: Screeningtest for nedbrydning af overfladeaktive stoffer;  $\text{BOD}_{30}$  CBT: Closed Bottle Test (30 dages biologisk iltforbrug); NVOC OECD: OECD Screening-test (fjernelse af opløst organisk kulstof); WT IN: Test med overfladenvand (fjernelse af organisk stof); Coupled Unit: OECD simuleringstest for aerobe rensningsanlæg /77/.

Der foreligger meget få oplysninger om nedbrydeligheden af blokpolymerer /70, 87/. De foreliggende oplysninger viser dog alle en meget lav ultimativ nedbrydning. Ved forøgelse af molvægten af makromolekylet og ved øget indbygning af propoxygrupper ses en mindsket nedbrydning. I tabel 6.5 er vist en række nedbrydningsdata for blokpolymerer.

#### 6.2 Økotoksicitet

Toksiciteten af alkoholethoxylater er undersøgt med fisk, dafnier og alger (se tabel 6.6). For de kortkædede alkoholgrupper ( $C_9-C_{15}$ ) ses typiske LC 50-værdier for fisk i området 0,25 mg/l til 40 mg/l, og typiske EC 50-værdier for dafnier på 2-20 mg/l /77/. For de langkædede alkoholer ( $C_{16}-C_{18}$ ) er LC 50-værdierne for fisk generelt meget større end 1 mg/l /77/. De langkædede alkoholethoxylater er således mindre toksiske. En forøgelse af antallet af ethoxygrupper gør ligeledes detergenterne mindre toksiske.

STOF	Fisk LC 50	Dafnier EC 50	Alger vækst
<b>ALKOHOL-ETHOXYLATER</b>			
C <sub>16</sub> -18-A 2-4EO	>100	20-100	
C <sub>16</sub> -18-A 5-7EO	3-30	5-200	
C <sub>16</sub> -18-A 10-14EO	1,7-3	40-60	
C <sub>16</sub> -18-A 50EO	10-50		
C <sub>9</sub> -15-Oxo-A 2-10EO	0,25-4	2-10	4-50
C <sub>9</sub> -15-Oxo-A >10EO	1-40	4-20	
<b>KONYLPHENOL-ETHOXYLATER</b>			
NP 5-6EO	1,5-5		
NP 9-10EO	5-11	4-50	20-50
NP 11-30EO	11->100		
<b>ALKYLAMID-ETHOXYLATER</b>			
AA 2EO	0,7	1,3	
AA 3,8-20EO	1,0-2,5	3-10	
AA 12-25EO	5-10	10-30	
<b>FEDTSYRE-ETHOXYLATER</b>			
FS EO	35->100		
<b>ALKOHOL-EO-PO-PRODUKTER</b>			
AA EO, PO	0,7-5,7	2,4-6,0	
EO-PO-BLOKPOLYMERER	>100	>100	

Tabel 6.6

Toksicitet (mg/l) af nonioniske detergenter over for fisk, dafnier og alger /77/.

I tabel 6.7 ses toksiciteten af C<sub>14</sub>-15-A 7EO overfor en række organismegrupper fra forskellige trofiske niveauer /49/.

Toksicitet af C <sub>14</sub> -15-A 7EO	LC 50 [mg/l]
Myggelarver ( <i>Paratanytarsus parthenogenica</i> )	5,0
Krebsdyr, amfipod ( <i>Gammarus sp.</i> )	1,4
Krebsdyr, isopod ( <i>Asellus sp.</i> )	6,2
Fladorm ( <i>Dugesia sp.</i> )	1,0
Oligochaet ( <i>Dero sp.</i> )	2,6
Nematode ( <i>Rhabditis sp.</i> )	6,8
Dafnie ( <i>Daphnia magna</i> )	0,29-0,70
Bluegill ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	0,70-1,12
Fathead minnow ( <i>Pimephales promelas</i> )	0,63-1,65

Tabel 6.7

Toksicitet af en alkoholethoxylat (C<sub>14</sub>-15-A 7EO) overfor organismetyper fra forskellige trofiske niveauer.

I tests med regnbueørred (*Salmo gairdneri*) er fundet LC 50-værdier på 0,78 mg/l for C<sub>14</sub>-15-A 7EO og 1,08 mg/l for C<sub>14</sub>-15-A 11EO /89/. Efter rensning af alkoholethoxylaterne i et aktivt slamanlæg var restprodukterne ikke toksiske overfor regnbueørred.

Akkumulering af alkoholethoxylater i fisk sker hurtigt og stoffet opkoncentreres i skind, næse- og mundhuler, gæller, hjerne, nyrer, bugspytkirtel og galdeblære /93/. Biokoncentreringsfaktorerne var højest for stoffer med få ethoxygrupper ( $C_{12}$ -A 4EO: BCF = 310;  $C_{12}$ -A 8EO: BCF = 220;  $C_{12}$ -A 16EO: BCF = 4,3), svarende til, at de mindst hydrofile stoffer akkumuleres mest. Efter eksponering sker en hurtig udskillelse som tegn på stoffernes hurtige nedbrydning.

Toksiciteten af alkylphenolethoxylater er undersøgt med krebsdyret *Mysidopsis bahia* som vist i tabel 6.8 /28/. Toksiciteten synes ikke at afhænge af eventuelle forgreninger i alkylphenolgruppen eller af antallet af kulstofatomer i den hydrofobe gruppe. Derimod ses en stærk afhængighed af antallet af ethoxygrupper, således at et lille antal ethoxygrupper giver en øget toksitet. Dette betyder, at nedbrydningsprodukterne af alkylphenolethoxylater er mere toksiske end udgangsstofferne.

Alkylphenoler er ligeledes mere toksiske end de tilsvarende ethoxylater. Således er for laksefisk og krabber fundet LC 50-værdier efter 96 timer for nonylphenol i området 0,15-0,30 mg/l (se tabel 6.9) /10, 57/.

STOF		LC 50 (48 h) [mg/l]
Linear	$C_8$ -10-AP 1,5EO	1,66-3,34
Linear	$C_8$ -10-AP 9EO	1,23-1,89
Linear	$C_8$ -10-AP 50EO	4150
Tripropylen	$C_8$ -10-AP 1,5EO	0,11
Tripropylen	$C_8$ -10-AP 9EO	0,71-2,0
Tripropylen	$C_8$ -10-AP 15EO	2,57
Tripropylen	$C_8$ -10-AP 40EO	100
Tripropylen	$C_8$ -10-AP 50EO	4110
Linear	$C_8$ -AP 1,5EO	6,51-7,07
Linear	$C_8$ -AP 5EO	1,83

Tabel 6.8  
Tokсicitet af alkylphenolethoxylater overfor krebsdyret *Mysidopsis bahia*.

ORGANISME	LC 50 (96 h) [mg/l]
Laksefisk:	
<i>Salvelinus fontinalis</i>	0,145
<i>Salmo gairdneri</i>	0,230
Foreller:	0,23
Krabber:	0,30

Tabel 6.9  
Tokсicitet af nonylphenol overfor laksefisk og krabber /10, 57/.

STOF	Rejer LC 50 (96 h) [mg/l]	Laksefisk LC 50 (96 h) [mg/l]
p-sec-Butylphenol	1,8	0,74
o-sec-Butylphenol	1,3	0,77
o-tert-Butylphenol	2,4	2,2
m-tert-Butylphenol	5,2	2,5
p-tert-Butylphenol	1,7	2,7
p-Hexylphenol	0,90	0,19
p-Heptylphenol	0,60	
p-tert-Octylphenol	1,1	
p-Nonylphenol	0,30	0,19
p-Dodecylphenol	0,15	0,14

Tabel 6.10

Toksicitet af alkylphenoler overfor rejer (*Crangon septemspinosa*) og laksefisk (*Salmo salar*).

For alkylphenoler er fundet en øget toksicitet overfor rejer og laksefisk ved forøget længde af alkylgruppen (se tabel 6.10). Den mest benyttede alkylphenol i vaske- og rengøringsmidler, nonylphenol, har således en LC 50-værdi efter 96 timers eksponering af laksefisk på 0,19 mg/l /57/.

Alkylphenoler er også moderat bioakkumulerbare med biokoncentringsfaktorer (BCF-værdier) på 350 for p-hexylphenol og 280 for p-nonylphenol /57/. Alkylphenoler med længere alkylgrupper er mere akkumulerbare; f.eks. har p-dodecylphenol en BCF-værdi på 6000, mens p-sec-butylphenol har en BCF-værdi på 37 /57/.

For alkylamidethoxylater ses en relativ høj toksicitet, men toxiciteten aftager ved forlængelse af ethoxylatkæden (se tabel 6.7) /77/. Fedtsyreethoxylaterne er derimod meget lavtoksiske overfor fisk med LC 50-værdier på mere end 100 mg/l /77/.

Blokpolymererne er ligeledes meget lavtoksiske med LC 50-værdier på mere end 100 mg/l /77/. Bindes de mindre blokpolymerer til f.eks. alkoholgrupper ses en højere toksicitet (se tabel 6.7). For en polymer bestående af 3,6-ethoxy-1,4-propoxy-3,6-ethoxy bundet til en alkohol er fundet LC 50-værdier for dafnier (*Daphnia magna*, 48 timer) og klumpfisk (*Lepomis macrochirus*, 96 timer) i området 2,3-2,6 mg/l /62/.

### 6.3 Sammenfatning

Den primære nedbrydelighed af de nonionaktive ethoxylatdetergenter er generelt høj.

For de alifatiske ethoxylater sker nedbrydningen ved en spaltning af etherbindingen mellem den alifatiske gruppe og den hydrofile ethoxylatkæde. Den ultimative nedbrydning afhænger således af

nedbrydeligheden af den alifatiske gruppe (alkohol, alkylamin, fedtsyre) og ethoxylatkæden.

For alkylphenolethoxylaterne sker der ingen spaltning af molekylet, men derimod en trinvis afkortning af ethoxylatkæden ved fraspaltning af ethyleneglycol. En primær nedbrydning af alkylphenolethoxylater vil derfor ikke nødvendigvis føre til en ultimativ nedbrydning, idet nedbrydningsprodukterne i form af alkylphenol og alkylphenol med en eller to ethoxygrupper er langsomt nedbrydelige.

For de store blokpolymerer bestående af kæder af ethoxy- og propoxygrupper sker nedbrydningen ligelædes ved en fraspaltning af ethylen/propylen-glycol, og nedbrydningen er langsom.

Nedbrydelighedens afhængighed af den molekulære struktur af detergentet kan generaliseres i en række punkter:

- Den ultimative nedbrydning fremmes ved linearitet i den hydrofobe gruppe. Højt forgrenede grupper nedsætter nedbrydeligheden meget.
- Lineære primære alkoholethoxylater nedbrydes ved spaltning, og alkoholgruppen nedbrydes hurtigere end ethoxylatkæden.
- Enkelte methylforgreninger i den alifatiske kæde har kun en lille effekt på nedbrydningshastigheden.
- En sekundær binding fra alkoholgruppen til ethoxylatkæden svækker den ultimative nedbrydning selv om alkoholen er lineær.
- Alkylphenolgrupper, lineære eller forgrenede, svækker den ultimative nedbrydning meget.
- Stoffer med korte ethoxylatkæder nedbrydes hurtigere.
- Substitution af ethoxygrupper med propoxy- eller butoxygrupper nedsætter nedbrydeligheden.

De nonioniske detergenter er nedbrydelige under anaerobe forhold, men nedbrydningen af alkylphenolethoxylater resulterer i dannelse af alkylphenol, der nedbrydes langsomt.

Alkylphenol og alkylphenol med en eller to ethoxygrupper adsorberes til slam og sediment, hvorfor disse stoffer kan genfindes i perklat fra f.eks. lossepladser og i sediment omkring udløb fra renningsanlæg /3/. Ved rensning af overfladevand til drikkevand med kloring kan dannes chlorerede alkylphenoler /3/.

Alkoholethoxylaterne er moderat toksiske ligesom alkylamidethoxylaterne. På grund af stoffernes relativt hurtige nedbrydning vurderes disse detersentyper ikke at udgøre et problem. Fedtsyreethoxylaterne er de mindst toksiske indenfor gruppen af nonioniske detergenter og nedbrydes lige så hurtigt som alkoholethoxylater, hvorfor disse heller ikke vurderes at udgøre et problem. Det skal dog bemærkes at sekundære alkoholethoxylater, højt forgrenede hydrofobe grupper og langkædede ethoxylater på grund af den langsomme nedbrydning kan forekomme i lokale områder omkring spildevandsudledninger, omend koncentrationerne vil være meget lave. Bioakkumulering kan forekomme for kortkædede ethoxylater, men der vil ske en hurtig udskillelse af stofferne som følge af nedbrydning.

Blokpolymererne kan på grund af den lave nedbrydelighed forekomme i spildevandsudledninger, men blokpolymererne er generelt lavtoksiske. Hvis blokpolymeren er bundet til f.eks. en alkoholgruppe, kan der dog forekomme toksiske effekter ved lave koncentrationer (1-5 mg/l).

Alkylphenoletethoxylaterne nedbrydes delvist til kortkædede ethoxylater, ethoxycarboxylater og alkylphenoler. Specielt under anaerobe forhold dannes alkylphenoler. De dannede stoffer er langsomt nedbrydelige og kan adsorberes til slam og sediment eller akkumuleres i vandorganismer. De kortkædede ethoxylater, der fremkommer ved nedbrydning af de langkædede ethoxylater, er ligesom alkylphenolene mere toksiske end de langkædede. Dette betyder, at nedbrydningen af alkylphenol-ethoxylater vil føre til dannelse af langsomt nedbrydelige og moderat toksiske stoffer, som desuden kan adsorberes og akkumuleres. En udbringning af slam på landbrugsjorde kan altså føre til nedsivning af alkylphenoler og kortkædede ethoxylater til grundvandsmagasiner eller udsivning til overfladerecipienter.

## 7. Kationaktive detergenter

I begyndelsen af 1950'erne, i forbindelse med overgangen fra sæbe til syntetiske detergenter, blev kationaktive detergenter taget i anvendelse som blødgøringsmiddel /71/. Tidligere blev kationaktive detergenter anvendt i kosmetik og medicin på grund af deres antiseptiske og bakteriostatiske virkning /35/.

Kationaktive detergenter anvendes i dag hovedsageligt som blødgøringsmiddel i vaskemidler, som antiseptiske midler (baktericider, germicider), samt som emulgatorer i f.eks. hårshampoo. Anvendelse af kationaktive detergenter som blødgøringsmiddel udgør mængdemæssigt det største forbrug. Dimethyldialkylammonium- og alkylimidazolsalte, der begge er meget lidt vandopløselige, anvendes hovedsageligt som blødgøringsmidler. Dialkyldimethylammoniumchlorid udgør den væsentligste gruppe og anvendes tillige i oliebaseret boremudder. Det væsentligste forbrug udgøres af ditallowdimethylammoniumchlorid (talg, R = C<sub>18</sub>; DTDMAC).

Kationaktive detergenter har ofte kvaternær struktur, hvor fire (alifatiske og/eller aromatiske) grupper er bundet til et positivt ladet kvælstofatom. I figur 7.1 er vist fem principielle strukturer af kationaktive detergenter.

### Kvaternære ammoniumforbindelser

Alkyltrimethylammonium	R Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>
Alkylbenzyldimethylammonium	R BzMe <sub>2</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>
Alkylpyridinium	R <sub>2</sub> Py <sup>+</sup> X <sup>-</sup>
Dialkyldimethylammonium	R <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>
Alkylimidazol	RIZ <sup>+</sup> X <sup>-</sup>

Figur 7.1

Kationaktive detergenter. Til detergenten er bundet en anion X<sup>-</sup>, der f.eks. kan være Cl<sup>-</sup>.

De tre førstnævnte grupper i figur 7.1 er mere vandopløselige og anvendes væsentligst som antiseptiske midler. Specielt alkyltrimethylbenzylammonium udgør mængdemæssigt den største gruppe, der anvendes som biocider i rengøringsmidler. Derudover finder de 3 nævnte grupper anvendelse som

emulgatorer og stabilisatorer i f.eks. hårshampoo og cremer.

Forbindelser, der anvendes som antiseptiske og bakteriostatiske midler har normalt alkylgrupper på C<sub>8</sub>-14. Forbindelser, der anvendes som blødgøringsmidler har normalt en alkylkædelængde på C<sub>16</sub>-18 /34/. Kationaktive detergenter adsorptive egenskaber øges med en forøget hydrofobicitet (f.eks. forøget alkyllængde). Det er disse egenskaber, der udnyttes ved anvendelsen som blødgøringsmidler, når kationaktive detergenter udfældes på negativt ladede overflader i bomuld og tekstil.

Kationaktive og anionaktive detergenter neutraliserer hinanden i vaskeprocessen, når de er til stede i samme opløsning. Ved denne neutralisering forøges overfladeadsorptionen og den kritiske micel-koncentration forøges. Ved tilsætning af kationaktive detergenter er det derfor muligt at opnå en højere koncentration af anionaktive detergenter uden miceldannelse.

Vandopløseligheden af kationaktive detergenter formindskes med et forøget antal alkylgrupper samt med alkylkædelængden /34/.

I figur 7.2 er vist en række kemiske strukturer samt en række forkortelser for specifikke kationaktive detergenter, der vil blive anvendt i det følgende.

#### Adsorption

Kationaktive detergenter bindes til diverse anioner, f.eks. anionaktive detergenter under dannelse af neutrale salte, der for langkædede kationaktive detergenter fælder ud. Omfanget af eventuel udfældning af det dannede salt afhænger af den pågældende kationaktive detergent og anionen.

Kationaktive detergenter bindes til såvel organisk som uorganisk materiale, der er negativt ladet. Kationaktive detergenter adsorption til sediment afhænger af flere faktorer, hvoraf detergentens molekylevægt, sedimentets lersammensætning og overfladeladning er væsentlige. Adsorption til negativt ladede sedimentpartikler kan forventes at være relativ irreversibel /9/.

I en adsorptionsundersøgelse med cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAB), stearyltrimethylammoniumchlorid (STAC) og distearylammoniumchlorid (DSD-MAC) i et batchsystem med sediment fra tre lokaliteter, blev adsorptionskoefficienten K<sub>d</sub> for de tre stoffer bestemt til 66-226·10<sup>3</sup> (DSDMAC), 17-71·10<sup>3</sup> (CTAB) og 3,8-12·10<sup>3</sup> (STAC). Adsorptionen foregik hurtigt og ligevægten blev nået indenfor få timer.

Adsorptionskoefficienterne var sammenlignelige med koefficienter for polyaromatiske hydrocarboner /48/.

$\begin{array}{c} R \\   \\ \text{Py}^+ \end{array}$	DPC	<u>Dodecyl-Pyridinium-Chlorid</u>
	HPB	<u>Hexadecyl-Pyridinium-Chlorid</u>
	HPC	<u>Hexadecyl-Pyridinium-Chlorid</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	DTMAC	<u>Dodecyl-Tri-Methyl-Ammonium-Chlorid</u>
	HTMAB	<u>Hexadecyl-Tri-Methyl-Ammonium-Chlorid</u>
	HTMAC	<u>Hexadecyl-Tri-Methyl-Ammonium-Chlorid</u>
	OTMAC	<u>Octadecyl-Tri-Methyl-Ammonium-Chlorid</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Bz}-\text{N}^+-\text{R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ADMBAC	<u>Alkyl-Di-Methyl-Benzyl-Ammonium-Chlorid</u>
	DDMBAC	<u>Dodecyl-Di-Methyl-Benzyl-Ammonium-Chlorid</u>
	TDMBAC	<u>Tetradecyl-Di-Methyl-Benzyl-Ammonium-Chlorid</u>
	HDMBAC	<u>Hexadecyl-Di-Methyl-Benzyl-Ammonium-Chlorid</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	DTDMAC	<u>Di-Tallow-Di-Methyl-Ammonium-Chlorid</u>
	DDDDMAC	<u>Di-Decyl-Di-Methyl-Ammonium-Chlorid</u>
	DDDMAC	<u>Di-Dodecyl-Di-Methyl-Ammonium-Chlorid</u>
	DODMAC	<u>Di-Octadecyl-Di-Methyl-Ammonium-Chlorid</u>

Figur 7.2

Eksempler på kemisk struktur og forkortelser af kvaternære ammoniumforbindelser.

### 7.1 Skæbne og nedbrydelighed

Der er ikke anbefalet en screeningsmetode eller andre metoder i OECD til undersøgelse af kationaktive detergents bionedbrydelighed.

Kationaktive detergenter kan analyseres kolorimetrisk efter reaktion med et anionisk farvestof (ofte disulfinblå) med en efterfølgende ekstraktion. Da anionaktive detergenter kan have større affinitet til det kationaktive detergent end farvestoffet, foretages ofte en separering gennem en anionbytter-kolonne. Analyseteknisk er der sket en udvikling gennem årene /87/. Metoden kan relateres til kationaktive stoffers primære nedbrydelighed.

Der er en række faktorer, som er væsentlige at medtage i en vurdering af kationaktive detergents bionedbrydelighed. Ved undersøgelser af kationaktive detergents nedbrydelighed kan det være vanskeligt at skelne mellem adsorption og bionedbrydning på grund af analysetekniske problemer.

Kationaktive detergenter virker desuden i lave koncentrationer hæmmende på mikroorganismer, specielt i testsystemer med relativt små biomasser. De kationaktive stoffers biotilgængelighed

ændres ved tilstedeværelsen af f.eks. anionaktive detergenter, da der dannes neutrale salte. Der findes således eksempler på, at toksiciteten reduceres ved tilstedeværelse af både kation- og anionaktive detergenter. Det er således vist, at tilstedeværelsen af et anionaktivt detergent kan fremme nedbrydningen af kationaktive detergenter /9, 87/.

Ved forøget længde af alkylkæden samt antallet af alkylkæder forøges forbindelsernes hydrofobicitet, mens bionedbrydeligheden og vandopløseligheden mindskes.

Endelig vil tilstedeværelsen af adapterede mikroorganismer influere på resultatet af bionedbrydelighedstesten.

Ovenstående forhold har medført, at de foreliggende bionedbrydelighedsdata er af varierende kvalitet, og at der ofte er modstridende resultater i de opnåede bionedbrydelighedsdata. Det er dog muligt at fremdrage en række generelle aspekter om bionedbrydeligheden af kationaktive stoffer, der hovedsagelig er baseret på Swisher /87/ og Boethling /9/ og referencer heri.

En række undersøgelser indikerer, at den primære bionedbrydelighed af kationaktive detergenter med lange lineære alkylgrupper mindskes med antallet af alkylgrupper, således at monoalkyltrimethylammonium ( $RMe_3N^+$ ) nedbrydes hurtigere end den tilsvarende diforbindelse. Ved substituon af en methylgruppe med en benzylgruppe ( $RBzMe_2N^+$ ) formindskes bionedbrydeligheden lidt.

Alkylpyridinium  $RPy^+$ , der er en ringstruktur af aromatisk karakter, hvori kvælstofatomet indgår, nedbrydes langsommere end monoalkyltrimethylammoniumforbindelserne. Isoquinolinium  $RiQ$ , hvor ringstrukturen er endnu mere kondenseret nedbrydes endnu langsommere.

Alifatiske cykliske kvaternære ammoniumforbindelser nedbrydes ikke nødvendigvis langsommere end ikke-cyklistiske forbindelser. F.eks. kan visse imidazoler nedbrydes hurtigere. Imidazoler hydrolyseres i vand ved  $pH > 8$ , f.eks. i vaskeprocesser /34/.

Der kan uddrages en række generelle forhold om kationaktive detergентers bionedbrydelighed, der er sammenfattet i tabel 7.1.

Der sker en fuldstændig ultimativ bionedbrydning af alkyltrimethylammoniumchlorid og alkylbenzyl-dimethylammoniumchlorid under de rette betingelser /87/.

Dialkyldimethylammoniumdetergenter er meget mindre vandopløselige og desuden mere bakteriostatiske end de tilsvarende monoalkylforbindelser, hvilket kan vanskeliggøre en undersøgelse af førstnævnte stoffers bionedbrydelighed. Disse forhold er derfor ikke velundersøgt.

- Bionedbrydeligheden falder med stigende alkyleringsgrad:



- Detergentens bakteriostatiske egenskaber øges med øget hydrofobicitet. Toksiciteten af homologe stoffer øges således med alkyleringsgrad og kædelængde.
- For homologe serier afhænger bionedbrydeligheden af detergentets hydrofobicitet repræsenteret ved f.eks. kædelængde. Bionedbrydeligheden øges op til f.eks.  $C_{10-12}$ , muligvis på grund af afstandsprincippet, hvorefter denne falder med forøget hydrofobicitet.
- Cykliske kvaternære strukturer, f.eks. alkylpyridiner nedbrydes langsommere end analoge ikke-cykliske strukturer. Kationaktive detergenteres bionedbrydelighed kan skematisk angives til:



Tabel 7.1

Sammenfatning af principper for nedbrydning af kationaktive detergenter.

Der findes kun begrænset datamateriale af alkylpyridiniums ultimative bionedbrydelighed.

Kationaktive detergenteres bionedbrydelighed under mere realistiske betingelser i recipientvand vanskeliggøres, da der som nævnt i disse testsystemer er en relativ lav biomasse.

I et studium i flodvand/sedimentsystem blev den ultimative bionedbrydelighed af cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAB), stearyltrimethylammoniumchlorid (STAC) og distearyltrimethylammoniumchlorid (DSDMAC) bestemt ved udviklingen af  $^{14}CO_2$ . Ved de anvendte sedimentkoncentrationer blev CTAB og STAC bundet til partikulært materiale; henholdsvis 65% og 99% af den tilsatte mængde teststof. Dette influerede dog ikke på stoffernes bionedbrydelighedskinetik. Nedbrydningen af DSDMAC blev hæmmet

i et testsystem uden sediment. Ved tilsætning af sediment var nedbrydningsraten sammenlignelig med de to andre testede forbindelser. Halveringstiderne, baseret på udvikling af  $\text{CO}_2$ , blev estimeret til 36 dage for de tre stoffer /48/.

I en undersøgelse af DTMAC's bionedbrydelighed i svovl i en koncentration på 100  $\mu\text{g/l}$  ved 23°C blev halveringstiden, baseret på udvikling af  $^{14}\text{CO}_2$  og analyser af opløst DTMAC, bestemt til henholdsvis 150 timer og 91 timer. Ved adaptation af mikroorganismerne gennem en periode på 21 dage, blev halveringstiden, baseret på analyser af opløst DTMAC (100  $\mu\text{g/l}$ ) reduceret til 20 timer /71/.

Der foreligger ingen oplysninger om kationaktive detergenteres eventuelle bionedbrydelighed under anaerobe forhold /9, 34, 87/.

#### Rensningsanlæg

Koncentrationsniveauer af kationaktive detergenter i indløb til rensningsanlæg er estimeret til 1 mg/l i USA, hvoraf DTDMAC (ditallowdimethylammoniumchlorid) udgør 0,7 mg/l. På tilsvarende måde er beregnet, at tilløbskoncentrationen af kationaktive detergenter i Vesttyskland er 1,4 mg/l, hvoraf hovedparten er DTDMAC /9/. DTDMAC anvendes som nævnt som blødgøringsmiddel i vaskeprodukter.

Den samlede tilløbskoncentration af kationaktive detergenter til rensningsanlæg er i Huber /34/ beregnet til ca. 5 mg/l.

I rensningsanlæg sker der en reduktion af koncentrationen foranlediget af dels sorption og fældning og dels biologisk nedbrydning. Det er ofte vanskeligt eksperimentelt at skelne mellem disse to processer.

Ved tilledning til rensningsanlægget kan det forventes, at de kationaktive detergenter findes som komplekser med anioner, bl.a. fordi anionaktive detergenter findes i overskud i indløbet.

Kationaktive detergenteres toksicitet på rensningsprocesserne er vanskelig at bestemme og afhænger bl.a. af en række faktorer som biomassen i testsystemet, tilstedeværelse og koncentration af anionaktive detergenter og tilstedeværelsen af adapterede mikroorganismer. Disse faktorer varierer ofte i de udførte undersøgelser.

I akklimatiserede rensningsanlæg fjernes kationaktive stoffer mere end 90%, hvor de ikke findes i toksiske koncentrationer. Nedbrydningen vil hovedsageligt foregå på slampartikler, da sorption normalt foregår hurtigere end biologisk nedbrydning.

Boethling /9/ har samlet en række udvalgte studier af kationaktive stoffers skæbne i rensningsanlæg (se tabel 7.2).

Kation-aktivt stof	Indløbs-koncen-tration (mg/l)	Test-system 3)	Fjernelse af kationaktivt stof %	Nedbrydning 1)
HPB	25	TF,A	100	
HTMAB	5-15 10 15	CAS,A CAS,A,C CAS,A	91-98 98	107
OTMAC	20	SCAS	>98 fra vandfasen på 90 min: primær nedbrydning $t_{\frac{1}{2}} = 2.5h$	
	0,1-1,0	SCAS,C		60-90 2)
ADMBAC	10-16	CAS,A,C	97, 94% primær nedbrydning	
DDMBAC	5	CAS,A,C CAS,A,C	96	83
TDMBAC	20	CAS,A	>70	Formentlig væsentlig
DTD MAC	10-16 2,1	CAS,A,C SBAS,C	96-97, 62-82% primær nedbrydning >90 fra vand fasen på 4 dage, 79% primær nedbrydning på 39 dage	Formentlig væsentlig
DD <sub>10</sub> MAC	5 15	CAS,A,C CAS,A,C	95	0,3
DODMAC	20	TF,A	100	94
	10 20	CAS,A,C CAS,A,C	95	108
	20 20	TF,A TF,A,C	100 100	99 94

1) DOC-fjernelse, med mindre andet er angivet.  
 2) procent dannet  $^{14}\text{C}$ -CO<sub>2</sub>. Variationen skyldes forskellig placering af  $^{14}\text{C}$ -mærkningen.  
 3) forkortelser: TF = Trickling Filter, A = Akklimatiseret, CAS = Continuous-flow Activated Sludge (OECD-confirmatory test), C = Kation-anion detergentkompleks, SBAS = Semi-Batch Activated Sludge.

Tabel 7.2

Udvalgte studier af kationaktive stoffers skæbne i rensningsanlæg. Efter Boethling /9/.

I et omfattende review /9/ omhandlende kationaktive detergenteres toksicitet på mikrobielle populationer og bionedbrydelighed i rensningsanlæg, kan følgende konklusioner fremdrages:

- mikroorganismerne kan adapteres, dvs. at deres tolerance overfor højere koncentrationer kan forøges ved en gradvis forøgelse af koncentrationen af kationaktiv detergent.
- tilstedeværelsen af anionaktive detergenter reducerer toksiciteten af kationaktive detergenter.
- nitrifikationen er mere følsom over for kationaktive detergenter end de øvrige renseprocesser.
- det er ikke sandsynligt, at kationaktive stoffer er toksiske i koncentrationer  $\leq 1 \text{ mg/l}$  i tilløbet.

#### Baggrundsniveau

I en moniteringsundersøgelse i perioden 1978 - 1981 blev indholdet af DTDMAC i fire floder i USA bestemt. Den gennemsnitlige koncentration af DTDMAC varierede fra  $< 0,002$  til  $0,033 \text{ mg/l}$  med den højeste værdi på  $0,092 \text{ mg/l}$  (Rapid Creak) /50/. Ved korrektion med fortyndingsfaktorer kan den gennemsnitlige udløbskoncentration fra et rensningsanlæg beregnes til  $0,13-0,36 \text{ mg/l}$  med den højeste værdi på  $0,6 \text{ mg/l}$ .

I et moniteringsstudium i sediment, indsamlet fra  $0,888 \text{ km}$  fra udledningen til floden Rapid Creak, blev der i gennemsnit fundet koncentrationer af DTDMAC på  $23 \text{ mg/l}$  ( $<3-67 \text{ mg/l}$ ) /50/. De relativt høje koncentrationsniveauer i sedimentet forklares ved DTDMAC's adsorptionsegenskaber.

#### 7.2 Økotoksicitet

Kationaktive detergenter karakteriseres generelt som mere toksiske end anion- og nonionaktive detergenter. Kationaktive detergenteres toksiske effekt skyldes primært en effekt på organismernes membransystemer /6/.

Kationaktive detergenteres toksicitet afhænger stærkt af det pågældende detergents fysisk-kemiske egenskaber. Forbindelsernes lave vandopløselighed, adsorptive egenskaber samt evne til at danne komplekser med anioner (f.eks. anionaktive detergenter) reducerer forbindelsernes biotilgængelighed og dermed toksicitet overfor mange vandlevende organismer. Reduktionen i biotilgængeligheden skyldes dannelsen af neutrale salte eller adsorption til partikulært materiale i vandfasen, even-

tuelt med en efterfølgende udfældning af detergenet til følge /34/.

Kationaktive detergents biotilgængelighed er undersøgt ved en række toksicitetsundersøgelser udført i forskellige medier /50/.

I undersøgelsen blev akutte og kroniske effekter af distearyltrimethylammoniumchlorid (DSDMAC) og ditallowdimethylammoniumsulfat (DTDMAMS) overfor marine og ferske organismer undersøgt. Som medium blev anvendt filtreret vand, brøndvand og recipientvand. Sidstnævnte medie var udtaget fra henholdsvis floder og flodmundinger. I tabel 7.3 er samlet en række akut toksicitetsdata af DTDMAC for en række organismer i forskellige medier /50/.

I et forsøg med tilsætning af opløst organisk materiale til flodvand blev biotilgængeligheden af DTDMAC for klumpfisk (*Lepomis macrochirus*) reduceret. F.eks. døde 80% af fiskene ved 10,1 mg/l i testvand med 20 mg/l opløst organisk materiale, mens der ikke blev fundet nogen dødelighed blandt fiskene ved > 50 mg/l opløst organisk materiale /50/.

Det fremgår af tabellen, at *Daphnia magna* generelt er mere følsom end fisken, *Lepomis macrochirus*.

Testorganisme	Fortyndingsvand	Effektniveau mg/l	Antal tests
<b>FERSKVAND:</b>			
Klumpfisk ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	laboratorievand flodvand	0,62 - 3,0 10,1 - >24	6 3
Dafnie ( <i>Daphnia magna</i> )	brøndvand laboratorievand flodvand	1,06 0,19 - 0,48 3,1	1 2 1
<b>MARINE ORGANISMER:</b>			
Østerslarve ( <i>Crassostrea virginica</i> )	brakvand (estuarie)	2,0	1
Reje ( <i>Penaeus duorarum</i> )	brakvand (estuarie)	36,0	1
Reje ( <i>Mysidopsis bahia</i> )	brakvand (estuarie)	0,22	1
Krabbe ( <i>Callinectes sapidus</i> )	brakvand (estuarie)	>50	1
Tandkarpe ( <i>Cyprinodon variegatus</i> )	brakvand (estuarie)	24,0	1

Tabel 7.3

Akut toksicitetsdata af ditallowdimethylammoniumchlorid (DTDMAC) overfor to ferskvandsorganismer, henholdsvis en fisk (*Lepomis macrochirus*), LC 50 (96 h) og et krebsdyr (*Daphnia magna*), LC 50 (48

h) samt toksicitetsdata for en række marine organismer i brakvand (16-26 o/oo) /50/.

Det fremgår ligeledes af undersøgelsen, at den akutte og kroniske toksicitet af de anvendte kationaktive detergenter var større i filtreret vand og brøndvand end i recipientvand. Reduktionen i den akutte og kroniske toksicitet forklares med, at biotilgængeligheden af kationaktive stoffer reduceres i flodvandet. Tilsætning af LAS eller opløst organisk materiale reducerede ligeledes biotilgængeligheden af detergenten og derved toksiciteten /50/.

Det fremgår af ovenstående undersøgelse, at kationaktive detergents biotilgængelighed er væsentlig ved bestemmelse af detergenternes toksicitet. I litteraturen kan der være en del variation på de opnåede toksicitetsniveauer. En række toksicitetsdata for kationaktive detergenter er samlet i tabel 7.4.

Testorganisme	Teststof	Effekt	Niveau mg/l
<b>FISK</b>			
Torsk ( <i>Gadus morrhua</i> )	difedtamindimethylammonium chlorid	LC 50 (96 h)	2,6
Fisk	kationaktive detergenter	LC 50 (48, 96 h)	0,6-2,6
Klumpfisk ( <i>Lepomis macrochirus</i> )	cetyltrimethylammoniumchlorid	LC 50 (96 h)	0,25
<b>KREBSDYR</b>			
Dafnie ( <i>Daphnia magna</i> )	kationaktive detergenter	LC 50 (48 h)	0,16-1,06
	cetyltrimethylammoniumchlorid	LC 50 (48 h)	0,025-0,05
	C <sub>12-14</sub> monomethyldihydroxy- ethylammoniumchlorid	LC 50 (48 h)	0,08-0,24
	DTDMAC	LC 50 (48 h)	0,16-1,06
Dansemyg ( <i>Paratanytarsus parthenogenica</i> )	cetyltrimethylammoniumchlorid	LC 50 (48 h)	5,0-7,8
Amfipod ( <i>Gammarus sp.</i> )			0,08-0,14
Isopod ( <i>Asellus sp.</i> )			41-92
Fladorm ( <i>Dugesia sp.</i> )			0,58-0,80
Oligochaet ( <i>Dero sp.</i> )			0,13-0,36
Nematod ( <i>Rhabditis sp.</i> )			1,7-2,8
<b>ALGER</b>			
"alger"	kationaktive detergenter	NOEC (5 d)	>0,1-1,0
Ferskvandsalge ( <i>Selenastrum capricornutum</i> )	DTDMAC	NOEC (5 d)	0,23->4
Ferskvandsalge ( <i>Microcystis aeruginosa</i> )	DTDMAC	NOEC (5 d)	0,21-0,32
Ferskvandsalge ( <i>Navicula seminulum</i> )	DTDMAC	NOEC (5 d)	>1-<10
Ferskvandsalge ( <i>Dunaliella tertiolecta</i> )	DTDMAC	NOEC (5 d)	>0,5-<1,0

Tabel 7.4

## Toksicitetsdata for nogle kationaktive detergenter på en række organismer /34, 49, 50, 85/.

Effekten af langkædede ( $C_{12-18}$ ) kvaternære ammonium-detergenter på bakteriedensitet, heterotrof aktivitet (glucoseoptagelse) og bionedbrydelighedskapacitet blev undersøgt in-situ i et sø-økosystem i USA /90/. Mono- og dialkylsubstituerede kationaktive dtergenter blev testet i koncentrationsområdet 0,001-10 mg/l i akutte og kroniske tests med henholdsvis 3 timers og 21 dages eksponering. Til undersøgelsen blev anvendt ditallow-methylammoniumchlorid (DTMAC), tallowtrimethylammoniumchlorid (TTMAC) og ditallowdimethylammoniumchlorid (DTDMAC).

Der var ingen signifikante effekter på bakteriedensiteten. Der blev fundet begyndende akut hæmmende effekter på aktiviteten af heterotrofe bakterier ved 0,1 mg/l for DTMAC og TTMAC og for DTDMAC ved ca. 1 mg/l (ca. en faktor 10 højere). Ved højere koncentrationer var der signifikant hæmning af den heterotrofe aktivitet.

I den kroniske test, hvor der blev anvendt DTMAC, blev der fundet en begyndende hæmning efterfulgt af en genetablering af den heterotrofe aktivitet. NOEC for de adapterede bakteriepopulationer var større end 10 mg/l. Evnen til at nedbryde DTMAC blev ligeledes forøget ved adaptation (2-5 gange), selv ved lave koncentrationer ( $\leq 1 \mu\text{g/l}$ ). Forfatterne konkluderede, at bakteriepopulationer eksponeret for kationaktive detergenter udvikler større tolerance og bionedbrydelighedskapacitet /90/.

### Bioakkumulering

I et bioakkumuleringsstudium med hexadecylpyridiniumbromid (HPB) med muslinger (*Corbicula fluminea*), fisk (*Pimephales promelas*) og haletudser (*Rana catesbeiana*) blev der fundet biokoncentringsfaktorer på henholdsvis 21  $\pm$  7, 22  $\pm$  8 og 13  $\pm$  4 for hele organismen /41/. Den estimerede biokoncentringsfaktor er således lille i forhold til mange neutrale lipofile stoffer. For alle organismer blev de største koncentrationer akkumuleret i gælleepithelet. Dette er i overensstemmelse med, at der er rapporteret effekter af kationaktive detergenter på gællevæv i andre undersøgelser /50/.

I en biokoncentringsundersøgelse af DTDMAC på *Lepomis macrochirus* blev biokoncentringsfaktoren for hele fisken beregnet til 32 og 13 for henholdsvis filtreret vand og flodvand /50/. De tilsvarende biokoncentringsfaktorer i "de uspiselige dele" af fisken (gæller) blev bestemt til henholdsvis 256 og 94. Der skete ingen signifikant akkumulering i de spiselige dele af fisken. Af undersøgelsen fremgår, at biotilgængeligheden af

kationaktive stoffer er betydende for den samlede biokoncentrering.

Haletudser akkumulerede relativt høje koncentrationer i tarmepithelet. Dette indikerer, at selvom kationaktive detergenter sorberes til organisk materiale, kan de kationaktive stoffer stadig være tilgængelige for bioakkumulering i tarmvævet /41/.

De udførte undersøgelser indikerer, at kationaktive stoffer kun i begrænset omfang transporteres over membraner. Dette skyldes, at de kationaktive stoffer ikke er tilstrækkelig lipofile til at passere membraner. Gæller og tarme indholder mucoide epithelceller, der består af negativt ladede mucopolysaccharider, hvor de kationaktive stoffer kan bindes.

De udførte undersøgelser viser, at det ikke kan forventes, at de kationaktive detergenter akkumuleres i væsentlig omfang. Der foreligger ikke resultater fra bioakkumuleringsundersøgelser med neutrale kation-anionaktive detergent-komplekser.

### 7.3 Sammenfatning

Indløbskoncentrationen af kationaktive detergenter er estimeret til 1-5 mg/l i USA og Vesttyskland. Størstedelen af den tilledte mængde kationaktive stoffer består af DTDMAC, der hovedsagelig anvendes som blødgøringsmidler i tøjvask.

Ved tilledning af kationaktive detergenter til rensningsanlæg kan der forventes mere end 90% reduktion i vandfasen foranlediget af sorption og biologisk nedbrydning. Adsorption til slam vil ske hurtigt og en væsentlig del af den biologiske nedbrydning vil foregå på slampartikler.

En konstant tilledning af kationaktive detergenter til et rensningsanlæg vil bevirke, at mikroorganismerne adapteres til nedbrydning af de kationaktive stoffer. Det kan derfor forventes, at specielt DTDMAC vil undergå ultimativ nedbrydning. Det kan derfor ikke forventes, at de kationaktive detergenter findes i koncentrationer, der har signifikante effekter på rensningsanlægget; dels på grund af adaptation af mikroorganismerne, dels fordi størstedelen af de kationaktive stoffer forventelig findes som komplekser.

Et momentant udslip af kationaktive stoffer i større mængder til et rensningsanlæg kan medføre effekter på renseprocesserne - specielt på nitrifikationen, der synes mere følsom end rensningsanlæggets andre processer /9/. Sådanne udslip vil næppe forekomme ved almindelig anvendelse af kationaktive stoffer i husholdningen, men vil

kunne forekomme ved industriel anvendelse af kationaktive stoffer.

Der findes kun begrænsede oplysninger om den anaerobe bionedbrydelighed af kationaktive stoffer. I rensningsanlægget sker en ca. 90% reduktion af indløbskoncentrationen forårsaget af biologisk nedbrydning og adsorption til slam med efterfølgende udfaldning. Det kan ikke udelukkes, at der kan ske en opkoncentrering i slammet, og at mere persistente kationaktive stoffer kan findes i slammet i toksiske koncentrationer.

Den kemiske struktur af de kationaktive stoffer har indflydelse på forbindelsernes bionedbrydelighed. Bionedbrydeligheden synes at falde som følger:



Indenfor hver klasse synes bionedbrydeligheden at være omvendt proportional med kædelængden. Der findes forbindelser, der kan betegnes som persistente.

Kationaktive detergenter adsorberes hurtigt og stærkt til sediment og andet materiale med en negativ overfladeladning. I udløbet kan det derfor forventes, at kationaktive stoffer er adsorberet på opløst partikulært materiale. Der kan derfor forventes forhøjede koncentrationer i sedimenter nedstrøms en udledning. En eventuel akkumulering i sedimenter vil afhænge af forbindelsernes anaerobe bionedbrydelighed.

Der findes ingen systematiske undersøgelser af en eventuel fotolyse af kationaktive stoffer. Dette kan være en betydnende omsætningsvej i miljøet. Ved fotolyse kan der muligvis dannes toksiske metabolitter /9/.

Kationaktive detergenter karakteriseres som mere toksiske end anionaktive og nonionaktive detergenter. Kationaktive detergenteres toksicitet reduceres ved stoffernes adsorption til partikulært materiale og kompleksdannelse med f.eks. anionaktive detergenter. De opnåede toksicitetsniveauer udført under laboratorieforhold, kan således være overestimerede i forhold til mere realistiske betingelser i miljøet. Da der kan forekomme forhøjede koncentrationer i sediment, kan det ikke udelukkes, at de kationaktive stoffer forekommer i koncentrationer, der er toksiske.

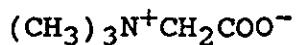
Den laveste akutte toksicitet af DTDMAC overfor *Daphnia magna*, *Lepomis macrochirus* og alger var henholdsvis 0,16 mg/l (LC 50; 48 t), 0,62 mg/l (LC 50; 96 t) og 0,21 mg/l (NOEC; 5 d). Der findes kationaktive detergenter, der er mere toksiske.

Det kan ikke forventes, at kationaktive deterser bioakkumuleres i væsentlig omfang. Det skal i denne forbindelse dog nævnes, at der kun findes begrænset materiale om kation-anionaktive detergent-kompleksers stabilitet, opløselighed og bioakkumulerbarhed.

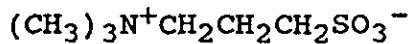
### 8. Amfotere detergenter

Amfotere detergenter, eller zwitterioner, er stoffer som på samme tid indeholder positivt og negativt ladede grupper. De amfotere detergenter kan således opfattes som en blanding af kation og anion i samme molekyle. Som udgangspunkt for de amfotere detergenter anvendes som regel en hydrofil gruppe bestående af betain eller sulfobetain.

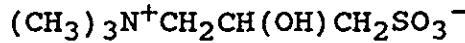
Betain:



Sulfobetain:



Hydroxy-sulfobetain:



Figur 8.1

Kemiske strukturer for betainer og sulfobetainer.

Fordelen ved at anvende sulfobetain frem for betain er, at sulfongruppen er mere sur end carboxylgruppen og således bedre kan neutralisere den basiske kvaternære ammoniumgruppe.

På de stoffer, der anvendes i vaske- og rengøringsmidler, er en eller flere af methylgrupperne, som er bundet til den kvaternære ammoniumgruppe, erstattet af en hydrofob gruppe bestående af fedtalkylgrupper.

Tilstedeværelsen af sådanne amfotere detergenter i vandige opløsninger kan indirekte måles ved polarografiske metoder, der detekterer betaingruppen. En mere præcis målemetode er en specifik detektion ved f.eks. HPLC /87/.

#### 8.1 Skæbne og nedbrydelighed

Den primære nedbrydelighed af betainer og sulfobetainer er høj, mens den ultimative nedbrydelighed af specielt sulfobetainer og hydroxysulfobetainer er moderat og mindre end for de tilsvarende betainer. I tabel 8.1 er samlet nedbrydelighedsdata for en række enkeltstoffer /87/.

Den mindskede nedbrydelighed af sulfobetainer kan skyldes en sterisk hindring som følge af udskiftningen af carboxylgruppen med en sulfongruppe eller som følge af en forøget afstand mellem de

to ioniske centre i molekylet /87/. Ingen af hypoteserne er dog verificeret.

Metode: Varighed (dage);	POL 30	O <sub>2</sub> 30	CO <sub>2</sub> 28	N VOC 28
C <sub>12</sub> -Sulfobetain	90	25	49	
C <sub>18</sub> -Sulfobetain	97	26	56	
C <sub>14-15</sub> -Hydroxysulfobetain	100	40	40	
C <sub>12</sub> -Betain	100	55	91	99
C <sub>14</sub> -Betain		58	84	98
C <sub>14-15</sub> -Betain		52	81	93
C <sub>16</sub> -Betain		45	84	97

Tabel 8.1

Nedbrydelighed af en række betainer og sulfobetainer udtrykt i % nedbrydning. POL: målt ved polarografi; O<sub>2</sub>: målt som iltforbrug; CO<sub>2</sub>: målt som udvikling af kuldioxid; NVOC: målt som fjernelse af opløst organisk kulstof.

### 8.2 Økotoksicitet

Betainer virker hæmmende på bakteriers vækst og kan således anvendes som baktericider i selve vaskemidlet /94/. Den hæmmende effekt af en enkelt forbindelse bestående af et kondensat mellem betain og kokosfædt (C<sub>18</sub>-betain) er testet overfor en række bakteriestammer i en koncentration svarende til 3 g/l /94/. Denne koncentration er meget høj, og da undersøgelsene ikke havde til hensigt at fastlægge en effektgrænse, men blot at dokumentere betainets baktericide virkning i vaskemidlet, kan oplysningerne ikke umiddelbart anvendes i en miljømæssig sammenhæng. Det er dog muligt, at den hæmmende effekt skyldes den kvaternære ammoniumgruppe i molekylet, og der kan i så fald drages paralleller til kationiske detergenter.

For en række sulfobetainer er den væksthæmmende effekt overfor en algeart (*Chlamydomonas reinhardi*) undersøgt som funktion af den hydrofobe gruppes kædelængde /20/. For C<sub>8</sub>- og C<sub>10</sub>-sulfobetain sås ingen væsentlig hæmning i koncentrationsområdet 0,02-2,0 mM (ca. 6-600 mg/l). For C<sub>12</sub>-sulfobetain sås en hæmning ved 2,0 mM (ca. 675 mg/l), og for C<sub>14</sub>-sulfobetain sås en hæmning ved koncentrationer over 0,2 mM (ca. 75 mg/l). For C<sub>16</sub>- og C<sub>18</sub>-sulfobetain sås en hæmning ved koncentrationer større end 0,02 mM (ca. 8 mg/l).

For alle stofferne lå de hæmmende koncentrationer over den kritiske grænse for miceldannelse (CMC). Da de amfotere detergenter ikke kan forventes anvendt i vaskeprocessen i koncentrationer, der overstiger CMC, kan der på dette grundlag ikke forventes toksiske effekter på alger i recipienten.

Toksiciteten af et betainderivat og en anden amfoter detergenttype (4-aminohexadekan-1-sulfonsyre) er testet på torsk (*Gadus morrhua*) med LC 50-værdier efter 96 timer på henholdsvis 0,3 mg/l og 1-3 mg/l /85/.

### 8.3 Sammenfatning

Den primære nedbrydelighed af betainer og sulfobetainer er høj, men den ultimative nedbrydning af sulfobetain og hydroxysulfobetain er mindre end ca. 55% i løbet af 4 uger målt som dannelse af kuldioxid. Den ultimative nedbrydelighed af betain er høj.

Betainer virker hæmmende på bakteriers vækst i høje koncentrationer (3 g/l). Hæmningen skyldes muligvis den kvaternære karakter af betainer. Betainderivater virker desuden hæmmende på alger i koncentrationer over 8 mg/l. Disse koncentrationer ligger over den kritiske koncentration for miceldannelse, hvorfor der ikke kan forventes effekter på alger som følge af anvendelse i vaske- og rengøringsmidler. Toksiciteten af betainer og sulfobetainer er moderat med LC 50-værdier for fisk i området 0,3-3,0 mg/l.

## 9. Konklusion

### 9.1 Skæbne og nedbrydelighed

Detergenternes overfladeaktive egenskaber vil bevirkе, at detergenterne vil have en tendens til at blive adsorberet til overflader og således blive bundet til slam i rensningsanlæg og til sediment i recipienterne. De anionaktive detergenter har desuden en tendens til at fælde ud som kalksæbe i hårdt vand ved kompleksbinding med specielt calcium og magnesium.

Ved tilledning af detergenter til rensningsanlæg vil en del af detergenterne således blive fældet med slammets i forklaringsprocessen. Ved en biologisk rensning vil detergenterne nedbrydes mikrobielt, men en del af detergentmængden vil fældes med slammets i efterklaringsprocessen. Den mængde af de tilledte detergenter, som persisterer i vandfasen efter rensningsprocesserne, vil blive tilledt recipienterne, hvor en del vil bindes til sediment eller partikulært stof. Efter udledning til recipienten vil detergenterne nedbrydes yderligere.

Det bundfældede slam fra rensningsprocesserne vil blive stabiliseret ved en aerob eller anaerob proces, hvor de detergenter, som er fældet med slammets kan nedbrydes yderligere. Såfremt detergenterne ikke nedbrydes fuldstændigt under disse processer, vil detergenterne overføres til f.eks. lossepladser eller landbrugsjorde afhængig af slammets anvendelse efter stabiliseringen. Såfremt slammets afbrændes, må det forventes, at detergenterne nedbrydes fuldstændigt.

Inden for hver detergenttype vil nedbrydeligheden generelt følge følgende "tommelfingerregler":

- forøget kædelængde nedsætter nedbrydeligheden,
- øget forgrening af den hydrofobe gruppe nedsætter nedbrydeligheden,
- sekundære alifater nedbrydes langsommere end tilsvarende primære forbindelser,
- aromatiske strukturer i den hydrofobe gruppe nedsætter nedbrydeligheden,
- umættede forbindelser nedbrydes hurtigere end de tilsvarende mættede forbindelser,
- sulfonater er mindre nedbrydelige end tilsvarende sulfater (det samme gælder formentlig for fosfonater og fosfater),

- propoxygrupper i den hydrofile gruppe af nonionaktive detergenter nedsætter nedbrydeligheden i forhold til stoffer indeholdende ethoxygrupper.

Generelt gælder, at detergenter fremstillet ud fra vegetabiliske udgangsmaterialer danner et mere homogent produkt bestående af ligekædede forbindelser. Detergenter, som er fremstillet ud fra raffineret mineralolie, vil i højere grad kunne indeholde forgrenede kæder. Dette vil influere på nedbrydeligheden, idet de forgrenede molekyler er sværere nedbrydelige.

Detergenteres miljømæssige egenskaber er knyttet til specielt den hydrofobe gruppens struktur, f.eks. kædelængde. Nonionaktive detergenteres miljømæssige egenskaber afhænger tillige af den hydrofile gruppens struktur. Da detergenter består af et utal af kemiske forbindelser, kan QSAR (Quantitative Structure Activity Relation) anvendes til vurdering af detergenteres miljømæssige egenskaber, som specielt bionedbrydelighed, samt adsorberbarhed, økotoksicitet etc. En anvendelse af QSAR ville kunne lede hen mod en lovgivning, der er baseret på en kombination af kædelængde og bionedbrydelighed.

I det følgende opsummeres kort de forskellige detergenttypers aerobe og anaerobe nedbrydelighed.

#### Anionaktive detergenter

- Carboxylater (sæbe) vil forefindes som kalksæbe i hårdt vand. De opløselige komplekser vil nedbrydes under aerobe forhold, men en del vil fælde ud med slammet i rensningsanlæg. Carboxylaterne er fuldt nedbrydelige under både aerobe og anaerobe forhold, og det kan således forventes, at carboxylaterne fjernes ved en stabilisering af slammet.

- Alkylsulfonater er let nedbrydelige, mens alkylbenzensulfonater kun kan karakteriseres som let primært nedbrydelige. Der foregår i øjeblikket en diskussion af den ultimative nedbrydelighed af alkylbenzensulfonater. Nogle referencer karakteriserer alkylbenzensulfonater som moderat ultimativt nedbrydelige. Adsorptionen af alkylsulfonater og alkylbenzensulfonater øges ved tilstedeværelsen af kalciumioner, og der må derfor forventes en væsentlig sedimentation med slam i rensningsanlæg. Alkylsulfonater og alkylbenzensulfonater synes ikke at blive nedbrudt under anaerobe forhold. Såfremt der sker en nedbrydning under disse forhold, vil den kun forløbe meget langsomt.

- Alkylsulfater er lettere nedbrydelige end de tilsvarende sulfonater. Ikke-aromatiske sulfater kan generelt karakteriseres som let nedbrydelige. Alkylsulfater vil kunne adsorberes til slam i

rensningsanlæg, og da undersøgelser viser, at alkylsulfater er nedbrydelige under anaerobe (methanogene) forhold, kan en opkoncentrering i slam ikke forventes.

- Organofosfaters nedbrydelighed er ikke velundersøgt, men der er tegn på, at fosfonater kan være svært nedbrydelige, mens fosfatestre generelt er lettere nedbrydelige.

#### Nonionaktive detergenter

- Alifatiske ethoxylater nedbrydes ved en spaltning af stoffet under dannelse af ethoxylat (polyethylenglycol) samt alkohol, fedtsyre eller alkylamin. Den primære nedbrydelighed er generelt høj. Ethoxylat nedbrydes ved en trinvis fraspaltning af ethylenglycol, der nedbrydes fuldstændigt. Alkohol, fedtsyre eller alkylamin nedbrydes ligelædes fuldstændigt for de normalt anvendte typer. Primære alifatiske forbindelser nedbrydes dog generelt hurtigere end sekundære forbindelser. Fedtsyreethoxylater nedbrydes langsommere end alkoholethoxylater. De alifatiske ethoxylater er fundet nedbrydelige under anaerobe forhold.

- Alkylphenolethoxylater nedbrydes ved en trinvis afkortning af ethoxylatkæden. Ved denne proces dannes relativt stabile nedbrydningsprodukter i form af alkylphenol og alkylphenol med 1-2 ethoxygrupper samt tilsvarende stoffer, der er oxideret til syrer. Alkylphenolethoxylat og de stabile nedbrydningsprodukter vil adsorberes til slam i rensningsanlæg. Under anaerobe forhold fortsætter nedbrydningen af alkylphenolethoxylat, idet der dannes alkylphenoler, der er svært nedbrydelige under både aerobe og anaerobe forhold. Der kan således forventes en væsentlig opkoncentrering af specielt alkylphenol i slam.

- Blokpolymerer nedbrydes meget langsomt under både aerobe og anaerobe forhold. Blokpolymererne adsorberes til slam, og ved en konstant tilledning af disse til rensningsanlæg kan forventes en opkoncentrering i slam. Anvendelsen af blokpolymerer i vaskemidler er dog begrænset.

#### Kationaktive detergenter

- De kationaktive detergenter bindes stærkt til partikulært stof. Udfældningen i rensningsanlæg sker hurtigt, og nedbrydningen af de kationaktive detergenter sker overvejende, mens de er adsorberet til slampartikler. De kationaktive detergenter har dog baktericide egenskaber, der kan hæmme nedbrydningen. Ved tilstedeværelse af visse anioner (f.eks. anionaktive detergenter) reduceres toksiciteten. Generelt nedsættes nedbrydeligheden af de kationaktive detergenter ved en øget alkylering og ved en længere kædelængde. Aromatiske strukturer (f.eks. pyridiner) er mindre nedbryde-

lige end de alifatiske. Oplysningerne om detersgenternes anaerobe nedbrydelighed er mangelfulde.

#### Amfotere detersgenter

- Den primære nedbrydelighed af betainer og sulfobetainer er generelt høj, men den ultimative nedbrydelighed af specielt sulfobetainer og hydroxysulfobetainer er moderat. Oplysningerne om den aerobe nedbrydelighed er mangelfulde, og der er slet ikke fundet oplysninger om denne detersgenterypes anaerobe nedbrydelighed.

#### 9.1.1 Vurdering af nedbrydelighedsmetoder

De anvendte målemetoder i OECD's screeningtests og referencetests for nedbrydelighed af detersgenter (Methylen Blåt Aktivt Stof (MBAS) for anionaktive detersgenter og Bismuth Aktivt Stof (BiAS) for nonionaktive detersgenter) bestemmer fjernelsen af detersgenternes overfladeaktive egenskaber. Det er således kun den primære nedbrydelighed af detersgenter, som undersøges i denne testmetode, der anvendes til bestemmelse af detersgenteres bionedbrydelighed.

For detersgenter typer som f.eks. alkylphenolethoxylater betyder dette, at alkylphenolethoxylater med op til 4-5 ethoxygrupper kan persistere, uden at den anvendte målemetode registrerer dette. Tilsvarende diskuteres i den videnskabelige litteratur, om visse typer af lineære alkylbenzensulfonater (LAS) er ultimativt nedbrydelige, eller om der dannes mere stabile nedbrydningsprodukter, der eventuelt kan opkoncentreres i slam. LAS karakteriseres normalt som let nedbrydelige i OECD's screeningtest for detersgenteres nedbrydelighed.

I de screeningtests, som anvendes generelt i OECD for kemiske stoffer, benyttes opløst organisk kulstof (DOC), biologisk iltforbrug (BOD) eller kuldioxiddannelse som måleparametre for den ultimative nedbrydelighed. Tilsvarende måleprincipper for detersgenteres ultimative nedbrydelighed bør indføres, da en fjernelse af de overfladeaktive egenskaber fra detersgenterne ikke er ensbetydende med, at detersgenteret nedbrydes fuldstændigt, og at eventuelle stabile nedbrydningsprodukter ikke kan have toksiske egenskaber eller være bioakkumulerbare.

Desuden synes det væsentligt at påpege, at der ikke stilles krav om testning af anaerob nedbrydelighed til trods for, at en del af detersgenterne på grund af deres overfladeaktive egenskaber vil adsorberes til slam i rensningsanlæg. Det er derfor væsentligt for vurderingen af detersgenteres skæbne i rensningsanlæg, om de adsorberede stoffer

vil blive nedbrudt ved en efterfølgende anaerob slamstabilisering.

## 9.2 Økotoksicitet

Toksicitetsniveauerne for de forskellige detersgenttyper er vist i tabel 9.1. De anførte værdier er de laveste rapporterede niveauer i den anvendte litteratur.

Stofgruppe	Parameter	Niveau [mg/l]
<u>Carboxylater</u>		
fisk	LC 50	20-50
alger	EC 50	10-50
<u>Alkylsulfonater og alkylbenzensulfonater</u>		
fisk	LC 50	1-20
krebsdyr	LC 50	1-10
alger	EC 50	5-10
<u>Alkylsulfater</u>		
fisk	LC 50	1-10
krebsdyr	LC 50	5-50
alger	EC 50	30-60
<u>Organofosfater</u>		
fisk	LC 50	30
<u>Alkoholethoxylater</u>		
fisk	LC 50	1-10
krebsdyr	LC 50	2-20
alger	EC 50	5-50
<u>Alkylamidethoxylater</u>		
fisk	LC 50	0,5-2,5
krebsdyr	LC 50	1-10
<u>Fedtsyreethoxylater</u>		
fisk	LC 50	35-100
<u>Alkylphenolethoxylater</u>		
fisk	LC 50	1-10
krebsdyr	LC 50	5-50
alger	EC 50	20-50
<u>Blokpolymerer</u>		
fisk	LC 50	>100
krebsdyr	LC 50	>100
<u>Kationiske detergenter</u>		
fisk	LC 50	0,3-2,5
krebsdyr	LC 50	0,1-1,0
alger	EC 50	0,1-1,0
<u>Amfotere detergenter</u>		
fisk	LC 50	0,3-3,0

Tabel 9.1

Laveste rapporterede toksicitetsniveauer for forskellige detersgenttyper. Toxicitetsniveauerne over for fisk og krebsdyr er for akut toksicitet, mens niveauerne over for alger er kronisk toksicitet.

Toksiciteten af carboxylater afhænger meget af testmediets hårdhed (indhold af kalcium og magnesium), da carboxylater danner komplekser og fælder ud i hårdt vand. Herved mindskes tilgængeligheden og toksiciteten mindskes. De angivne niveauer i tabel 9.1 er fra tests i middelhårdt vand. I blødt vand øges toksiciteten med en faktor 10-20 i forhold til de angivne niveauer.

Alkylsulfonater og alkylbenzensulfonaters toksitet afhænger ligeledes af vandets hårdhed. Desuden øges toksiciteten af sulfonaterne ved en øget længde af alkylkæden. De angivne niveauer i tabel 9.1 er for detergenter med en gennemsnitlig kædelængde svarende til den gennemsnitlige kædelængde i de kommersielt anvendte detergenter. Toxiciteten vil kunne reduceres som følge af biologisk nedbrydning, da de dannede mellemprodukter ved nedbrydningen er mindre toksiske.

Toxiciteten af alkylsulfater øges ved en øget kædelængde af alkylgruppen som det er tilfældet for sulfonater. Alkylsulfater har en tendens til lavere toksitet end de tilsvarende alkylsulfonater.

Organofosfaternes toksitet er kun sparsomt belyst, og det angivne niveau i tabel 9.1 stammer således fra én enkelt test.

Alkylethoxylater og alkylphenolethoxylaters toksitet afhænger både af alkylgruppens længde og af ethoxylatkædens længde. Ved øget længde af alkylgruppen øges toksitetten, mens den mindskes ved øget længde af ethoxylatgruppen. De niveauer, som er angivet i tabel 9.1, svarer til den gennemsnitlige alkylkædelængde i de kommersielt anvendte detergenter og en lav til moderat ethoxylatkædelængde (1-15 ethoxygrupper).

Alkoholethoxylaterne opkoncentreres hurtigt i organismer, men udskilles hurtigt som følge af stoffernes hurtige nedbrydning. Nedbrydningsprodukterne er ikke toksiske.

Ved nedbrydningen af alkylphenolethoxylater dannes mere toksiske stoffer med kortere ethoxylatkæde. Nedbrydningsprodukterne af alkylphenolethoxylater kan akkumuleres.

Alkylamidethoxylater har en tendens til højere toksitet end alkoholethoxylater, mens fedtsyreethoxylater synes at have en tendens til mindre toksitet.

De kationaktive detergenter er den mest toksiske gruppe. Biotilgængeligheden af de kationaktive detergenter reduceres dog ved tilstedeværelse af organiske anioner (f.eks. anionaktive detergenter), og dermed reduceres toksiciteten.

Toksiciteten af de amfotere detergenter er dårligt belyst. Toksicitetsniveauet for de amfotere detergenter, som er anført i tabel 9.1, stammer fra én enkelt toksicitetsundersøgelse.

### 9.3 Miljømæssige koncentrationer

I kapitel 4 af denne rapport er forbruget af de enkelte detergenttyper i Danmark opgjort på baggrund af oplysninger fra Produktregisteret under antagelse af, at 90% af den anvendte mængde alkylphenolethoxylater i 1986 i dag er erstattet af alkylethoxylater. Den forbrugte mængde detergenter må forventes i overvejende grad at blive tilledt til rensningsanlæg. I alt ledes spildevand fra 4,7 millioner mennesker til rensningsanlæg, hvor den totale spildevandsmængde udgør 10,4 millioner personækvivalenter (1 PE = 210 l/person·dag) /99, Miljøstyrelsens spildevandskontor/. Den aktuelle anvendelse af detergenter giver derfor anledning til en indløbskoncentration af de enkelte detergenttyper som beregnet i tabel 9.2.

De højeste koncentrationer i spildevandet udgøres af de anionaktive detergenter, der hovedsageligt består af lineære alkylbenzensulfonater (LAS). Desuden vil sæber og nonionaktive detergenter kunne findes i væsentlige koncentrationer i spildevand, mens koncentrationerne af kationaktive og amfotere detergenter kan forventes at være lavere.

Sæber:	4200 t/år ~	5,3	mg/l
Anionaktive :	7400 t/år ~	9,3	mg/l
alkylbenzensulfonater:	6700 t/år ~	8,4	mg/l
alkylsulfonater:	400 t/år ~	0,50	mg/l
alkylsulfater:	300 t/år ~	0,38	mg/l
alkylfosfater:	0,14 t/år ~	0,0002	mg/l
Nonionaktive:	1100 t/år ~	1,4	mg/l
alkoholethoxylater:	900 t/år ~	1,1	mg/l
alkylethoxylater:	75 t/år ~	0,09	mg/l
alkylphenolethoxylater:	50 t/år ~	0,06	mg/l
andre:	75 t/år ~	0,09	mg/l
Kationaktive:	1000 t/år ~	1,3	mg/l
Amfotere:	12 t/år ~	0,015	mg/l

Tabel 9.2

Beregnehede koncentrationer i indløb til rensningsanlæg baseret på opgørelse over detergentanvendelsen i Danmark fra Produktregisteret.

De beregnede koncentrationer ved indløb til rensningsanlæg kan for LAS og alkylethoxylater være akut toksiske over for akvatisk organisme. Ved passage af rensningsanlægget kan forventes en væsentlig reduktion ved biologisk nedbrydning og adsorption til slam forventes. I områder, hvor rensningsanlæggene hovedsageligt modtager spildevand fra husholdninger, kan der dog forventes højere koncentrationer. I områder uden biologisk spildevandsrensning kan toksiske effekter i recipienten omkring udledningen ikke udelukkes.

Iltforbruget fra detergenterne i forhold til det totale kemiske iltforbrug af det tilledte spildevand (100 mg COD/person·dag) /99/ kan beregnes ved det nuværende detergentforbrug. Dette er vist i tabel 9.3.

Det samlede teoretiske iltforbrug udgør således kun ca. 5% af den samlede belastning med kemisk iltforbrug. En forøget anvendelse af specielt nonionaktive detergenter (f.eks. 10% i vaskemidler) vil dog bevirket en stigning til ca. 7,5% af den samlede belastning med kemisk iltforbrug. Dette er dog stadig kun en lille andel.

Det kan ikke udelukkes, at en ændring af den tilledte mængde eller en ændret sammensætning af detergenterne kan påvirke rensningsprocesser som f.eks. sedimentation og nitrifikation i rensningsanlæg. Disse forhold er ikke velundersøgte.

Sæber (palminsyre):	15,7 mgO <sub>2</sub> /l ~ 3,1%
<b>Anionaktive:</b>	
alkylbenzensulfonat (C <sub>12</sub> -LAS):	19,8 mgO <sub>2</sub> /l ~ 4,0%
alkylsulfonat (C <sub>14</sub> -SAS):	1,4 mgO <sub>2</sub> /l ~ 0,27%
alkylamidsulfat (C <sub>14</sub> -FAS):	0,9 mgO <sub>2</sub> /l ~ 0,16%
<b>Nonionaktive:</b>	
alkylethoxylat (C <sub>11</sub> A 9EO):	2,8 mgO <sub>2</sub> /l ~ 0,54%
alkylphenolethoxylat (NP 10EO):	0,1 mgO <sub>2</sub> /l ~ 0,03%
øvrige (C <sub>14</sub> -FA 9EO):	0,2 mgO <sub>2</sub> /l ~ 0,05%
Kationaktive (DTDMAC):	4,0 mgO <sub>2</sub> /l ~ 0,79%
Amfotere (C <sub>15</sub> -BET):	0,05 mgO <sub>2</sub> /l ~ 0,01%
Ialt:	28,3 mgO <sub>2</sub> /l ~ 5,6%

Tabel 9.3

Beregning af det teoretiske iltforbrug ved fuldstændig nedbrydning ved den nuværende belastning af rensningsanlæg med detergenter samt beregning af den procentvise andel af den totale belastning med kemisk iltforbrug.

Overgangen fra anvendelse af fosfat i vaskemidler til andre typer af kalkbindere kan bevirk en øget anvendelse af nonionaktive detergenter, hvilket vil bevirk øgede koncentrationer af disse ved indløb til rensningsanlæg. Normalt anvendes 0-2% nonionaktive detergenter i vaskemidler, men de nye fosfatfri vaskemidler kan indeholde op til ca. 10% nonionaktive stoffer. Det er derfor vigtigt, at de fremtidigt anvendte nonionaktive detergenter består af f.eks. primære alkoholethoxylater, der er fuldt nedbrydelige og kun moderat toksiske.

#### 9.4 Miljøfarligedsvurdering

De miljømæssige risici, som kan være forbundet med anvendelsen af detergenter i vaske- og rengøringsmidler, vil afhænge af koncentrationerne af de enkelte detergenttyper i delmiljøerne samt detergenternes toksicitet. Koncentrationerne vil afhænge af de miljømæssige egenskaber af de enkelte detergenter så som adsorberbarhed og nedbrydelighed, der er beskrevet i dette miljøprojekt. Muligheden for miljømæssige effekter af anvendelsen vil afhænge af det aktuelle forbrugsmønster for detergenter i vaske- og rengøringsmidler.

Den verserende debat om den ultimative nedbrydelighed af LAS samt den ringe nedbrydelighed af LAS under anaerobe forhold kan resultere i en væsentlig koncentration af LAS og nedbrydningsprodukter deraf i det anaerobt stabiliserede slam fra rensningsanlæg.

Ved en fortsat anvendelse af LAS som den væsentligste detergent i vaske- og rengøringsmidler bør derfor kræves en afklaring af problemet omkring den ultimative aerobe nedbrydelighed af LAS, samt nedbrydningen under anaerobe forhold. En opkoncentrering af stabile nedbrydningsprodukter af LAS i anaerobt stabiliseret slam kan betyde, at slammet ikke bør anvendes som jordforbedringsmiddel på landbrugsjorde, da detergenterne i givet fald kan kompleksbindes til tungmetaller og øge udvaskningen af disse.

En fortsat anvendelse af nonionaktive detergenter som alkylphenolethoxylater bør undgås, da opkoncentreringen af alkylphenolethoxylater og nedbrydningsprodukter (alkylphenol) i slammet kan resultere i toksiske effekter, hvis slammet anvendes som jordforbedringsmiddel på landbrugsjorde.

Kemiske stoffers miljøfarlighed ved spildevandsudledninger kan vurderes ud fra spildevandets toksicitet over for akvatisk organisme, bionedbrydelighed af spildevandets indholdsstoffer samt indholdsstoffernes potentielle for bioakkumulering i akvatisk organisme og sediment /100/. Detergenter bionedbrydelighed og potentielle for bio-

akkumulering er behandlet andetsteds i nærværende miljøprojekt.

En vurdering af kemiske stoffers miljøfarlighed i forhold til effekter på akvatisk organisme ved udledning til recipienter kan foretages ved at sammenligne den stofkoncentration, hvor der netop ikke kan forventes effekter på akvatisk økosystemer (No Effect Concentration, NEC), med den forventede stofkoncentration i recipienten (Predicted Environmental Concentration, PEC). Kemiske stoffers miljøfarlighed afspejles af forholdet mellem NEC og PEC, således at der kun er ringe sandsynlighed for, at kemiske stoffer vil forårsage toksiske effekter på økosystemet, hvis følgende relation er gældende:

$$\frac{\text{NEC}}{\text{PEC}} > 1$$

Til beregning af NEC er udviklet forskellige ekstrapoleringsmetoder. De fleste metoder kræver dog et større datagrundlag om stoffets toksicitet, end der normalt er til rådighed. Til den indledende miljøvurdering af nye kemiske stoffer har USA's Miljøstyrelse (US-EPA) udviklet en metode til beregning af ECL (Environmental Concern Level) der kan være et udtryk for NEC /101/. Princippet ved denne metode er, at ECL kan beregnes ud fra få data ved anvendelse af applikationsfaktorer, hvis størrelse afhænger af antallet af testresultater samt testtype (akut og/eller kroniske tests). I tabel 9.4 er vist princippet i metoden. De opnåede ECL-niveauer er således behæftet med en stigende sikkerhed ved forøget videngrundlag.

Tilgængelig information	Applikationsfaktor
Én akut L(E)C50 eller QSAR-beregning	1000
Laveste af 5 akut L(E)C50-værdier for invertebrater eller fisk:	100
Laveste kroniske NOEC-værdi for den mest følsommme art:	10
Økosystemtest:	1

Tabel 9.4  
Applikationsfaktorer til beregning af Environmental Concern Level (ECL).

Ved beregning af PEC bør der skelnes mellem globale (f.eks. Danmark) og lokale (f.eks. en konkret recipient) modeller /102/. PEC-niveaueret afhænger af en række faktorer som forbruget af detergenter, der varierer gennem tiden som følge af produktudvikling og som desuden kan variere fra landsdel til landsdel. Desuden afhænger PEC af, om en udledning sker direkte til recipienten eller via rensningsanlæg, rensningseffektivitet etc. I nærværende miljøfarevurdering anvendes de beregnede koncentrationer i råspildevandet (I) for de enkelte stofgrupper, som et mål for PEC-værdien.

Ekstrapoleringsmetoderne til beregning af ECL og PEC er udviklet for rene veldefinerede stoffer. Overfladeaktive stoffer (detergenter), der anvendes i vaske- og rengøringsmidler, består ikke af enkeltstoffer, men af blandinger af stoffer med forskellig kædelængde, der bl.a. er afgørende for stoffernes toksicitet. Detergenteres toksicitet ændres tillige ved biologisk nedbrydning. Endelig udledes detergenter og disses nedbrydningsprodukter i komplekst sammensat spildevand, hvor der også kan være andre kilder til det samlede spildevands toksicitet.

Ved en miljøfarlighedsvurdering er det dog nødvendigt at forsøge at beregne ECL og PEC for f.eks. at kunne identificere manglende videngrundlag, problematiske stoffer og stofgrupper samt vurdere konsekvenserne af et eventuelt ændret forbrug af detergenter for at prioritere en videre indsats på området.

I tabel 9.5 er samlet de "lavest observerede effektniveauer" for de enkelte stofgrupper. Effektniveauer svarer til effektniveauerne i tabel 9.1. For hver stofgruppe er vurderet en applikationsfaktor ud fra US-EPA's ekstrapoleringsmetode, hvorefter ECL-niveaueret er beregnet. Applikationsfaktoren angivet i tabellen er et mål for den tilgængelige viden om de enkelte stofgrupper. Det fremgår således, at der kun foreligger begrænset materiale om stofgrupperne carboxylater, organofosfater, blokpolymerer, amfotere samt visse nonionaktive detergenteres toksicitet.

Det fremgår ligeledes af tabel 9.5, at de beregnede ECL-værdier generelt ligger inden for et forholdsvist snævert koncentrationsinterval på mellem 20 og 40 µg/l. En undtagelse er kationaktive detergenter, der som tidligere nævnt er den mest toksiske gruppe inden for detergenter, samt blokpolymerer, der er relativt lavtoksiske og udledes i lave koncentrationer. Som nævnt afhænger blokpolymerernes toksicitet bl.a. af disses vandopløselighed, der ændres ved introduktion af hydrofile grupper. Den foreliggende dokumentation af amfotere detergenteres samt visse nonionaktive

detergenteres toksicitet vurderes at være for ringe til at konkludere yderligere på disse data.

Sammenholdes ECL-værdierne med de beregnede koncentrationer i råspildevand (I) (se tabel 9.5) fremgår det, at ECL/PEC-forholdet generelt er væsentlig mindre end 1. En undtagelse er blok-polymerer, der i dag må formodes at findes i lave koncentrationer i spildevand. Dette betyder, at ved udledning af urensset spildevand til en recipient med en begrænset vandføring/fortynding kan detergenter udledes i koncentrationsniveauer, der er akut toksiske over for akvatisk organisme i recipienten.

Størstedelen af byspildevand i Danmark tilledes biologiske rensningsanlæg, hvor indholdet af organiske stoffer vil reduceres væsentligt. I tabel 9.5 er for de enkelte stofgrupper på grundlag af forholdet mellem ECL og PEC i råspildevandet beregnet den effektivitet et rensningsanlæg skal have for at stofkoncentrationen i udledningen er lavere end den beregnede ECL. Det fremgår således, at der i en række tilfælde skal fjernes mere end 99% af koncentrationen i råspildevandet.

Ved en vurdering af udledning af detergenter til recipenter via rensningsanlæg skal der endvidere tages hensyn til lokale forhold som f.eks. størrelsen af initialfortyndingen, samt variationer af anlæggets rensningseffektivitet, der kan påvirkes af belastning, nedbør, temperatur etc. En validering af de beregnede toksicitetsniveauer vil kunne foretages ved at udføre toksicitetsundersøgelser på et repræsentativt antal udledninger af både renset og urensset spildevand fra bl.a. kommunale rensningsanlæg.

Ud fra ovenstående miljøfarligedsvurdering fremgår det, at den relative miljøfarlighed ved brug af detergenter væsentligst afhænger af den anvendte mængde af detergenter under forudsætning af samme rensningseffektivitet, da der ikke er væsentlige forskelle i disses toksicitetsniveau. Stofgruppen kationaktive detergenter er dog relativt mere toksisk end andre detergenttyper. En reduktion af den tilledte mængde detergenter til rensningsanlæg samt en substitution af detergenter til lettere nedbrydelige vil reducere koncentrationen af detergenter i behandlet spildevand.

Afslutningsvis kan det anføres, at videngrundlaget om udledte koncentrationer/mængder af detergenter med hhv. behandlet og ubehandlet spildevand samt fra rensningsanlæg under varierende driftsforhold samt om detergenteres effekter på akvatisk organisme er relativt begrænset. En forøget viden vil således kunne resultater i en mere præcis miljøfarligedsvurdering af udledning af detergenter til recipenter.

Stofgruppe	Toksicitets-niveau (T) mg/l	Applikations-faktor (AF)	ECL-niveau (T/AF) mg/l	Konc. råspilde-vand (I) mg/l	ECL/I	Rensningseffektivitet % (1-ECL/I) x 100
sæbe carboxylater	10-50	500	0,02	5,3	0,004	>99
<u>anionaktive</u>						
alkylsulfonater og alkylbenzensulfonater	1-20	50	0,02	9,3	0,002	>99
alkylsulfater	1-60	50	0,02	0,38	0,05	95
fosfonater	30	1000	0,03	0,0002	150	-
<u>nonionaktive</u>						
alkohol ethoxylater	1-50	50	0,02	1,1	0,02	98
alkylamid ethoxylater	0,5-10	1000	0,0005	0,09	0,006	>99
fedtsyre ethoxylater	35-100	1000	0,04	0,09	0,40	56
alkylphenol ethoxylater	1-50	50	0,02	0,06	0,33	66
blokpolymerer	>100	500	>0,2	>0	-	-
<u>kationaktive</u>						
amfore	0,1-2,5	50	0,002	1,3	0,002	>99
amfore	0,3-3,0	1000	0,0003	0,016	0,02	98

Tabel 9.5

Datamateriale for miljøfarevurdering i relation til effekter på akvatiske organismer. I tabellen er angivet de lavest vurderede toksicitetsniveauer (T) (fra tabel 9.1), en vurderet applikationsfaktor (AF), et beregnet ECL-niveau, koncentrationen af detergent i råspildevand (I) (fra tabel 9.2), forholdet mellem ECL og I samt den rensningseffektivitet, der er nødvendig, for at stofgruppen ikke skal udledes i toksiske koncentrationer til recipienten.

10. Referencer

- /1/ Ahel, M. et al:  
Behavior of nonionic surfactants in biological waste water treatment.  
in Bjørseth, A. & Angeletti, G. (eds): Organic Micropollutants in the Aquatic Environment, D. Reidel, Dordrecht, 1986, pp. 414-428.
- /2/ Atsuko, N.Y. et al:  
The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents.  
Water Res. 18(1984):1101-1105.
- /3/ Ball, H.A. et al:  
Biotransformation of halogenated and non-halogenated octylphenol polyethoxylate residues under aerobic and anaerobic conditions.  
Environ.Sci.Technol. 23(1989):951-961.
- /4/ Berna, J.L. et al:  
The fate of LAS in the environment.  
Tenside Deterg. 26(1989):101-107.
- /5/ Birch, R.R.:  
Biodegradation of nonionic surfactants.  
JAOCS 61(1984):340-343.
- /6/ Bitton, G. et al:  
Cell permeability to toxicants. An important parameter in toxicity tests using bacteria.  
CRC Critical Review in Environmental Control 18(3), 1988.
- /7/ Block, H. et al:  
Anreicherung nichtionischer Tenside beim Abbaubarkeitstest. Untersuchungen zur Anreicherung nichtionischer Tenside beim Test der biologischen Abbaubarkeit nach dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz.  
Tenside Surfactants Deterg. 24(1987):160-163.
- /8/ Boatmann, R. et al:  
A method for measuring the biodegradation of organic chemicals.  
Environ.Toxicol.Chem. 5(1986):233-243.
- /9/ Boethling, R.S.:  
Review. Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants.  
Water Res. 18(1986):1061-1076.
- /10/ Brüschiweiler, H. et al:  
Primärabbau, vollständiger Abbau und Abbauzwischenprodukte von Alkylphenolethoxylaten.  
Tenside Deterg. 20(1983):317-321.

- /11/ Bressan, M et al:  
Effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on benthic organisms.  
Tenside Deterg. 26(1989):148-158.
- /12/ Brown, D. et al:  
Removal of nonionics in a sewage treatment plant. Removal of domestic detergent non-ionic surfactants in an activated sludge sewage treatment plant.  
Tenside Deterg. 23(1986):190-195.
- /13/ Brown, D. et al:  
Removal of nonionics in sewage treatment plants II. Removal of domestic detergent nonionic surfactants in a trickling filter sewage treatment plant.  
Tenside Surfactants Deterg. 24(1987):14-19.
- /14/ Brunner, P.H. et al:  
Occurrence and behavior of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment.  
Water Res. 22(1988):1465-1472.
- /15/ Casselato, S. et al:  
Acute and chronic effects of an anionic surfactant on some freshwater tubificid species.  
Hydrobiologia 180(1989):243-252.
- /16/ Chawla, G. et al:  
Phytotoxicity of linear alkylbenzene sulfonate.  
Ecotoxicol. Environ. Safety 15(1988):119-124.
- /17/ Chawla, G. et al:  
Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate on some aquatic plants.  
Water Air Soil Pollut. 43(1989):41-51.
- /18/ Dahanayake, M. & Rosen, M.J.:  
Surface properties of zwitterionic surfactants. 1. Synthesis and properties of some betaines and sulfobetaines.  
ACS Symp.Ser. 253(1984):49-59.
- /19/ De Henau, H. et al:  
Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sewage sludge, soils, and sediments: Analytical determination and environmental safety considerations.  
Int.J. Environ. Anal. Chem. 26(1986):279-293.

- /20/ Ernst, R. et al:  
Biological effects of surfactants: Part 6  
- Effects of anionic, non-ionic and amphoteric surfactants on a green alga (*Clamydomonas*).  
Environ.Pollut., Ser. A 31(1983):159-175.
- /21/ Figge, K. et al:  
LAS and the application of sewage sludge in agriculture.  
Tenside Deterg. 26(1989):122-128.
- /22/ Gard-Terech, A. et al:  
Comparative kinetics study of the evolution of freshwater aquatic toxicity and biodegradability of linear and branched alkylbenzene sulfonates.  
Ecotoxicol.Environ.Safety 12(1986):127-140.
- /23/ Giger, W. et al:  
Behaviour of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge treated soil.  
Tenside Deterg. 26(1989):95-100.
- /24/ Giger, W. et al:  
Das Verhalten von Alkylphenolpolyethoxylaten in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung.  
Vom Wasser 67(1986):69-81.
- /25/ Giger, W. et al:  
Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants and of nitrilotriacetate in sewage treatment.  
Water Sci.Technol. 19(1987):449-460.
- /26/ Giger, W. et al:  
Persistent organic chemicals in sewage effluents: I. Identifications of nonylphenols and nonylphenolethoxylates by glass capillary gas chromatography/mass spectrometry.  
Chemosphere 10(1981):1253-1263.
- /27/ Granmo, Å. et al:  
Miljöegenskaper hos några utvalda typer av tensider.  
Statens Naturvårdsverk, Stockholm, 1986.
- /28/ Hall, W.S. et al:  
Acute toxicity of industrial surfactants to *Mysidopsis bahia*.  
Arch.Environ.Contam.Toxicol. 18(1989):765-772.
- /29/ Hand, V.C. et al:  
Structure-activity relationships for sorption of linear alkylbenzen sulfonates.  
Environ.Sci.Technol. 21(1987):370-373.

- /30/ Heunes, E.C. et al:  
Calculation and analytical verification of  
LAS concentrations in surface waters, sedi-  
ment and soil.  
Tenside Deterg. 26(1989):141-147.
- /31/ Holt, M.S. et al:  
The concentration and fate of linear alkyl-  
benzene sulfonate in sewage amended soils.  
Water Res. 23(1989):749-759.
- /32/ Holt, M.S. et al:  
Determination of alkylphenol ethoxylates in  
environmental samples by high-performance  
liquid chromatography coupled to fluore-  
scence detection.  
J.Chrom. 362(1986):419-424.
- /33/ Huber, L.:  
Conclusions for an ecological evaluation of  
LAS.  
Tenside Deterg. 26(1989):71-74.
- /34/ Huber, L.H.:  
Ecological behavior of cationic surfactants  
from fabric softeners in the aquatic envi-  
ronment.  
JAOCS 61(1984):
- /35/ Hutzinger, O.:  
The Handbook of Environmental Chemistry.  
Anthropogenic Compounds.  
Springer Verlag, 1982.
- /36/ Jacobi, G. & Löhr, A.:  
Detergents and Textile Washing. Principles  
and Practice.  
VCH Publishers, New York, 1987.
- /37/ Janicke, W.:  
Biologischer Abbau eines iso-Nonylphenol-  
dekaethoxylats im Bestätigungstest. 9.  
Mitt. über das Verhalten synthetischer  
organischer Verbindungen bei der Abwasser-  
behandlung.  
Tenside Surfactants Deterg. 24(1987):7-13.
- /38/ Janicke, W.:  
Tensid-Adsorption an Belebtschlamm. 11.  
Mitt. über das Verhalten synthetischer orga-  
nischer Verbindungen bei der Abwasserbehand-  
lung.  
Z.Wasser Abwasser Forsch. 22(1989):57-64,  
66-67.
- /39/ Kimberle, R.A. et al:  
Reduction of aquatic toxicity of linear  
alkylbenzenesulfonate (LAS) by biodegrada-  
tion.  
Water Res. 11(1977):31-37.

- /40/ Kimberle, R.A.: Aquatic and terrestrial ecotoxicology of linear alkylbenzene sulfonate. Tenside Deterg. 26(1989):169-176.
- /41/ Knezovich, J.P. et al: Bioaccumulation and tissue distribution of a quaternary ammonium surfactant in three aquatic species. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 42(1989):87-93.
- /42/ Kravetz, L. et al: Primary and ultimate biodegradation of an alcohol ethoxylate and a nonylphenol ethoxylate under average winter conditions in the United States. Tenside Deterg. 21(1984):1-6.
- /43/ Kravetz, L. et al: Ultimate biodegradation of an alcohol ethoxylate and a nonylphenol ethoxylate under realistic conditions. Soap Cosmet. Chem. Spec. 58(1982):34-38, 40-42, 102B.
- /44/ Larson, R.J. & Bishop, W.E.: New approaches for assessing surfactant biodegradation in the environment. Soap Cosmet. Chem. Spec. 64(1988):58, 60, 62, 64, 118, 120, 122.
- /45/ Larson, R.J. & Games, L.M.: Biodegradation of linear alcohol ethoxylates in natural waters. Environ. Sci. Technol. 15(1981):1488-1493.
- /46/ Larson, R.J.: Biodegradation of detergent chemicals in groundwater/subsurface systems. Household Pers. Prod. Ind. 21(1984):55-58, 73-75.
- /47/ Larson, R.J. et al: Behaviour of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in soil infiltration and groundwater. Tenside Deterg. 26(1989):116-121.
- /48/ Larson, R.J. et al: Adsorption and biodegradation of cationic surfactants in laboratory and environmental systems. Developments in Industrial Microbiology 24 (1983): 425-434.
- /49/ Lewis, M.A. & Suprenant, D.: Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates. Ecotoxicol. Environ. Safety 7(1983):313-322.

- /50/ Lewis, M.A. et al:  
Aquatic safety assessment for cationic surfactants.  
Environ.Toxicol.Chem. 2(1983):105-118.
- /51/ Loehr, R.C. et al:  
Aerobic degradation of long chain fatty acid salts.  
JWPCF 40(1968):R385-R403.
- /52/ Lyman, W.J.; Reehl, W.F. & Rosenblatt, D.H.:  
Handbook of Chemical Property Estimation Methods.  
McGraw-Hill, New York, 1982.
- /53/ Maki et al:  
Acute toxicity studies of surfactants to *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*.  
Arch.Environ.Contam.Toxicol. 8(1979):599-612.
- /54/ Mannheimer, J.:  
Ytaktive ämnen i Sverige. Använda produkter.  
Statens Naturvårdsverk, Stockholm, 1982.
- /55/ Martinez, J. et al:  
The effect of chemical struture and molecular weight of commercial alkylbenzenes on the toxic response of *Daphnia* and natural occurring bacteria in fresh and seawater.  
Water Res. 23(1989):569-572.
- /56/ Matthijs, E. et al:  
Adsorption and desorption of LAS.  
Tenside Deterg. 22(1985):299-304.
- /57/ McLeese, D.W. et al:  
Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna.  
Chemosphere 10(1981):723-730.
- /58/ Merck:  
Merck Index, 10th ed.  
Merck & Co., Rahway, New Jersey, 1983.
- /59/ Miljøministeriet:  
Bekendtgørelse om vaske- og rengøringsmidler. Som ændret ved bek. nr. 124 af 14. marts 1986.  
Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 443 af 6. september 1983.
- /60/ Miljøstyrelsen:  
Bekendtgørelse om oplysninger om vaske- og rengøringsmidler.  
Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 726 af 13. november 1987.

- /61/ Narkis, N. & Ben-David, B.:  
Adsorption of non-ionic surfactants on  
activated carbon and mineral clay.  
Water Res. 19(1985):815-824.
- /62/ Naylor, C.G. et al:  
Biodegradation of nonionic surfactants con-  
taining propylene oxide.  
JAOCS 65(1988):1669-1676.
- /63/ OECD:  
Proposed method for determination of the  
biodegradability of surfactants used in  
synthetic detergents.  
OECD, Paris, 1976.
- /64/ OECD:  
Ready Biodegradability: Modified OECD Scree-  
ning Test.  
OECD, Paris, 1982.
- /65/ OECD:  
Ready Biodegradability: Closed Bottle Test.  
OECD, Paris, 1982.
- /66/ Painter, H.A. et al:  
The behaviour of LAS in sewage treatment.  
Tenside Deterg. 26(1989):108-115.
- /67/ Peckering, Q.H.:  
Evaluation and comparison of two short-term  
fathead minnow tests for estimating chronic  
toxicity.  
Water Res. 22(1988):883-893.
- /68/ Pelizzetti, E. et al:  
Photocatalytic degradation of nonylphenol  
ethoxylated surfactants.  
Environ.Sci.Technol. 23(1989):1380-1385.
- /69/ Petzi, S.:  
Untersuchungen zum anaeroben Abbau von  
Seifen.  
Zeitschrift für die Körperpflegemittel-,  
Parfümerie-, Riechstoff-, und Aerosol-Indu-  
strie 62(1989):7.
- /70/ Plucinski, J. et al:  
Biodegradation of nonionic surfactants of  
tetronic type under stationary conditions.  
I. The effect of surfactant structure on the  
biodegradation course.  
Environ.Prot.Eng. 9(1984):49-62.
- /71/ Reck, R.A.:  
Fabric softeners.  
in Baldwin, A.R. (ed.): Proceedings from  
Second World Conference on Detergents.  
Looking towards the 90's, 1987.

- /72/ Richterich, K. et al:  
Ökologische Bewertung eines neuen nicht-  
ionischen Antischaummittels.  
Fette Seifen Anstrichm. 87(1985):421-424.
- /73/ Roth, L.:  
Wassergefährdende Stoffe, 10. Erg.Lfg.  
Ecomed, Landsberg/Leck, 1989.
- /74/ Rudling, L. & Solyom, P.:  
The investigation of biodegradability of  
branched nonyl phenol ethoxylates.  
Water Res. 8(1974):115-119.
- /75/ Schneider, E. & Levsen, K.:  
Verfolgen des biologischen Abbaus von Ten-  
siden mit Hilfe der Felddesorptionspektro-  
metrie.  
Fresenius' Z.Anal.Chem. 326(1987):43-48.
- /76/ Schöbel, M.:  
Basic principles of LAS biodegradation.  
Tenside Deterg. 26(1989):86-94.
- /77/ Schöberl, P. et al:  
Ökologisch relevante Daten von Tensiden in  
Wasch- und Reinigungsmitteln.  
Tenside Surfactants Deterg. 25(1985):86-98.
- /78/ Sedlak, R.I. et al:  
LAS and alcohol ethoxylate: A study of their  
removal at a municipal waste water treatment  
plant.  
Soap Cosmetic Chem.Spec. 4(1986):44-46.
- /79/ Singh, M. et al:  
Primary biodegradation of linear alkyltolu-  
ene and alkylbenzene sulfonates.  
Environ.Pollut. 58(1989):109-113.
- /80/ Stache, H.:  
Tensid-Taschenbuch.  
Carl Hauser Verlag, München, 1979.
- /81/ Steber, J. et al:  
Fatty alcohol sulfates. The ecological  
evaluation af a group of important detergent  
surfactants.  
Soap Cosmetic Chem.Spec. (1988):44-45, 48,  
50, 94-95.
- /82/ Steber, J. & Wierich, P.:  
Metabolites and biodegradation pathways of  
fatty alcohol ethoxylates in microbial  
biocenoses of sewage treatment plants.  
Appl.Environ.Microbiol. 49(1985):530-537.

- /83/ Steber, J. & Wierich, P.:  
The environmental fate of detergent range fatty alcohol ethoxylates - biodegradation studies with a carbon-14-labeled model surfactant.  
Tenside Deterg. 20(1983):183-187.
- /84/ Steber, J. & Wierich, P.:  
The anaerobic degradation of detergent range fatty alcohol ethoxylates. Studies with <sup>14</sup>C-labelled model surfactants.  
Water Res. 21(1987):661-667.
- /85/ Swedmärk, M.:  
Tensider - egenskaper och miljöeffekter.  
Statens Naturvårdsverk, Stockholm, 1986.
- /86/ Swedmärk, M. et al:  
Biological effects of surface active agents on marine animals.  
Marine Biol. 9(1971):183-201.
- /87/ Swisher, R.D.:  
Surfactants Biodegradation, 2nd ed.  
Marcel Dekker, New York, 1987.
- /88/ Szymanowski, J. et al:  
Degradation and analysis of polyethylene monoalkyl ethers in the presence of acetyl chloride and ferric chloride.  
J.Chrom. 469(1989):197-208.
- /89/ Turner, A.H. et al:  
The biodegradability of two primary alcohol ethoxylate nonionic surfactants under practical conditions, and the toxicity of the biodegradation products to rainbow trout.  
Water Res. 19(1985):45-51.
- /90/ Ventullo, R.M. et al:  
Adaption of aquatic microbial communities to quaternary ammonium compounds.  
Appl.Environ.Microbiol. 50(1986):356-361.
- /91/ Verschueren, K.:  
Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd ed.  
Van Nostrand Reinhold, New York, 1983.
- /92/ Wagener, S. & Schink, B.:  
Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors.  
Water Res. 21(1987):615-622.
- /93/ Wakabayashi, M. et al:  
Bioconcentration of alcohol ethoxylates in carp (*Cyprinus carpio*).  
Ecotoxicol.Environ.Safety 13(1987):148-163.

- /94/ Wallhäuser, K.H.:  
Die antimikrobielle Konservierung von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln.  
Seifen Öle Fette Wachse 114(1988):319-323.
- /95/ Ward, T.E. et al:  
Biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulfonate in sludge amended agricultural soils.  
Ecotoxicol. Environ. Safety 17(1989):119-130.
- /96/ Waters, J. et al:  
Fate of LAS in sludge amended soils.  
Tenside Deterg. 26(1989):129-135.
- /97/ Waters, J. et al:  
Investigations into the scope and limitations of the bismuth active substances procedure (Wickbold) for the determination of nonionic surfactants in environmental samples.  
Water Res. 21(1986):247-253.
- /98/ Weinberg, H. & Narhis, N.:  
Physico-chemical treatments for the complete removal of non-ionic surfactants from effluents.  
Environ. Pollut. 45(1987):245-260.
- /99/ Winter, L. et al:  
Spildevandsteknik - Teknisk Hygiejne.  
Polyteknisk Forlag, 1978.
- /100/ Vandkvalitetsinstituttet, ATV og Miljøstyrelsen:  
Vurdering af industrispildevands miljøeffekter. Baggrundsrapport.  
Udgives 1991.
- /101/ US-EPA:  
Estimating "Concern Levels" for Concentrations of Chemical Substances in the Environment.  
Environmental Effects Branch Health and Environmental Review Division, februar 1984.
- /102/ Association Internationale de la Savonnerie et de la detergence:  
Principles for Environmental Risk Assessment of Detergent Chemicals. Outcome of AIS Work Shop, Limelette, oktober 1989.

Appendix A:

Beregningsgrundlag for vurdering af anvendte  
detergentmængder i Danmark.

Antal og mængder til hjemmemarked af rengøringsmidler fordelt på produkttype

KODE	TEKST	ANTAL	ANTAL-S	MENGDE (t)	MENGDE-S (t)
R1000	Rengøringsmidler (afrensning, afvaskning, rensemidler)	979	788	83927,084	20307,841
R1005	Koncentrater til fremstilling af rengøringsmidler	20	19	320,596	320,596
R1015	Almene rengøringsmidler	455	398	41324,875	39659,455
R1016	Autovask	81	58	1413,898	1159,420
R1018	Desinfektionsmidler	345	288	15248,743	14393,596
R1020	Farverjernere (til trykfarver)	127	121	269,431	268,271
R1025	Glas- og vinduesrens	25	23	2011,752	1995,933
R1033	Højtryksrengøringsmidler	84	76	3469,368	3379,771
R1035	Kalkfjernere	215	187	4877,328	4704,974
R1037	Maskinopvaskemidler	151	124	5803,017	4800,606
R1040	Ovaskemidler	133	101	11537,602	9708,500
R1045	Ovn- og grillrensemidler	36	32	8969,846	7046,174
R1050	Pletfjernere	83	79	4323,902	4323,902
R1060	Skumrengøringsmidler	13	13	856,063	856,063
R1070	Sprinklervæsker	13	13	1337,656	1043,448
R1080	Tæpperensemidler	29	22	10247,309	71,753
R1095	Udvaskningsmidler (til offsetplader m.m.) (pladerens)	53	49	230,343	230,343
R1097	Vaskepulver (til tekstil)	275	156	69080,273	48816,533
R1099	Andre rengøringsmidler	143	141	10115,774	10115,774

Total mængde  
Mængde med kendt sammensætning  
Total antal produkter  
Antal produkter med kendt sammensætning  
Antal med mængde til hjemmemarked

257874,302 t  
155029,520 t  
2870  
2328  
1844

NB! Værdierne for total mængde og total antal produkter  
er forskellig fra summen af værdierne for de enkelte pro-  
dukttyper, da de samme varer kan optræde i forskellige  
produkttyper

Registreret mængde detergenter anvendt i de forskellige produkttyper

ANILAS: alkylbenzensulfonater  
ANISAS: alkylsulfonater  
ANIAOS:  $\alpha$ -olefin-sulfonater  
ANISES:  $\alpha$ -sulfo-fedtsyre-methylestre  
ANIFAS: alkylsulfater  
ANIFES: alkylethersulfater  
ANIPHO: organofosfater  
ANISÆB: carboxylater (sæber)  
AMPBET: alkylbetainer  
KAT: kvaternære ammoniumforbindelser  
NONAEQ: alkoholethoxylater  
NONFAA: ethoxylerede fedtsyrer og fedtsyreamider  
NONAPE: alkylphenolethoxylater  
NONEPE: blokpolymerer  
NONADM: alkyldimethyl-aminoxider

Total registreret mængde (t/år) anionaktive detergenter anvendt i de forskellige produkttyper

	ANILAS	ANISAS	ANIAOS	ANISES	ANIFAS	ANIFES	ANIPHO
Rengøringsmidler	12091,1	59,9					4,69
Koncentrater		45,7				0,0528	
Almen rengøring	462,1	95,6					43,1
Autovask	5,30	23,7				0,0656	1,50
Desinfektion	408,1					0,0559	1,09
Farvefjernere	0,402	0,00904		0,0124			0,00494
Glas/vinduesrens							1,03
Højtryksrengøring	42,7	0,0517					27,9
Kalkfjernere	333,5	48,8					0,191
Maskinopvask	0,0210	2,87					0,169
Opaskemidler	1018,3	119,7					193,3
Ovn/grillrens	0,205						0,112
Pletfjernere	1,73						
Skumrengøring	36,0	39,5					26,1
sprinklervæsker							0,00181
Tæpperensemidler	7,59						3,14
Udvaskningsmidler							0,1
Vaskepulver	2283,8	7,34					
Anden rengøring	2,13					0,0528	0,305

Total registreret mængde (t/år) sæber, amfotere og kationaktive detergenter anvendt i de forskellige produkttyper

	ANISÆB	AMPBET	KAT
Rengøringsmidler	93,5	12,1	31,1
Koncentrater	3651,3	0,0104 4,51	0,753 0,543 1,58
Almen rengøring		0,882	
Autovask		0,00141	
Desinfektion	0,0144		
Farvefjernere		0,0723	0,812 0,809
Glas/vinduesrens			
Højtryksrengeøring	8,59		
Kalkfjernere			
Maskinopvask	0,158	1,01 1,90	
Opaskemidler			
Ovn/grillrens			
Pletfjernere			1,47
Skumrengøring			
Sprinklervæsker			
Tæpperensemidler	293,4	5,71	
Udaskningsmidler	0,1		
Vaskepulver	896,2		
Anden rengøring	2,08	0,099	

Total registreret mængde (t/år) nonionaktive detergenter anvendt i de forskellige produkttyper

	NONAEO	NONFAA	NONAPE	NONEPE	NONADM
Rengøringsmidler	43,8	48,5	536,3	0,0165	0,942
Koncentrater	56,3	18,8	337,1	0,1	0,389
Almen rengøring	2,29	0,344	1,55		
Autovask	2,55	0,0773	29,7	0,106	0,180
Desinfektion	0,586		0,324		
Farvefjernere	0,0337	0,000544	0,00200		
Glas/vinduesrens	11,0	4,33	49,1		
Højtryksrengøring	2,00	0,362	32,7	0,0746	0,392
Kalkfjernere	0,0748		3,23	1,37	35,4
Maskinopvask	3,49	13,2	38,5		
Opaskemidler	1,34				0,0544
Ovn/grillrens	0,0219	0,066	0,430		
Pletfjernere	2,32		4,81		
Skumrengøring					34,4
Sprinklervæsker					
Tæpperensemidler					
Udvaskningsmidler					
Vaskepulver	31,3	2,57	294,4	0,129	
Anden rengøring	0,0683	0,069	3,52	0,5	



REGISTRERINGSBLAD

**Udgiver:** Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K

**Serietitel, nr.:** Miljøprojekt, 166

**Udgivelsesår:** 1991

**Titel:**

Overfladeaktive stoffer - spredning og effekter i miljøet

**Undertitel:**

**Forfatter(e):**

Damborg, Axel; Thygesen, Niels

**Udførende institution(er):**

Vandkvalitetsinstituttet

**Resumé:**

I vaske- og rengøringsmidler er det de overfladeaktive stoffer, der har de vaskeaktive egenskaber, idet stofferne under vaskeprocessen op løser fedt, olie, m. m. i vand. Der anvendes årligt op imod 15000 t overfladeaktive stoffer til dette formål i Danmark. Efter brug føres stofferne med spildevandet til rensningsanlæg og recipienter, eller de spredes med spildevandsslam på landbrugsjord. I projektet foretages en miljømæssig gennemgang og vurdering af spredning og effekter af overfladeaktive stoffer.

**Emneord:**

vaskemidler; overfladeaktive stoffer; økotoxikologi;  
rengøring; nedbrydning

**ISBN:** 87-503-9005-8

**ISSN:** 0105-3094

**Pris (inkl. moms):** 95 kr.

**Format:** A4

**Sideantal:** 116

**Md./år for redaktionens afslutning:** august 1990

**Oplag:** 950

**Andre oplysninger:**

Del 2 af projektet "Vaske- og rengøringsmidlers miljømæssige skæbne og effekt". Del 1 udgivet som Miljøprojekt 109

**Tryk:** Notex Grafisk Service Center as

- Nr. 116 : Renere teknologi i svine- og kreaturslagteribranchen  
Nr. 117 : Dioxinemission ved affaldsforbrænding  
Nr. 118 : Klorkilders betydning for dioxindannelse ved forbrænding  
Nr. 119 : Okkerrensning i forbindelse med landbrugsmæssig dræning  
Nr. 120 : Kontrol af køretøjer med katalysator  
Nr. 121 : Forurenede industrigrunde  
Nr. 122 : Indsamling af papir og pap fra erhvervsvirksomheder  
Nr. 123 : Risikovurdering af forurenede grunde  
Nr. 124 : Vedligeholdelse af køle-smøremidler  
Nr. 125 : Fugleføde i kornmarker – insekter og vilde planter  
Nr. 126 : Miljøvenlige malematerialer i jernindustrien  
Nr. 127 : Miljøfremmede, organiske stoffer i kommunalt spildevand  
Nr. 128 : Nedsvivning fra byggeaffald  
Nr. 129 : Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald – del 1  
Nr. 130 : Forureningsfri galvanomaskiner til værkstedsbrug  
Nr. 131 : Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer  
Nr. 132 : PVC i kontorartikler, sundhedssektor, m.v.  
Nr. 133 : PVC i byggeri og anlæg  
Nr. 134 : PVC i emballage  
Nr. 135 : Hjemmekompostering  
Nr. 136 : Bearbejdning af danske måledata af regn og afstrømning  
Nr. 137 : Regulering af forurening fra afløbssystemer under regn  
Nr. 138 : Renere teknologi på energiområdet  
Nr. 139 : Afvask af trykpresser med sojaolie  
Nr. 140 : Vandige malematerialer til korrosionsbeskyttelse  
Nr. 141 : Det grønne affaldssystem i AFAV  
Nr. 142 : Det grønne affaldssystem i Høng  
Nr. 143 : Katodisk elektrodyppemaling  
Nr. 144 : Reparationsmaling af automobiler  
Nr. 145 : Genanvendelse af nedknust tegl  
Nr. 146 : Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding 1  
Nr. 147 : Blæserensningsmetoder  
Nr. 148 : Storskraldsordninger med genanvendelse  
Nr. 149 : Emissionsundersøgelse for pejse og brændeovne  
Nr. 150 : Prognose for bygge- og anlægsaffald – hovedrapport  
Nr. 151 : Prognose for bygge- og anlægsaffald – bilagsdel  
Nr. 152 : Kemikalier i husholdningen  
Nr. 153 : Danmarks udledning af industrielt spildevand  
Nr. 154 : Miljømærkning af produkter  
Nr. 155 : Spredning af forurening i moræneler  
Nr. 156 : Drikkevandskvalitet i Danmark  
Nr. 157 : Anvendelse af nedknust beton i ny beton  
Nr. 158 : Bortskaffelse af havneslam  
Nr. 159 : Miljøvenlig affedtning i jernindustrien  
Nr. 160 : Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald – del 2  
Nr. 161 : Arbejdsmiljøforhold ved genanvendelse af affald  
Nr. 162 : Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder  
Nr. 163 : Forurening fra pelsdyrfarme  
Nr. 164 : Deltagelse i kildesortering af husholdningsaffald  
Nr. 165 : Luftforurening fra individuel og kollektiv trafik  
Nr. 166 : Overfladeaktive stoffer – spredning og effekter i miljøet

# **Overfladeaktive stoffer - spredning og effekter i miljøet**

---

I vaske- og rengøringsmidler er det de overfladeaktive stoffer, der har de vaskeaktive egenskaber, idet stofferne under vaskeprocessen opløser fedt, olie m.m. i vand.

Der anvendes årligt op imod 15000 t overfladeaktive stoffer til dette formål i Danmark. Efter brug føres stofferne med spildevandet til rensningsanlæg og recipienter, eller de spredes med spildevandsslam på landbrugsjord. I projektet foretages en miljømæssig gennemgang og vurdering af spredning og effekter af overfladeaktive stoffer.

---

**Miljøministeriet**  
**Miljøstyrelsen**  
Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

---

**Pris kr. 95,- inkl. 22% moms**

ISSN nr. 0105-3094  
ISBN nr. 87-503-9005-8