

Substitution af alkylphenoethoxylater (APEO)

Leif Hoffmann og Pia Poulsen
dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ

Eva Wallström og Kirsten Andersen
EnPro Aps

Ester Hougaard Sørensen og Jan Brun Sørensen,
Beck og Jørgensen A/S

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden 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

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
BESKRIVELSE AF APEO-HOLDIGE RÅVARER	7
IDENTIFIKATION AF ALTERNATIVER TIL APEO	7
TEKNISK AFPRØVNING AF ALTERNATIVER	8
MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF ALTERNATIVER	8
KONKLUSIONER	8
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
DESCRIPTION OF RAW MATERIALS CONTAINING APEO	11
IDENTIFICATION OF ALTERNATIVES TO APEO	11
TECHNICAL TESTING OF ALTERNATIVES	12
HEALTH AND ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF ALTERNATIVES	12
CONCLUSIONS	12
1 INDLEDNING	15
2 PRODUKTBEKRIVELSE	17
2.1 PRODUKTER OG APEO-HOLDIGE RÅVARER	17
2.2 BESKRIVELSE AF RÅVARENS FUNKTION I MALEVARER	17
2.3 SUBSTITUTIONSSTRATEGI	18
3 IDENTIFIKATION AF ALTERNATIVER	19
3.1 SAMARBEJDET MELLEM MALEVAREPRODUCENTEN OG RÅDGIVERE	19
3.2 KONTAKT TIL LEVERANDØRER	19
4 TEKNISK AFPRØVNING AF ALTERNATIVER	21
4.1 SUBSTITUTIONSFORLØBET	21
4.2 SUBSTITUTIONEN AF ALKYD OG ACRYL1	21
4.3 SUBSTITUTION AF PVA	23
4.4 SUBSTITUTION AF ACRYL2	24
4.5 SUBSTITUTION AF ACRYL1	27
4.6 DISKUSSION OG KONKLUSION AF SUBSTITUTIONSFORLØBET	28
5 MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING	29
5.1 MILJØ- OG SUNDHEDSSCREENING	29
5.1.1 Screening for sundhedsmæssige egenskaber	30
5.1.2 Screening for miljømæssige egenskaber	30
5.1.3 Resultater af screeningen	31
5.2 UDVÆLGELSE AF ALTERNATIVER TIL EN MERE DETALJERET MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING	33
5.3 MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF DE AFPRØVEDE ALTERNATIVER	34
5.3.1 Alkylsulfater	34
5.3.2 Alkylethersulfat	37
5.3.3 Alkoholethoxylater	40
5.4 MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF APEO	44

5.4.1	<i>Miljøvurdering af APEO</i>	45
5.4.2	<i>Sundhedsvurdering af APEO</i>	46
5.4.3	<i>Sammenfatning</i>	47
5.5	DISKUSSION AF SUBSTITUTIONERNE	47
	REFERENCER	49
	Bilag A Beck & Jørgensen A/S' miljømål	53
	Bilag B Standarder og prøvningsmetoder	55

Forord

Dette projekt er udarbejdet som en del af Miljøstyrelsens generelle rammeindsats for kemiske stoffer og materialer. Projektet er udarbejdet for Miljøstyrelsen og finansieret under Program for Renere Produkter.

I 1999 udbød Miljøstyrelsen projekter inden for det specifikke område "Udvikling af alternativer til anvendelsen af alkylphenol og alkylphenoethoxylater (APEO) i kemiske produkter inden for malings- og byggevareområdet". Det udarbejdede projekt koncentrerer sig udelukkende om substitution af APEO med alternative tensider inden for malevareområdet.

Projektet er gennemført i årene 2000 til 2002 af medarbejdere fra dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ, EnPro ApS og Beck & Jørgensen A/S:

- Leif Hoffmann, dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ (projektleder)
- Pia Brunn Poulsen, dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ
- Eva Wallström, EnPro ApS
- Kirsten Andersen EnPro ApS
- Ester Hougaard Sørensen, Beck & Jørgensen A/S
- Jan Brun Sørensen, Beck & Jørgensen A/S

Projektet har været fulgt af en følgegruppe med deltagelse af projektgruppen, Jesper Hougese, Beck & Jørgensen A/S samt Lise Emmy Møller, Miljøstyrelsen. Lise Emmy Møller har været formand for følgegruppen.

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ har haft projektledelsen for projektet og har foretaget den indledende miljø- og sundhedsscreening af mulige alternativer til APEO samt miljøvurderingen af udvalgte alternativer.

EnPro ApS har stået for kontakt til leverandører af råvarer med alternativer til APEO. Herudover har EnPro samarbejdet med Beck & Jørgensen A/S i planlægning og udførelse af substitutionsarbejdet.

Beck & Jørgensen A/S har stået for udvælgelse af de alternative råvarer og de praktiske afprøvninger af alternativer til de APEO-holdige produkter.

Sammenfatning og konklusioner

Projektet "Substitution af alkylphenoethoxylater (APEO)" har gennemgået følgende faser:

1. Kortlægning af malingprodukter/råvarer indeholdende APEO
2. Identifikation af alternativer til APEO
3. Miljø- og sundhedsscreening af alternativer
4. Teknisk afprøvning af alternativer
5. Miljø- og sundhedsvurdering af alternativer

Substitutionen af APEO og APEO-holdige råvarer er afprøvet hos Beck & Jørgensen.

Beskrivelse af APEO-holdige råvarer

Alkylphenoethoxylater er betegnelsen for en gruppe af overfladeaktive stoffer, der kan forbedre en række stoffers blandbarhed med vand. Alkyldelen indeholder ofte 8-16 C (carbonatomer), og ethoxyleringsgraden varierer mellem 1 og 30, men ligger normalt på 12-13 (EO). APEO tilsættes maling i ren form og sammen med andre råvarer. De APEO-holdige råvarer kan inddeles i følgende kategorier:

- Bindemidler
- Dispergeringsmidler
- Fortykkingsmidler
- Sikkativer
- Skumdæmpere
- Pigmentpastaer
- Voks mm.

APEO tilhører gruppen af **nonioniske** overfladeaktive stoffer og kan forekomme i vandfortyndbare råvarer, der indeholder partikler. APEO-holdige bindemidler har hos Beck & Jørgensen stået for 75-80% af forbruget af APEO, og de har været baseret på alkyder, acryl/acrylater og vinylacetat-acrylat emulsioner og dispersioner. Strategien for substitution af APEO og APEO-holdige råvarer har været at starte med substitution af bindemidlet, idet den proces normalt er den mest gennemgribende.

Identifikation af alternativer til APEO

Med udgangspunkt i de identificerede APEO-holdige råvarer er der taget kontakt til råvareleverandørerne for at afdække, om de har kunnet levere tilsvarende APEO-frie råvarer. Råvareleverandører har i flere tilfælde allerede arbejdet med udvikling af APEO-frie råvarer, og disse råvarer ville med stor sandsynlighed kunne substituere de APEO-holdige råvarer uden eller med behov for ændringer af produktformuleringen.

Teknisk afprøvning af alternativer

Den tekniske afprøvning af alternative (APEO-frie) råvarer eller alternative tensider er dels foregået i Beck & Jørgensens laboratorium dels i laboratoriet hos EnPro.

Valget af nye bindersystemer er helt afhængige af de tekniske egenskaber, der kan opnås i den pågældende formulering. I dette projekt har formålet været at erstatte 4 bindertyper. I alle fire tilfælde blev valget bragt ned til to muligheder efter teknisk prøvning. Det er væsentlig at påpege, at ved substitution af bindemidlet, som er et produkts "rygrad", vil der opstå behov for en række justeringer og måske omformulering. Dispergeringshjælpemiddel og bindersystem skal f.eks. være kompatible for at undgå flokkulering. Endvidere kan det være nødvendigt at vælge et andet antiskummiddel for at opnå den bedre funktion. Det betyder, at det kan være nødvendigt at erstatte yderligere råvarer uanset, at de ikke indeholder APEO.

Da et bindemiddel anvendes i en hel produktgruppe, er det ikke altid muligt at vælge det teknisk bedste alternativ i alle tilfælde, da det kan indebære, at man må indføre flere nye bindemidler/råvarer til samme produktgruppe i fabrikken.

Projektet har vist, at det i alle tilfælde har været (eller vil være) muligt at substituere APEO og APEO-holdige råvarer. Substitutionen kan være en langvarig proces, idet der er mange råvarer med forskellig funktion, som skal kunne fungere sammen. Det har været målsætningen at fjerne APEO fra produkterne ved at erstatte enkeltråvarer og ellers bibeholde den oprindelige recept, idet en decideret ny-/omformulering af produkter er en noget mere ressource- og tidskrævende proces.

Erfaringerne har vist, at det ikke altid er muligt at få fuldstændige råvareoplysninger på forhånd ved substitution af råvarer, der indeholder overfladeaktive stoffer.

Miljø- og sundhedsvurdering af alternativer

Miljø- og sundhedsvurderinger er indledt med en screening, og på grundlag af screeningen og den tekniske afprøvning er følgende typer af tensider udvalgt til en mere detaljeret vurdering:

- Natriumlaurylsulfat
- Alkylethersulfat, natrium salt
- Ethoxylet lineær fedtsyrealkohol (alkoholethoxylater)

Til sammenligning er miljø- og sundhedsmæssige informationer om APEO præsenteret. Resultaterne af den mere detaljerede vurdering kan ses i kapitel 5 ***Miljø- og sundhedsvurdering***

Konklusioner

Resultatet af kortlægningen af alternative tensider til de aktuelt anvendte APEO i Beck & Jørgensens produkter er sammenfattet i Tabel 1.

Tabel 1
Oversigt over typer af APEO og deres alternativer i de undersøgte råvarer.

Alkylphenoethoxylat	Alternativ
APEO	Ethoxileret forgrenet fedtalkohol (C ₁₂₋₁₅) mættet Fedtalkohol ethoxileret C _{9/11} mættet lineær
Nonylphenoethoxylat	Styrene/maleic anhydride polymer <i>Tensid ?</i> Sekundær ethoxileret alkohol (C ₁₂₋₁₄) Ethoxileret acetylenic alkohol
Nonylphenolhydroxypolyoxyethylen	Ethoxileret fedtsyrealkohol Ethoxileret fedtsyrealkohol - C ₁₆₋₁₈ Ethoxileret fedtsyre - C _{12,14}
Alkylphenolpolyglycoether	Ethoxileret lineær fedtalkohol
Octylphenoxy polyethoxyethylphosphat Octylphenoxy polyethoxyethanol	Natrium lauryl sulfat (alkyl ester sulfat C ₁₀₋₁₆) Polyoxyethylen tridecyl etherphosphat Tridecylpoly (ethyleneoxy) ethanol
Alkylaryl polyglycoether	Alkylether sulfat Natrium-salt (C ₁₀₋₁₆ 7 EO) Alkylether sulfat Natrium-salt Ethoxileret lineær fedtalkohol
Octylphenoethoxylat	<i>Tensid ?</i>
Alkylaryl polyether Octylphenoxy polyethoxyethanol	Sekundær alkohol ethoxylat Sekundære alkoholer C ₁₂₋₁₄
Polyoxy ethandiyl nonylphenol	Ethoxileret umættet fedtsyre monoethanolamid Ethoxileret fedtalkohol C ₁₂₋₁₄ (9.5 mol EO)
Alkylphenolalkoxylat	Fedtsyrederivater (kan ikke yderligere specificeres)

*Tensid ?' = her har det ikke været muligt at få oplys, hvilken type tensid, der er i det APEO-frie alternativ.

Beck & Jørgensen har i løbet af projektperioden fået erstattet flere APEO-holdige råvarer med APEO-frie råvarer. De APEO-frie råvarer er baseret på de tre beskrevne grupper af tensider, dvs. alkylsulfater, alkylethersulfater og alkoholethoxylater.

For disse tre grupper af tensider gælder generelt, at de alle er let nedbrydelige under både iltrige og iltfattige forhold, og at tensiderne er giftige eller meget giftige over for vandlevende organismer. Alkylsulfaterne og alkylethersulfaterne anses ikke for at være bioakkumulerende, hvorimod enkelte alkoholethoxylater (langkædede med få ethoxylatenheder) har potentiale for at bioakkumulere.

De alkylphenoethoxylater, som ovenstående tensider har erstattet, har til gengæld det problem, at deres nedbrydningsprodukter (f.eks. nonylphenol) er meget giftige over for vandlevende organismer, er ikke let nedbrydelige og har samtidig en tendens til at bioakkumulere.

Selvom de alternative tensider generelt også er giftige eller meget giftige over for vandlevende organismer, så bliver de til gengæld hurtigt nedbrudt i miljøet, hvorfor der er en miljømæssig gevinst ved at substituere de miljøfarlige APEO'er med disse alternative tensider.

På sundhedssiden er der desuden den gevinst ved substitutionen, at nedbrydningsproduktet nonylphenol, hvor der er fundet evidens for hormonforstyrrende effekter, undgås.

Summary and conclusions

The project “Substitution of alkylphenol ethoxylates (APEO)” includes the following phases:

1. Survey of paint products/raw materials containing APEO
2. Identification of alternative surfactants
3. Health and environmental screening of alternatives
4. Technical testing of alternatives
5. Health and environmental assessment of alternatives

Substitution of APEO and raw materials containing APEO has been tested at Beck & Jørgensen.

Description of raw materials containing APEO

Alkylphenol ethoxylate is the name of a group of surfactants that can improve the miscibility of different substances with water. The alkyl often contains 8-16 C (carbon), and the ethoxylation varies between 1 and 30, but is normally around 12-13 (EO). APEO is added to paint products as pure substance or as a part of other raw materials. The raw materials containing APEO can be grouped in the following categories:

- Binders
- Dispersion aids
- Thickeners
- Driers
- Anti foam agents
- Pigment pastes
- Wax etc.

APEO belongs to the group of *nonionic* surfactants and can be present in mixtures of particulate substances dispersed/emulsified in water. Binders containing APEO represented 75-80% of the consumption of APEO at Beck & Jørgensen. These binders were based on alkyde, acryl/acrylates and vinylacetate-acrylate emulsions and dispersions. The strategy for substitution of APEO and raw materials containing APEO was to start with the binder, as this process is normally the most comprehensive.

Identification of alternatives to APEO

With reference to the identified raw materials containing APEO contacts were established to the producers in order to find out if they were able to supply the same raw materials without APEO. The manufacturers have often developed APEO-free raw materials and these raw materials would be possible substitutes in the actual products without or with few adjustments in the product formulation.

Technical testing of alternatives

The technical testing of alternatives (APEO-free) raw materials or alternative surfactants is carried out at the Beck & Jørgensen laboratory or at the laboratory at EnPro.

The selection of new binder systems is dependent on the technical properties that can be achieved in the actual formulation. In the present project the aim is to replace four types of binders. In all four cases the options were reduced to two after the testing. It is essential to point out that substitution of the binder, which is the “backbone” in the product, may require a number of adjustments or even reformulation. The dispersion aids and the binder system must be compatible in order to avoid flocculation. Replacement of the anti foaming agents may also be necessary to get the proper functionality. This means that substitution of other raw materials can be necessary even if they do not contain APEO.

As one binder is used throughout one product group it is not always possible to select the technically best alternative, since the consequence might be that a number of new binders/raw materials have to be introduced in the same product group.

The project demonstrated that it was (or would be) possible to substitute APEO and raw materials containing APEO. The substitution may be a long process, as many raw materials with different function have to work together. The aim was to remove APEO from the products and retain as much of the original formulation as possible, since development of new formulations is a more comprehensive time and resource consuming process.

The experience is that it is often impossible to get complete information about raw materials containing surfactants in advance.

Health and environmental assessment of alternatives

The health and environmental assessment was performed as a screening followed by a detailed assessment of groups of substances selected on the basis of the results of the technical testing:

- Sodium laurylsulfate
- Alkylether sulfate, sodium salt
- Ethoxylated linear fatty acid alcohol (alcohol ethoxylates)

For comparison, the health and environmental aspects of APEO were presented. The results of the health and environmental assessment are presented in chapter 5 Miljø- og sundhedsvurdering.

Conclusions

The result of the survey on alternative surfactants to the APEOs used by Beck & Jørgensen in their products is summarised in Table 1.

Table 1
Survey on types of APEO and their alternative surfactants.

Alkylphenol ethoxylate	Alternative
APEO	Ethoxylated branched acid alcohol (C ₁₂₋₁₆) saturated Fatty alcohol ethoxylated C _{9/11} saturated linear
Nonylphenol ethoxylate	Styrene/maleic anhydride polymer <i>Surfactant?</i> Secondary ethoxylated alcohol (C ₁₂₋₁₄) Ethoxylated acetylenic alcohol
Nonylphenol hydroxy polyoxyethylene	Ethoxylated fatty acid alcohol Ethoxylated fatty acid alcohol - C ₁₆₋₁₈ Ethoxylated fatty acid - C ₁₂₋₁₄
Alkylphenol polyglycoether	Ethoxylated linear fatty alcohol
Octylphenoxy polyethoxyethyl phosphate Octylphenoxy polyethoxyethanol	Sodium lauryl sulfate (alkyl ester sulfate C ₁₀₋₁₆) Polyoxyethylene tridecyl etherphosphate Tridecylpoly (ethyleneoxy) ethanol
Alkylaryl polyglycoether	Alkylether sulfate, Sodium-salt (C ₁₀₋₁₆ 7 EO) Alkylether sulfate, Sodium-salt Ethoxylated linear fatty alcohol
Octylphenol ethoxylat	<i>Surfactant?</i>
Alkylaryl polyether Octylphenoxy polyethoxyethanol	Secondary alcohol ethoxylate Secondary alcohols C ₁₂₋₁₄
Polyoxy ethandiyl nonylphenol	Ethoxylated unsaturated fatty acid monoethanolamide Ethoxylated fatty alcohol C ₁₂₋₁₄ (9.5 mol EO)
Alkylphenol alkoxylat	Fatty acid derivate (can not be further specified)

'Surfactant?' = information about surfactant in the APEO-free raw material has not been available.

Beck & Jørgensen has during the project substituted a number of raw materials containing APEO with alternatives. The APEO-free raw materials are all based on the three described groups of surfactants, i.e. alkylsulfates, alkylether sulfates og alcohol ethoxylates.

These three groups of surfactants are in general easily degradable under aerobic as well as anaerobic conditions and the surfactants are toxic or very toxic to aquatic organisms. Alkyl sulfates and alkylether sulfates are not considered to be bioaccumulating whereas a few alcohol ethoxylates (long-chained with few ethoxylate units) have a potential for bioaccumulation.

The alkylphenol ethoxylates, which the above surfactants have replaced, have on the other hand the problem that their degradation products (for instance nonylphenol) are very toxic to aquatic organisms, are not easily degradable and have at the same time a tendency to bioaccumulation.

Even if the alternative surfactants in general are toxic or very toxic to aquatic organisms too, they are on the other hand also quickly degradable in the environment and for that reason there is an environmental advantage in substituting the APEOs, which are hazardous to the environment, with these alternative surfactants.

With regard to health, there is furthermore the advantage of the substitution that the degradation product nonylphenol is avoided. For this product, evidence for hormone disturbing effects is found.

1 Indledning

Alkylphenolethoxylater (APEO) er en gruppe af nonioniske overfladeaktive stoffer, som har været anvendt i en lang række industriprodukter og husholdningsprodukter. APEO har som gruppe skadelige virkninger på vandmiljøet, primært pga. spaltningsproduktet alkylphenol (f.eks. nonylphenol), der har en meget begrænset biologisk nedbrydning.

APEO er på grund af dets skadelige virkning for vandmiljøet et problemstof i affaldskredsløbet og indgår på "Listen over uønskede stoffer". En lang række alkylphenoler og derivater har indgået i en undersøgelse for hormonforstyrrende effekter, og nonylphenol er blandt 66 stoffer, hvor der blev fundet "evidens for hormonforstyrrende effekter i levende organismer" (BHK & TNO, 2000). Forbruget af APEO ønskes begrænset på baggrund af APEO's miljøbelastning og de fundne koncentrationer i restprodukter såsom slam. EU Kommissionen er på vej med regulering af forbruget af nonylphenol og nonylphenolethoxylater inden for en række anvendelsesområder, men malingprodukter er ikke på listen over regulerede anvendelsesområder (EU Kommissionen, 2002).

Miljøstyrelsen har således igangsat en række projekter med henblik på at fremme anvendelsen af alternativer til alkylphenolethoxylater i kemiske produkter inden for male- og byggevareområdet. Dette projekt fokuserer specielt på substitution af APEO til alternative tensider inden for malevareområdet, således at branchen får øget mulighed for at udfase brugen af APEO i malevare.

Når APEO anvendes i maling, kan tensidet optræde både som råvare (f.eks. skumdæmper) og som del af en råvare. Denne indirekte anvendelse, hvor APEO indgår i en anden råvare, kan f.eks. være som tensid i binderemulsioner eller i pigmentdispersioner. Det betyder, at en substitution af APEO i et malingprodukt ofte vil kræve substitution af flere af produktets råvarer.

Projektet har haft karakter af et praktisk afprøvningsprojekt, dvs. mulige alternativer til APEO er afprøvet for at se, om det rent teknisk har været muligt at få et tilsvarende (kvalitetsmæssigt) malingprodukt uden brug af APEO-holdige råvarer. Beck & Jørgensen har som malingproducent deltaget i projektet og har stået for den tekniske afprøvning af mulige alternativer til APEO.

Projektet har gennemgået følgende faser:

1. Kortlægning malingprodukter/råvarer indeholdende APEO
2. Identifikation af mulige alternativer
3. Miljø- og sundhedsscreening af alternativer
4. Teknisk afprøvning af alternativer
5. Miljø- og sundhedsvurdering af alternativer

Først og fremmest har Beck & Jørgensen foretaget en undersøgelse af, i hvilke af deres malevarer APEO indgår enten direkte som råvare eller indirekte. Dette er nærmere beskrevet i kapitel 2 Produktbeskrivelse.

På baggrund af denne liste er der i projektet foretaget en undersøgelse af hvilke alternativer, der findes til disse APEO-holdige råvarer. Undersøgelsen af mulige alternativer er foretaget ved at kontakte forskellige råvareleverandører. Dette er nærmere beskrevet i kapitel 3 Identifikation af alternativer. I et enkelt tilfælde har råvareproducenten stoppet produktionen af den APEO-holdige råvarer og derved fremskyndet substitutionen af netop denne råvare hos Beck & Jørgensen.

Herefter er der foretaget en miljø- og sundhedsmæssig screening af de fundne alternativer til APEO for at vurdere, hvilke af alternativerne det ud fra en miljø- og sundhedsmæssig betragtning vil være mest relevant at arbejde videre med i en teknisk afprøvning af alternativerne. Resultaterne af miljø- og sundhedsscreeningen er præsenteret i kapitel 5.1 Miljø- og sundhed.

På baggrund af kortlægningen af APEO-indholdet i Beck & Jørgensens malervarer samt miljø- og sundhedsscreeningen blev der fastlagt en strategi for den tekniske afprøvning af de APEO-holdige råvarer. Dette er nærmere beskrevet i projektets kapitel 2.3 Substitutionsstrategi samt kapitel 4 Teknisk afprøvning af alternativer.

Endelig er der foretaget en miljø- og sundhedsvurdering af udvalgte alternative tensider for at kunne vurdere, hvilken miljø- og sundhedsmæssig effekt de opnåede substitutioner af Beck & Jørgensens APEO-holdige råvarer har haft. Resultaterne af miljø- og sundhedsvurderingen er beskrevet i kapitel 5.3 Miljø- og sundhedsvurdering af de afprøvede alternativer.

2 Produktbeskrivelse

Dette kapitel er en gennemgang af Beck & Jørgensen A/S's produktsortiment med fokus på de malevarer, der ved projektets start indeholdt APEO-holdige råvarer.

2.1 Produkter og APEO-holdige råvarer

Beck & Jørgensen A/S producerer bygningsmaling til professionelt brug. Produktionen af bygningsmaling med APEO-holdige råvarer fordeler sig på følgende typer produkter: Grundere, mellemmalinger, loft- og vægmaling, facademalinger, tagmalinger, maling til træ og metal, træbeskyttelser og klæbere.

Beck & Jørgensen A/S' forbrug af APEO'er forekommer både ved direkte tilsætning af en "ren" APEO-råvare i produkterne og indirekte ved tilsætning af råvare indeholdende større eller mindre mængde APEO.

De produkter, hvor Beck & Jørgensen A/S tilsætter en ren APEO, er fordelt på tapetopløder, penselsrens og emulsionsmaling.

Beck & Jørgensen A/S's APEO-holdige råvarer kan inddeles i følgende kategorier:

- Bindemidler
- Dispergeringsmidler
- Fortykkingsmidler
- Sikkativer
- Skumdæmpere
- Pigmentpastaer
- Voks mm.

I en malevare vil der kunne indgå mange overfladeaktive stoffer, der enten indgår i forskellige råvarer eller tilsættes direkte i produktet.

2.2 Beskrivelse af råvarens funktion i malevarer

Et produkt indeholder forskellige typer af råvarer alt efter kravene til konsistens, påføringsteknik, brugskrav, holdbarhed etc.

Vandfortyndbare produkter til overfladebehandling er typisk bygget op omkring et vandfortyndbart bindersystem (en eller flere dispersioner / emulsioner), der indeholder overfladeaktive stoffer, som "bærer" bindemiddelpartiklerne. Generelt må man forvente, at der indgår overfladeaktive stoffer i vandfortyndbare råvarer, der indeholder partikler.

Bindemidlet vælges på basis af de brugskrav, der stilles til produktet. For eksempel stilles der større krav til termiske og mekaniske egenskaber i maling til udendørs brug sammenlignet med f.eks. en loftmaling.

Der tilsættes dispergeringshjælpemidler i forbindelse med tilsætning af pigment / fyldstof. Dispergeringsmidlet, der har overfladeaktive egenskaber, sikrer, at det findelte pigment ikke flokkulerer og bundfælder.

Fortykningsmidler anvendes for at indstille produktets konsistens, hvilket kan være nødvendig både i forbindelse med lagerstabilitet for at minimere bundfald og for at sikre den rigtige konsistens ved påføring.

Sikkativer, også kaldt tørrelse, anvendes i oxidativt tørrende systemer. Det vil sige alkyder og vegetabiliske olier.

Skumdæmpere anvendes for at undgå, at luft piskes ind i produktet ved fremstilling og omrøring.

Pigmentpasta består forenklet beskrevet af pigment, dispergeringshjælpemiddel og vand. Disse anvendes både af malevareproducenten til at lave færdige dækkende malevareprodukter, men også hos farvehandleren til at fremstille den nuance kunden ønsker.

Voksemulsioner tilsættes for at ændre den behandlede overflades egenskaber med hensyn til friktion, slitage etc.

2.3 Substitutionsstrategi

Hos Beck & Jørgensen A/S er bindemidlernes andel af det totale APEO-bidrag det største, og andelen har fra starten af opgørelsen i 1997 til 2002 ligget på 75-82 % af det samlede forbrug af APEO. Derfor blev det besluttet at substituere bindemidlerne først.

Ændringer af bindemiddelsystemet i et produkt er normalt det mest radikale, og det der kræver flest afprøvninger.

De bindemiddeltypen, der indgår i projektet, er: alkydemulsion (Alkyd), acrylemulsion (Acryl1), acrylatdispersion (Acryl2) og vinylacetat-acrylatdispersion (PVA).

Beck & Jørgensen A/S besluttede ved projektets start, at prioriteringen af hvilken rækkefølge bindemidlerne skulle substitueres i, var afhængig af, om bindemidlet indgik i produkter til inden- eller udendørs brug. Udeprodukter kræver den længste afprøvningstid, og derfor blev rækkefølgen: Acryl1, Alkyd, PVA og Acryl2.

3 Identifikation af alternativer

Dette kapitel er en beskrivelse af, hvordan mulige alternativer til de APEO-holdige råvarer er fundet.

3.1 Samarbejdet mellem råvareproducenten og rådgivere

Beck & Jørgensen A/S udarbejdede ved projektets start en liste over råvarer indeholdende APEO og leverandørerne af disse. Endvidere blev der udfærdiget en liste med alternative råvarer/leverandører på baggrund af tidligere kontakter og råvarekataloger. EnPro ApS kontaktede efterfølgende råvareleverandørerne med henblik på at få oplyst hvilke overfladeaktive stoffer, der anvendes i de råvarer, der skulle substitueres, samt i de råvarer, der ud fra en teknisk betragtning var mulige alternativer. Disse oplysninger var en forudsætning for at kunne udføre en miljø- og sundhedsscreening inden for projektets rammer.

Oplysningerne er efterfølgende anonymiseret, det vil sige sammenhængen mellem råvarer og type overfladeaktivt stof er sløret. Ligeledes er stofnavne ikke opgivet, men derimod er "familiebetegnelser" som regel anvendt for at undgå at røbe fabrikskøreligheder.

Parallelt med indsamlingen af råvareoplysninger er der udført test af råvarer hos Beck & Jørgensen A/S.

3.2 Kontakt til leverandører

Indsamlingen af oplysningerne har ikke været problemfri. Generelt ønsker råvareproducenter ikke at oplyse hele sammensætningen af en råvare. Det har medført, at flere råvareproducenter har udbedt sig underskrift af en fortrolighedserklæring ("Secrecy agreement"). Tilsætning af bestemte overfladeaktive stoffer betragtes som produkthemmeligheder, hvilket i høj grad skyldes lang udviklingstid og store udviklingsomkostninger for fremstilling af kommercielle APEO-fri råvarer. En enkelt råvareleverandør har endda afvist at oplyse hvilken type af overfladeaktivt stof, der indgår i deres produkter, hvilket medførte, at de ikke kunne deltage i projektet.

Flere af råvareleverandørerne er store organisationer, hvor kontakten etableres via en agent. Ofte er det nødvendigt at være i kontakt med agenten og/eller råvareleverandøren mange gange, inden alle oplysninger er på plads. Typisk startes relationen ved at få tilsendt alle relevante datablade. Herefter er der ofte behov for yderligere oplysninger, da en sammensat råvare består af en række komponenter (råvarer), for hvilke datablade så må rekvireres for at få de ønskede oplysninger. Hertil kommer, at databladene ofte ikke indeholder uddybende oplysninger om overfladeaktive stoffer eller komponenter i lave koncentrationer. Således er indsamling af denne type oplysninger ofte meget tidskrævende.

Der har i alt været kontaktet ca. 25 råvareleverandører med ønske om oplysninger på over 30 råvarer. For nogle råvarer er der leveret fuldstændige oplysninger, i andre tilfælde er der leveret mere overordnede oplysninger, hvor CAS-numre og/eller stofnavne ikke er oplyst.

Der er også kontaktet en række leverandører, hvor foreslåede råvarer af tekniske grunde ikke har kunnet anvendes i de nuværende formuleringer.

4 Teknisk afprøvning af alternativer

Dette kapitel er en gennemgang af forløbet af den tekniske afprøvning af alternativerne til de APEO-holdige råvarer.

4.1 Substitutionsforløbet

Rækkefølgen på substitutionen af bindemidlerne blev ændret, da to af bindemiddelleverandørerne stoppede produktionen af de pågældende bindemidler. Derfor blev rækkefølgen: Alkyd, PVA, Acryl1 og Acryl2 valgt.

4.2 Substitutionen af Alkyd og Acryl1

Alkyden var en langolie alkydemulsion baseret på en tallolie. Denne alkyd indgik både alene som bindemiddel og i kombination med Acryl2 (et såkaldt hybridsystem) i forskellige produkter. Da Beck & Jørgensen A/S allerede i 1998 havde startet et projekt med at omformulere deres træbeskyttelse, var det nu muligt hurtigt at vælge de egnede alternativer til den anvendte alkyd. I det oprindelige projekt var der valgt fire alkyder, der var afprøvet i laboratorieskala, og herefter blev prøvepaneler med forskellige malingsystemer hængt ud i de franske alper og hos Beck & Jørgensen A/S i Gladsaxe. Ved dette projekts start var der kun to kommercielle alkyder tilbage, der ville kunne anvendes i det pågældende produkt.

Ved udhængsforsøgene var der på daværende tidspunkt lagt vægt på at finde den rette kombination af bindemidler og bindemiddelforhold acryl/alkyd samt at vælge et fremtidssikret fungicid. Alt dette med henblik på at opnå optimale egenskaber med hensyn til indtrængning, vedhæftning, vejrbestandighed mm. På baggrund af disse forsøg blev 2 alkydemulsioner og 2 acrylemulsioner udvalgt. Det nævnte hybrid-system er en heldækkende træbeskyttelse, der produceres i en række højtpigmenterede stamfarver, samt i et tonebasesystem. På grund af tonesystemet skulle det derfor være blandbart med APEO-holdige universal tonepastaer (pigmentpastaer).

Ved efterfølgende laboratorieforsøg blev den ene alkydemulsion hurtigt valgt ud. Den gav bedre glansstabilitet, tørreegenskaber og bedre "malerpraktisk" bedømmelse med hensyn til lugt, afvaskning af værktøj etc. Endvidere blev der også ved udvælgelsen taget hensyn til leverandørdokumentation eller mangel på samme.

Som tidligere nævnt var projektet under et vist tidspres grundet råvareproduktstop og produktionsplanlægning vedrørende sæsonstart og lignende. Alt dette indebar, at valget af acrylemulsion faldt på en polymer af eksakt samme type og leverandør som tidligere anvendt. Dette blev også gjort udfra en praktisk hensyntagen til lagerfaciliteter, levering, sambestilling og priser. Ligeledes var det også af stor betydning, at denne polymertype senere i projektet kunne indgå som bindemiddel i de andre produkter med Acryl1. En anden alternativ acrylemulsion fra samme leverandør var også blevet testet og

fundet anvendelig ud fra samme ovenstående fysiske kriterier; det krævede dog flere recepttilpasninger.

I det oprindelige receptur indgik en polymertype som dispergeringsmiddel og et overfladeaktivt tensid som befugtningsmiddel. Ingen af disse pigmenthjælpemidler indeholdt APEO, men på grund af svømning og flokkulering blev det nødvendigt at udskifte begge. Til at afhjælpe disse problemer blev valgt ét additiv (en polymer) med stor pigment affinitet. Dette middel blev tilsat både i rivefasen (findeling/rivning af pigmenter) og i færdigblandingen. Filmdefekter af denne art er forventelige i hybridsystemer, når produkterne bliver brugt i tonesystemer, hvor der anvendes universal tonepastaer.

Som sikkativering af det vandige træbeskyttelsesprodukt blev tidligere anvendt en sikkativblanding af forskellige metalsalte opløst i mineralsk terpentiner med et relativt højt indhold af APEO-holdig emulgator. Udbudet af sikkativer til brug i hybridsystemer er ganske stort, flere typer blev testet og fundet egnet med gode tørrings- og filmegenskaber, både som enkelt metalsalt og som såkaldt "combi-drier". De væsentlige problemer ved udskiftningen af sikkativ i receptformulering er primært et glanstab, samt misfarvning (blå/violet) i ren hvidpigmenteret træbeskyttelse og i pastelnuancer tonet ud fra hvid base. Misfarvningen skyldes anvendelsen af sikkativtyper med høj koncentration af cobalt. Beck & Jørgensen A/S fandt det igen mest hensigtsmæssigt at anvende kombinationssikkativ af hensyn til håndteringen i produktionen.

Vandig træbeskyttelse med denne bindemiddelsammensætning giver normalt ikke skumproblemer. Beck & Jørgensen A/S havde på et tidligere tidspunkt, ved formulering af EU-blomst mærkede produkter, indført APEO-frie skumdæmpere. Disse typer baseret på paraffin mineralolie/fedtsyre og silicium fungerede også her på tilfredsstillende vis.

Størstedelen af alkyd-emulsionen anvendes til produktion af træbeskyttelse. Men derudover indgår den i følgende niche-produkter: **Vandig alkydgrunder**/div. loft- og vægmaling (alene binder), **vandig alkydprimer**/træværk ude og inde (kombination) og **vandig loftalkyd maling** (kombination).

De erfaringer, der blev gjort under arbejdet med den vandige træbeskyttelse, dannede grundlag for substitutionen i de ovennævnte produkter, og det er kort beskrevet her.

Alkydgrunderen anvendes indendørs som grunding på let smittende bund, og derfor stilles der krav til både spærrende effekt og god indtrængning i underlaget. Den APEO-frie alkydemulsion havde fra forsøgene i træbeskyttelsen vist gode filmegenskaber med hensyn til vedhæftning og indtrængning på træ, men den APEO-frie type viste sig her at have markant ringere befugtning og indtrængning på andre underlag (f.eks. gipsplade). Det blev forsøgt at afhjælpe problemerne ved tilsætning af "substrate wetting additives" af typen polyethersiloxane, dog uden at det lykkedes at opnå tilnærmelsesvis tilsvarende resultat. Det blev derfor nødvendigt at skifte bindemiddel, og valget faldt på en linoliealkyd dispersion, der allerede bliver brugt i en taggrunder. Ved at modificere denne grunder blev det muligt at fremstille en god og brugbar alkydgrunder.

Alkydprimeren havde en kombination af 3 bindemidler: Talloliealkydemulsion/urethan - linoliealkydemulsion/isophthal-linoliealkyd.

Den valgte APEO-frie alkydemulsion leveres af samme producent som urethan-linoliealkyden, og de var fuldt ud kompatible. Sikkativeringen fra den vandige træbeskyttelse viste sig ligeledes at være brugbar i dette system. Antiskummidlet indeholdt også APEO, men leverandøren af dette havde udviklet et alternativ uden APEO, og en fuldstændig substitution var derfor relativt hurtigt på plads.

Den vandige *loftalkyd* er under udvikling med henblik på forbedring af spærrende egenskaber, hvilket forventes at resultere i et nyt bindemiddelsystem. Derfor er det kun alkydemulsionen, der er substitueret i denne vare.

4.3 Substitution af PVA

Vinylacetat-acrylatdispersion er et bindemiddel, som Beck & Jørgensen A/S har brugt i mange år. Dette bindemiddel anvendes i 11 produkter, både alene og i kombination med andre bindemidler. Kombinationen af vinylacetat og acrylat gør den ekstra velegnet til en bred vifte af produkter, i både halvmatte og matte produkter med højt indhold af pigment og fyldstof og til produkter, der har et højere indhold af bindemiddel og pigment og med mindre mængde fyldstof.

I tidens løb er der gjort flere forsøg med at erstatte dette bindemiddel, men de alternative bindemidler har sjældent kunne erstatte bindemidlet i alle 11 produkter. Derfor var valget af alternativt bindemiddel også koncentreret om den samme type, men blot med anden emulgator.

Råvareleverandøren ønskede i efteråret 2001 at hjælpe Beck & Jørgensen A/S med at teste deres nye vinylacetat-acrylatdispersion. Der blev udvalgt to produkter, hvor disse blev afprøvet med gammel og ny binder og sammenlignet med tilsvarende produkter fremstillet hos Beck & Jørgensen A/S. Disse to produkter repræsenterer ydergrænserne i bindemiddelindhold. Det ene produkt findes kun i én hvid base og i to stamfarver, hvorimod det andet produkt findes i 5 baser og 11 stamfarver.

De mange test, der blev foretaget hos leverandøren, viste praktisk taget ingen forskel på produkterne med de to bindemidler, og der var ingen indikation af, at det ville være nødvendigt med andre ændringer som følge af det valgte bindemiddel.

Beck & Jørgensen A/S testede efterfølgende det nye bindemiddel i flere af de nøgleprodukter, hvor PVA-bindemidlet indgår, og der blev heller ikke her fundet problemer. Her blev der også testet med de andre APEO-frie råvarer, så som antiskummidler, dispergeringsmidler mm. Bindemidlet indgår i følgende produkter:

- PVA- Binderpasta
- Spærregrunder
- Kridering
- Silkeglanskrideringer
- PVA Plastmaling helmat, mat og halvmat
- Plast Facademaling
- PVA loftmaling og
- Tagmaling.

Tagmalingen er et hybridsystem, hvor der også indgår en isophthalsyrealkyd. Der indgår fungicider i både facademaling og tagmaling, og da de også indeholdt APEO, var det derfor også nødvendigt at skifte dem.

Facade- og tagmalingerne er hængt ud til vejrbestandighedstest. Facademalingen er påført på både gasbeton og eternit, mens tagmalingen kun er påført på eternit.

I facademalingen er der testet med flere niveauer af fungicidindhold, da forureningen af det ydre miljø er øget i de senere år, blandt andet er der sket en øgning af algebegroninger.

Pladerne har i september 2002 hængt ude i 8 måneder, og det ser ikke ud til, at der er nævneværdige forskelle på de to bindemiddelsystemer. Der kan dog allerede nu ses en lille forskel på de tilsatte fungicider og deres indgående mængde.

4.4 Substitution af Acryl2

Bindemidlet Acryl2 er en sampolymer af acrylsyre- og methacrylsyreestre, der indeholder APEO. Acryl2 anvendes hovedsagelig til malinger med høje krav til en hård film, høj glans og god flydevne. Hos Beck & Jørgensen A/S anvendes Acryl2 i produkter af typen mellemmalning, special finish, plastgulvmaling og emaljer. Der stilles endvidere høje krav til malingfilmens temperaturstabilitet i to af produkterne. På grund af EnPro ApS's muligheder for at udføre både reologiske og termomekaniske målinger blev det besluttet, at fremstilling og laboratorietest af 3 produkttyper skulle udføres af EnPro ApS. I testserien med i alt 31 prøver er der undersøgt fire alternative bindemidler. Alle malingsprøver er fremstillet i Beck & Jørgensen A/S laboratorium, men efterfølgende testet hos EnPro ApS.

Alternativ 1 er en sampolymer af styren, acrylsyre- og methacrylestre. Den anvendes, hvor der er høje krav til blocking (sammenklæbning af tørre film), god resistens (lav vandoptagelse) og vedhæftning.

Alternativ 2 anvendes i almindelighed ved fremstilling af malinger og lakker med krav til en hård film, høj glans og gode flydegenskaber. Binderen er en sampolymer af acrylsyre- og methacrylsyreestre, der indeholder et natriumsalt af en alkylethersulfat. Denne binder er umiddelbart det alternativ, som kommer tættest på egenskaberne kendt fra Acryl2, dog med undtagelse af viskositeten.

Alternativ 3 er en acrylemulsionspolymer, designet med god glans og resistens egenskaber (mod husholdningskemikalier).

Alternativ 4 er en vandig anionisk/nonionisk acrylemulsion, uden solventer. Den har gode filmdannelsesegenskaber, med særdeles god resistens over for alkali og vand.

Ved anvendelse af antiskummidler er erfaringerne fra de tidligere substitutioner anvendt.

Der er udført en lang række prøvninger, der har været tilpasset produkttypen. I Tabel 4.1 ses hvilke produkttyper, der er testet og hvilke egenskaber, der er testet for. Testprogrammet er udformet i et samarbejde, hvor Beck &

Jørgensen A/S har defineret de væsentligste funktionskrav. Prøvningerne er udført i henhold til gældende internationale tekniske standarder, hvor dette har været muligt, eller også er der anvendt en metode baseret på tidligere praktiske erfaringer.

Tabel 4.1
Prøvningsoversigt for substitution af Acryl2; se bilag B for yderligere detaljer.

Produkttyper	Antal prøver	Prøvning	Standard
Mellemmaling	4 + 2 ref.	Viskositet / Rheologimålinger	ISO 3219-93
		Hårdhed	ISO 1522-73
		Glans	ISO 2813-94
		Slibbarhed	Intern testmetode
		Overmalbarhed	Visuel vurdering, vurderes i forbindelse med vedhæftningstest
		Vedhæftning	ISO 2409-92(E)
		Genbehandling /Overmalbarhed	Vurderes ud fra vedhæftningstest
Plastgulvmaling	4 + 2 ref.	Viskositet / Rheologimålinger	ISO 3219-93
		Hårdhed (inkl. kuldepåvirkning -10 - +30°C)	ISO 1522-73 og termomekanisk analyse, intern testmetode
		Glans	ISO 2813-94
		Slibbarhed	Intern testmetode
		Blocking	ISO 4622-92(E)
		Vedhæftning	ISO 2409-92(E)
		Genbehandling /Overmalbarhed	Vurderes ud fra vedhæftningstest
Emaille (hvid)	4 + 2 ref.	Viskositet / Rheologimålinger	ISO 3219-93
		Hårdhed (varmepåvirkning +30 - +80°C)	ISO 1522-73 og termomekanisk analyse, intern testmetode
		Glansstabilitet	ISO 2813-94
		Slibbarhed	Intern testmetode
		Blocking	ISO 4622-92(E)
		Vedhæftning	ISO 2409-92(E)
		Genbehandling/Overmalbarhed	Vurderes ud fra vedhæftningstest
Base (klar)	4 + 2 ref.	Viskositet / Rheologimålinger	ISO 3219-93
		Hårdhed (varmepåvirkning +30 - +80°C)	ISO 1522-73 og termomekanisk analyse, intern metode
		Glansstabilitet	ISO 2813-94
		Slibbarhed	Intern testmetode
		Flokkulering, når tonet (Rub Out)	ISO 8781-1

For acryl mellemmalingen var resultaterne generelt gode (Tabel 4.2). Alternativ 1 og 2 vil begge kunne anvendes, dog med det forbehold at viskositeten var for lav, hvilket medfører at produktet skal omformuleres/justeres.

I den kvalitative vurdering (se nedenstående tabeller) af de målte egenskaber er der anvendt evalueringer, som svarer til de matematiske tegn mindre end (<), meget mindre end (<<), større end (>), meget større end (>>) og OK. Disse evalueringer er alle foretaget i forhold til det referenceprodukt, der er sammenlignet med. Det betyder ikke nødvendigvis, at prøvens egenskaber evalueret som "mindre end" er dårligere end referencen, kun at egenskaben

afviger fra det produkt, der skal omformuleres. "OK" betyder, at prøven og referencen har samme tekniske niveau. Ved de termomekaniske analyser er endvidere følgende tegn anvendt: "+", når materialet ekspanderer, og "-" når materialet trækker sig sammen sammenlignet med referencen.

Tabel 4.2
Kvalitativ vurdering af prøvningsresultater for mellemmalning.

Binder	1	2	3	4
Viskositet	<	<<	<	<
Hårdhed	OK	<	>	>
Glans	>>	>	OK	OK
Slibbarhed	OK	OK	>	<
Rub Out				
Blocking				
Vedhæftning	OK	OK	OK	OK
Genbehandling	<<	<<	<<	<<
Termomekaniske egenskaber				

Plastgulvmalingen stiller større krav til brugsegenskaber, og resultaterne er også mere differentierede (Tabel 4.3). Hårdhedsmålingerne viser, at to af bindemidlerne giver en hurtigere hårdhedsudvikling hos malingfilmen sammenlignet med referencerne. Der kunne også konstateres forskelle i blocking egenskaber og termomekaniske egenskaber (sprødhed). Endvidere gav alle alternativer en lidt lavere glans. Det bedste alternativ ser umiddelbart ud til at være alternativ 2, der i store træk giver samme egenskaber som Acryl2.

Tabel 4.3
Kvalitativ vurdering af prøvningsresultater for plastgulvmaling.

Binder	1	2	3	4
Viskositet	<<	OK	<<<	<<
Hårdhed	OK-	>>	>>	>
Glans	<	<	<<	<
Slibbarhed	<	OK	OK	OK
Rub Out				
Blocking	<<	<	>	<<
Vedhæftning	>	OK	OK	<
Genbehandling	>	OK	OK	<<
Termomekaniske egenskaber	-	-	+	-

Acrylemaljen er testet med to forskellige formuleringer. Den ene er hvidpigmenteret, og den anden er en klar base. Begge bruges til toninger. Brugskravene er også her store, da produktet blandt andet skal kunne tåle varmpåvirkning. Resultaterne er også blandede, hvor alternativ 2 svarer godt til nuværende tekniske niveau for begge formuleringer.

Tabel 4.4
Kvalitativ vurdering af prøvningsresultater for emalje (hvid).

Binder	1	2	3	4
Viskositet	OK	OK	<<	>
Hårdhed	>	OK	OK	>
Glans	OK	<	OK	OK
Slibbarhed	>	>>	OK	>>
Rub Out				
Blocking	OK	OK	<	OK
Vedhæftning	>	>	>>	>>
Genbehandling	<	OK	OK	<
Termomekaniske egenskaber.	-	OK	OK	-

Tabel 4.5
Kvalitativ vurdering af prøvningsresultater for base (klar).

Binder	1	2	3	4
Viskositet	<	<	<<	<
Hårdhed	>	OK	<	>
Glans	>	>>	>>	OK
Slibbarhed	<<	OK	<<	<
Rub Out	>	OK	>	>
Blocking				
Vedhæftning				
Genbehandling				
Termomekaniske egenskaber	OK	OK	OK	-

Det samlede resultat er, at alternativ 2, som ligner Acryl2 mest, også ville være den mest hensigtsmæssige at vælge som substitut i alle de testede formuleringer. Både håndteringsmæssigt og økonomisk er det bedre kun at skifte til en ny binder frem for at skulle indføre en ny råvare til kun en type produkt.

Det anbefales derfor, at Beck & Jørgensen A/S arbejder videre med dette bindemiddel.

4.5 Substitution af Acryl1

Bindemidlet Acryl1 er en ren acrylemulsion, der indeholder APEO. Acryl1 anvendes til høj kvalitetsprodukter, udendørs såvel som indendørs. De fem produkter, der er baseret på denne polymer, er **træbeskyttelse, emulsionsmaling, acryl plastmaling mat, halvmat og semigloss**. I **træbeskyttelsen** er Acryl1 kombineret med Alkyd, et hybridprodukt, der er beskrevet under afsnit 4.2 Substitutionen af Alkyd og Acryl1.

I **Emulsionsmalingen** bliver Acryl1 også kombineret med en anden binder - en isophthalsyrealkyd. Dette produkt bliver brugt til tidligere behandlede, smittende, ikke alkaliske overflader, f.eks. kalkede overflader.

I de tre **Acryl plastmalinger** indgår Acryl1 som binder alene. De to af produkterne bliver udendørs anvendt til facader af beton, eternit og puds,

men kan også anvendes til træ og metal, der er forsvarligt forbehandlet. Den halvmatte acryl plastmaling er tillige velegnet som maling til eternittage.

Indendørs bliver produkterne anvendt til steder, hvor der kræves en slidstærk og rengøringsvenlig overflade så som trappeopgange, institutioner, sygehusgange og lignende.

Den sidste af de tre **Acryl plastmalinger** har højere glans og bliver anvendt til træværk, jern, beton og eternit. Den er tilsat voks, der gør produktet blokningsresistent og derfor er velegnet til vinduer. De tre Acryl plastmalinger findes i fem tonebaser og en del stamfarver. Da alle produkter bliver brugt udendørs, er der ved udskiftningen af bindemidler nødvendig at lave udendørs eksponeringer.

Acryl1 bliver, som nævnt i starten under afsnit 2.3 Substitutionsstrategi, desværre substitueret som en af de sidste, grundet de omprioriteringer Beck & Jørgensen A/S måtte gøre.

4.6 Diskussion og konklusion af substitutionsforløbet

Valget af nye bindersystemer er helt afhængige af de tekniske egenskaber, der kan opnås i den pågældende formulering. I dette projekt har formålet været at erstatte 4 bindertyper. I alle fire tilfælde blev valget bragt ned til to muligheder efter teknisk prøvning. Det er væsentlig at påpege, at ved substitution af bindemidlet, som er et produkts "rygrad", vil der opstå behov for en række justeringer og måske omformulering. Dispergeringshjælpemiddel og bindersystem skal f.eks. være kompatible for at undgå flokkulering. Endvidere kan det være nødvendig at vælge et andet antiskummiddel for at opnå den bedre funktion. Det betyder, at det kan være nødvendigt at erstatte yderligere råvarer uanset, at de ikke indeholder APEO.

Da et bindemiddel anvendes i en hel produktgruppe, er det ikke altid muligt at vælge det teknisk bedste alternativ i alle tilfælde, da det kan indebære, at man må indføre flere nye bindemidler/råvarer til samme produktgruppe i fabrikken.

Projektet har vist, at det i alle tilfælde har været (eller vil være) muligt at substituere APEO og APEO-holdige råvarer. Substitutionen kan være en langvarig proces, idet der er mange råvarer med forskellig funktion, som skal kunne fungere sammen. Det har været målsætningen at fjerne APEO fra produkterne ved at erstatte enkeltråvarer og ellers bibeholde den oprindelige recept, idet en decideret ny-/omformulering af produkter er en noget mere ressource- og tidskrævende proces.

Erfaringerne har vist, at det ikke altid er muligt at få fuldstændige råvareoplysninger på forhånd ved substitution af råvarer, der indeholder overfladeaktive stoffer. På længere sigt vil det sandsynligvis blive muligt, at lægge pres på råvareproducenten, idet de vil risikere at miste deres leverage, hvis de ikke leverer de ønskede oplysninger om alternative tensider i deres råvarer.

5 Miljø- og sundhedsvurdering

I dette kapitel præsenteres miljøvurderingen af alternative tensider til APEO. Formålet med miljøvurderingen er at vurdere, om de udvalgte alternativer til APEO er miljø- og sundhedsmæssigt bedre end de substituerede APEO'er. Ifølge listen over uønskede stoffer er APEO skadeligt for vandmiljøet og ønskes begrænset på grund af de fundne koncentrationer samt stoffernes belastning af det terrestriske miljø i forbindelse med anvendelse af restprodukter som f.eks. slam (Miljøstyrelsen, 2000).

Miljøvurderingen er udført i to trin. Først er der foretaget en screening af miljø- og sundhedsegenskaberne af de alternative tensider, som i kortlægningen vurderes at være relevante alternativer. På baggrund af denne screening er der udvalgt en række alternativer for hvilke, der er foretaget en mere detaljeret miljø- og sundhedsvurdering. Den detaljerede miljøvurdering for alternativerne er sammenlignet med en miljøvurdering af APEO for at kunne beskrive den miljø- og sundhedsmæssige 'gevinst' af at skifte til de valgte alternativer.

Det har været hensigten med projektet at foretage produktformuleringen af de nye malinger baseret på resultaterne af miljø- og sundhedsscreeningen for hermed at kunne udvælge de mest miljø- og sundhedsvenlige alternativer til test. Dette har imidlertid ikke kunne gennemføres 100%, da Beck & Jørgensen af andre årsager har været nødsaget til at udskifte enkelte råvarer i deres malingprodukter allerede tidligt i projektførelsen. Ved udskiftningen er der også her lagt vægt på at finde APEO-frie alternativer. Miljø- og sundhedsscreeningen er i disse tilfælde udført sideløbende med udskiftning til andre råvarer.

5.1 Miljø- og sundhedsscreening

På baggrund af kortlægningen af alternative tensider som substitut for APEO er der foretaget en screening af de miljø- og sundhedsmæssige effekter med henblik på at udelukke eventuelle miljø- eller sundhedsfarlige alternativer fra en afprøvning. Tabel 5.1 er en oversigt over forskellige typer APEO, som anvendes i maling, samt en oversigt over hvilke alternative tensider, der kan anvendes (identificeret i dette projekt) i stedet for de specifikke APEO-typer. Oversigten tager ikke hensyn til, om det rent faktisk er lykkedes i dette projekt at substituere APEO'en med de alternative tensider. Om en substitution vil være muligt fra de listede APEO'er til de listede alternativer afhænger af mange ting, f.eks. kompatibilitet mellem den nye råvare og de øvrige råvarer, de opnåede påføringsegenskaber, malingfilmens tekniske egenskaber og i sidste ende af produktionstekniske hensyn.

Miljø- og sundhedsscreeningen er foretaget på baggrund af umiddelbart tilgængelige data vedrørende miljø og sundhed. Dvs. oplysninger på sikkerhedsdatablade, søgninger i listen over farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2002a), i Miljøstyrelsens liste til selvklassificering af farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2001a), IARC, samt toksikologiske eller økotoksikologiske

data fra forskellige databaser (Ecdin, HSDB, NTP, Ecotox, Chemfate, Toxline, SAX, IRIS).

Tabel 5.1
Oversigt over typer af APEO og deres alternativer i de undersøgte råvarer.

Alkylphenoethoxylat	Alternativ
APEO	Ethoxyleret forgrenet fedtalkohol (C ₁₂₋₁₅) mættet Fedtalkohol ethoxyleret C _{9/11} mættet lineær
Nonylphenol ethoxylat	Styrene/maleic anhydride polymer <i>Tensid ?</i> Sekundær ethoxyleret alkohol (C ₁₂₋₁₄) Ethoxyleret acetylenic alkohol
Nonylphenol hydroxy polyoxyethylen	Ethoxyleret fedtsyrealkohol Ethoxyleret fedtsyrealkohol - C ₁₆₋₁₈ Ethoxyleret fedtsyre - C _{12,14}
Alkylphenol polyglycoether	Ethoxyleret lineær fedtalkohol
Octylphenoxy polyethoxy ethylphosphat Octylphenoxy polyethoxy ethanol	Natrium lauryl sulfat (alkyl ester sulfat C ₁₀₋₁₆) Polyoxyethylen tridecyl etherphosphat Tridecylpoly (ethyleneoxy) ethanol
Alkyl aryl polyglycoether	Alkylether sulfat Natrium-salt (C ₁₀₋₁₆ 7 EO) Alkylether sulfat Natrium-salt Ethoxyleret lineær fedtalkohol
Octyl phenol ethoxylat	<i>Tensid ?</i>
Alkyl aryl polyether Octylphenoxy polyethoxy ethanol	Sekundær alkohol ethoxylat Sekundære alkoholer C ₁₂₋₁₄
Polyoxy ethandiyl nonylphenol	Ethoxyleret umættet fedtsyre monoethanolamid Ethoxyleret fedtalkohol C ₁₂₋₁₄ (9.5 mol EO)
Alkylphenol alkoxyat	Fedtsyrederivat (kan ikke yderligere specificeres)

*Tensid ?' = her har det ikke været muligt at få oplyst, hvilken type tensid, der er i det APEO-frie alternativ.

Miljø- og sundhedsscreeningen af de alternative tensider er foretaget på baggrund af UMIP's screeningsværktøjer (Wenzel *et al.*, 1997), der består af en screening for sundhedsmæssige egenskaber, en screening for økotoksicitet, samt en efterfølgende rangordning af stofferne. Begge tager udgangspunkt i stoffernes klassificering eller tilsvarende toksiske/økotoksiske egenskaber.

5.1.1 Screening for sundhedsmæssige egenskaber

UMIP's screening for sundhedsmæssige egenskaber består af en score for effekten af det kemiske stof, der multipliceres med en score for eksponeringen af stoffet. I dette projekt anvendes kun effektscoren, da eksponeringsscoren med rimelighed kan antages at være den samme uafhængig af alternativ. Der kan gives scoren 0, 1, 4 eller 8 for de sundhedsmæssige egenskaber. Scoren 0 gives for velundersøgte stoffer uden klassificering og scoren 8 for stoffer med eksempelvis kræftfremkaldende egenskaber. Screeningen for sundhedsmæssige egenskaber af alternativerne viser, at langt de fleste alternative stoffer og produkter får scoren 0 (ingen klassificering) eller scoren 1 (irriterende og sundhedsskadelige stoffer) - se Tabel 5.2.

5.1.2 Screening for miljømæssige egenskaber

UMIP's screening for miljømæssige egenskaber består af en score for eksponering, der multipliceres med en score for økotoksiciteten. Eksponeringsscoren er en kombination af en score for den forventede udledning og en score for stoffets nedbrydelighed og bioakkumulerbare egenskaber. I dette projekt er der valgt at se bort fra scoren for den forventede udledning, da den med rimelighed kan antages at være identisk for alle

alternativer. Scoren for nedbrydelighed og bioakkumulerbare egenskaber kan derfor være 1 eller 4. Scoren 4 gives for stoffer, der ikke er let nedbrydelige, som er potentielt bioakkumulerbare og som samtidig har en lav LC_{50} værdi overfor fisk ($LC_{50} < 10$ mg/l). Alle andre stoffer tildeles den neutrale score 1.

Økotoksicitetsscoren består af en score for akvatisk toksicitet og terrestrisk toksicitet. Det har generelt ikke været muligt at fremskaffe oplysninger om alternativernes terrestriske toksicitet, hvorfor denne del er udeladt af screeningen. Det har imidlertid ikke den store betydning, da den akvatiske toksicitet er den mest relevante for vurdering af malingsprodukter. Undersøgelser viser, at ved brug af maling vil størstedelen af spildet af maling ske til vandfasen eller ende som affald (eksempelvis via afdækningsmateriale) (Poulsen *et al.*, 2002). Kun ved udendørs malearbejde vil der forekomme et minimalt spild til jorden på omkring 1% af forbruget af maling, hvis der ikke dækkes af under malearbejdet (Poulsen *et al.*, 2002). Scoren for akvatisk toksicitet er 0, 1, 2 eller 4 afhængig af LC_{50} værdien for fisk for de angivne stoffer. Scoren 0 angiver en LC_{50} -værdi på > 100 mg/l. Scoren 4 angiver en LC_{50} -værdi på under 1 mg/l.

5.1.3 Resultater af screeningen

I Tabel 5.2 er de fra kortlægningen fundne APEO-baserede tensider og dets alternativer listet. På grund af fortrolige oplysninger er produktnavne og handelsnavne ikke angivet - kun typen af tensider er angivet. Resultatet fra miljø- og sundhedsscreeningen er angivet for alternativerne i tabellen nedenfor. Hvis human eller økotox scoren kan angives ud fra de fundne oplysninger, er dette angivet ved en værdi.

Økotoksicitetsscoren er angivet som $A * E$, dvs. den akvatiske score (A) multipliceret med scoren for eksponering (E). I mange tilfælde har det ikke været muligt at give alternativerne en score efter screeningsmetoden, da der har været mangel på data. Dette er angivet ved et spørgsmålstegn "?". Ifølge UMIP's screeningsmetode skal der tildeles scoren 8 i alt, hvis der ikke findes human eller økotoksicitet data for stoffet. Dette er begrundet i et forsigtighedsprincip. Det er et valg i denne miljø- og sundhedsscreening ikke at angive en score for situationer, hvor der ikke er tilstrækkelige data. Grunden til dette er, at screeningen i dette projekt bruges til at udelukke alternativer af miljø- eller sundhedsmæssige årsager. Det er således kun relevant at foretage en vurdering, når der foreligger data.

For en række produkter har det ikke været muligt at foretage en vurdering efter UMIP's screeningsmetode pga. manglende informationer. Enten fordi det ikke har været muligt at finde nogle informationer om miljø og sundhed i de nævnte databaser, eller fordi der mangler informationer om tensiderne for at kunne søge de nødvendige informationer (eks. CAS-nummer eller tensidnavn). Det betyder således ikke, at disse produkter er "godkendte" i screeningen, men blot at en vurdering ikke er mulig på baggrund af de foreliggende informationer.

Tabel 5.2
Oversigt over typer af APEO og deres alternativer - resultater af miljø- og sundhedsscreening.

Alkylphenoethoxylat	Alternativer	Screening	
		Human toksicitet	Økotoksicitet (A * E)
APEO	Ethoxileret forgrenet fedtalkohol (C ₁₂₋₁₅) mættet	1	4 * 1
	Ethoxileret lineær fedtalkohol (C ₉₋₁₁) mættet	1	1 * 1
Nonylphenol ethoxylat	Styrene/maleic anhydride polymer	?	? * ?
	<i>Tensid ?</i>		
	Sekundær ethoxilyeret alkohol (C ₁₂₋₁₄)	1	-
	Ethoxileret acetylenic alkohol	-	-
Nonylphenol hydroxy polyoxyethylen	Ethoxileret fedtsyrealkohol	1	-
	Ethoxileret fedtsyrealkohol - C ₁₆₋₁₈	1	2 * -
	Ethoxileret fedtsyre - C ₁₂₋₁₄	1	4 * -
Alkylphenol polyglycoether	Ethoxileret lineær fedtalkohol	1	1 * 1
Octylphenoxy polyethoxy ethylphosphat Octylphenoxy polyethoxy ethanol	Natrium lauryl sulfat (alkyl ester sulfat C ₁₀₋₁₆)	1	2 * -
	Polyoxyethylen tridecyl etherphosphat	-	-
	Tridecylpoly (ethyleneoxy) ethanol	-	-
Alkyl aryl polyglycoether	Alkylether sulfat Natrium-salt (C ₁₀₋₁₆ 7EO)	1	0 * 1
	Alkylether sulfat Natrium-salt	0	0 * 1
	Ethoxileret lineær fedtalkohol	1	1 * 1
Octyl phenol ethoxylat	<i>Tensid ?</i>		
Alkyl aryl polyether Octylphenoxy polyethoxy ethanol	Sekundær alkohol ethoxylat	1	-
	Sekundære alkoholer C ₁₂₋₁₄	-	-
Polyoxy ethandiyl nonylphenol	Ethoxileret umættet fedtsyre monoethanolamid	?	? * ?
	Ethoxileret fedtalkohol C ₁₂₋₁₄ (9.5 mol EO)	?	? * ?
	Alkydharpiks i naturlige fedtsyrer	?	? * ?
Alkylphenol alkoxylat	Fedtsyrederivater	?	? * ?

'-' = har ikke fundet nogle oplysninger i databaserne, der kan anvendes i screeningsvurderingen.

'?' = mangler informationer om stofferne for at kunne søge oplysninger om deres miljø- og sundhedsegenskaber (eks. manglende tensidtype eller CAS-nr.).

'Tensid ?' = her har det ikke været muligt at få oplyst, hvilken type tensid, der er i det APEO-frie alternativ.

Farverne lys grå, grå og mørk grå illustrerer resultatet af den miljø- og sundhedsmæssige screening. lys grå er de laveste scorer i screeningen og mørk grå de højeste. Scoren for økotoksicitet er angivet som akvatisk toksicitet * eksponering (mulighed for bioakkumulering, bionedbrydelighed).

På trods af de manglende informationer er det alligevel muligt at udelukke enkelte alternativer primært på grund af deres miljømæssige egenskaber. Det drejer sig om alternativer med følgende tensider:

- **Ethoxileret fedtsyre (C₁₂₋₁₄)**, der er meget giftig for organismer, som lever i vand. Der er ikke umiddelbart fundet nogle oplysninger om bioakkumulerbarhed eller bionedbrydelighed.
- **Ethoxileret forgrenet fedtalkohol (C₁₃₋₁₅) mættet**, der er meget giftig for organismer, som lever i vand. Stoffet har ikke potentiale for bioakkumulering og er bionedbrydeligt.

Enkelte produkter kan på grund af manglende oplysninger ikke helt udelukkes på baggrund af screeningen. Det drejer sig om de følgende tensider, der begge

er giftige for organismer, som lever i vand. Der er ikke umiddelbart fundet oplysninger til brug for screeningen, der indikerer, om tensiderne er potentielt bioakkumulerbare eller bionedbrydelige, hvilke er væsentlige parametre i forhold til den endelige miljøvurdering. I en detaljeret miljø- og sundhedsvurdering vil det derfor være relevant at medtage disse tensider:

- Natriumlaurylsulfat (C_{10-16})
- Ethoxileret fedtsyrealkohol (C_{16-18})

Enkelte produkter opnår de lavest mulige scorere i screeningen og bør derfor afprøves som alternativer og indgå i den detaljerede miljøvurdering. Det drejer sig om alternativer indeholdende:

- Alkylethersulfat, natriumsalt

5.2 Udvalgelse af alternativer til en mere detaljeret miljø- og sundhedsvurdering

I projektet foretages en mere detaljeret miljø- og sundhedsvurdering af i alt tre alternative tensider for at kunne vurdere den miljø- og sundhedsmæssige 'gevinst' af en substitution af APEO. Alternativerne er udvalgt til den mere detaljerede vurdering på baggrund af:

1. Resultaterne fra den indledende miljøscreening
2. Oplysninger fra afprøvninger af formuleringer hos Beck & Jørgensen A/S
 - alternativer, der ud fra de indledende forsøg formentlig vil komme til at fungere bedst
 - alternativer, der allerede er taget i brug og derved fungerer
3. Typen af alternativer
4. Mængden af APEO, der totalt bliver undgået ved en substitution

Det er oplagt at udelukke de alternativer, der har fået den højeste score i den indledende screening af de miljø- og sundhedsmæssige egenskaber. Disse alternativer gennemgår derfor ikke en mere detaljeret miljøvurdering.

Beck & Jørgensen har i forbindelse med projektet udført en del test for at finde formuleringer af malingprodukter baseret på alternative tensider. På baggrund af disse test har Beck & Jørgensen kunnet udtale sig om mulighederne for hvilke substitutioner, der også rent praktisk vil kunne lade sig gøre. Da Beck & Jørgensen på grund af andre årsager allerede tidligt i projektforsøget blev tvunget til at udskifte nogle APEO-holdige råvarer i forskellige malingprodukter, er der allerede eksempler på vellykkede substitutioner, hvorfor alternativerne her er oplagte at udvælge til en mere detaljeret miljøvurdering.

Beck & Jørgensen har afprøvet seks alternativer og godkendt disse til brug i deres malinger. Det vil derfor være oplagt at udvælge disse seks alternativer til en detaljeret miljøvurdering. Problemet er imidlertid, at det ikke har været muligt at få detaljerede informationer om tensiderne i alle disse alternativer. For to af produkterne har det ikke været muligt at få oplyst hvilke tensider, alternativerne indeholder.

Nogle af de afprøvede alternativer indeholder samme type tensid. Der er derfor også udvalgt andre typer af alternative tensider for, at miljø- og

sundhedsvurderingen dækker over flere forskellige stofgrupper. Herved fås et mere nuanceret billede.

Endelig er de alternativer, der giver anledning til substitution af den største mængde APEO, også taget i betragtning ved udvælgelse af alternativer til en mere detaljeret miljøvurdering.

På baggrund af den indledende miljøscreening og oplysninger om vellykkede substitutioner hos Beck & Jørgensen A/S er følgende alternativer udvalgt til en mere detaljeret miljøvurdering for at foretage en endelig vurdering af den miljømæssige fordel ved substitutionen.

- Natriumlaurylsulfat
- Alkylethersulfat, natriumsalt
- Ethoxyleret lineær fedtsyrealkohol (alkoholethoxylater)

5.3 Miljø- og sundhedsvurdering af de afprøvede alternativer

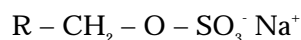
Miljø- og sundhedsvurderingen af de afprøvede alternativer er foretaget på baggrund af en general søgning i litteratur på området. Bl.a. er der foretaget søgninger på Internettet i Toxline og i diverse tox databaser såsom HSDB, ECOTOX m.m.

5.3.1 Alkylsulfater

Alkylsulfater er anioniske tensider, der består af en hydrofobisk ("vandskyende") alkylkæde og en hydrofil ("vandelskende") sulfatdel. Den hydrofobiske alkylkæde består oftest af mellem 12 og 18 carbonatomer. For natriumlaurylsulfat består alkylkæden af i alt 12 carbonatomer. Alkylsulfater kan både være lineære/primære og forgrenede/sekundære, men oftest er det lineære/primære alkylsulfater, der anvendes i forbrugerprodukter (Madsen *et al.*, 2001; Vollebregt & Westra, 1998).

Alkylsulfater anvendes i en lang række produkter, men oftest i kombination med andre tensider. Forbruget af alkylsulfater er vurderet at udgøre ca. 12% af det totale forbrug af anioniske tensider til husholdningsdetergenter i 1998 og ca. 6% af det samlede forbrug af husholdningsdetergenter (Madsen *et al.*, 2001).

Alkylsulfater:



For natriumlaurylsulfat er $R = C_{11}H_{23}$

I det følgende beskrives de generelle miljø- og sundhedsaspekter ved alkylsulfater. Natriumlaurylsulfat vil dog blive omtalt særskilt, da denne er udvalgt på baggrund af den indledende miljø- og sundhedsscreening.

5.3.1.1 Miljøvurdering af alkylsulfater

Biologisk nedbrydning af alkylsulfat sker ved spaltning af sulfat-esterbindingen, der resulterer i sulfat og fedtalkohol. Fedtalkohlen oxideres til

fedtsyre, som til sidst bliver fuldstændigt mineraliseret. Sekundære alkylsulfater bliver tilsvarende nedbrudt fuldstændigt, om end nedbrydningsvejen er en lidt anden (Madsen *et al.*, 2001).

Alkylsulfater kan generelt klassificeres som let nedbrydelige under både iltrige (aerobe) og iltfattige (anaerobe) forhold (Vollebregt & Westra, 1998; Jensen & Folker-Hansen, 1995). Lineære primære alkylsulfater karakteriseres ved at have en ekstrem hurtig primær nedbrydelighed, dvs. overfladeaktiviteten af stoffet ødelægges i løbet af et par dage. Sekundære alkylsulfater har en langsommere primær bionedbrydelighed, men karakteriseres stadig som let primær nedbrydelige. Herefter undergår nedbrydningsprodukterne hurtigt en fuldstændig mineralisering. Alkylsulfater fjernes ligeledes effektivt i spildevandsrensingsanlæg, ligesom de nedbrydes forholdsvist hurtigt i jord (Damborg & Thygesen, 1991; Madsen *et al.*, 2001; Jensen & Folker-Hansen, 1995).

Længden af alkylkæden ser ikke umiddelbart ud til at have nogen effekt på bionedbrydeligheden. Derimod vil en multiforgrening af alkylkæden reducere hastigheden af den primære nedbrydelighed væsentligt. Enkelte forgreninger af alkylkæden vil ikke have den store indflydelse på bionedbrydeligheden. Alkylkæden skal indeholde et til flere kvartenære carbonatomer, før bionedbrydeligheden reduceres væsentligt. Alkylsulfater er også let nedbrydelige under anaerobe forhold. Både lineær og let forgrenede alkylsulfater nedbrydes forholdsvist let under anaerobe forhold, hvorimod en multiforgrening af alkylkæden har en stor indflydelse på bionedbrydeligheden under aerobe forhold (Vollebregt & Westra, 1998; Madsen *et al.*, 2001).

Natriumlaurylsulfat er som en del af alkylsulfatgruppen let nedbrydelig. Forsøg viser, at 60% af natriumlaurylsulfat er mineraliseret efter 10 dage, og at 85% af det teoretiske BOD-niveau nås efter to uger (HSDB, 2002).

Alkylsulfater anses generelt ikke for at være bioakkumulerbare i akvatiske organismer (anses for at have et lavt potentiale for bioakkumulerbarhed). Madsen *et al.* (2001) refererer til i alt fire forskellige målinger af biokoncentrationsfaktoren (BCF) for forskellige alkylsulfater. Alle de målte biokoncentrationsfaktorer ligger under 100; alle ligger mellem 2,1 og 73 (Madsen *et al.*, 2001; Vollebregt & Westra, 1998). Jensen & Folker-Hansen (1995) refererer ligeledes til små BCF-værdier på mellem 2 og 7 for alkylsulfater. Natriumlaurylsulfat har en biokoncentrationsfaktor på 71, og en $\log K_{ow}$ -værdi på 1,60 og anses således heller ikke for at være bioakkumulerbar (HSDB, 2002; NTP, 2002). Noget tyder på, at biokoncentrationsfaktoren stiger med kædelængden (Jensen & Folker-Hansen, 1995).

På baggrund af toxicitetsdata skal alkylsulfater generelt klassificeres som giftige eller meget giftige for vandige organismer. Natriumlaurylsulfat skal ifølge LC_{50} -værdier fundet i ECOTOX databasen klassificeres som giftig til meget giftig for vandige organismer (se nedenfor), og flere kilder indikerer, at toksiciteten øges med øget kædelængde af alkyliden (så længe tensidet forbliver opløseligt) (Madsen *et al.*, 2001; BUA, 1996; ECOTOX, 2002). Til gengæld falder toksiciteten af de anioniske tensider, jo mere forgrenede tensiderne er (Jensen & Folker-Hansen, 1995). Tendensen med øget toksicitet for øget kædelængde af alkyliden gælder for dafnier og for nogle fiskearter (Madsen *et al.*, 2001; BUA, 1996; ECOTOX, 2002). Tendensen bliver understøttet af et projekt fra de amerikanske miljømyndigheder (US EPA),

der på baggrund af kemiske strukturers aktivitet (SAR – Structure-Activity Relationships) har beregnet toksiciteten over for vandlevende organismer for anioniske tensider. Af disse beregninger fremgår det tydeligt, at toksiciteten overfor vandlevende organismer stiger ved stigende kædelængde for både fisk og dafnier. Der er tale om en faktor 10-20 øget toksicitet med en fordobling af kædelængden (fra C_{10} til C_{18}). Dog ses der for både fisk og dafnier en stagnation (for dafnier) eller et fald (for fisk) i toksiciteten (mindre giftig) fra C_{16} til C_{18} . Det skal tilføjes, at undersøgelsen er meget generel, da den dækker over alle anioniske tensider (US EPA, 1996).

For natriumlaurylsulfat er der fundet følgende LC_{50} -værdier (ECOTOX, 2002):

- For fathead minnow (*Pimephales promales*) ligger LC_{50} -værdierne for 96 timer på mellem 5,8 og 22,8 mg/l.
- For ørred (rainbow trout, donaldson trout, *Oncorhynchus mykiss*) ligger LC_{50} -værdierne for 96 timer på mellem 4,3 og 8,6 mg/l.
- For havkat (indian catfish, *Mystus vittatus vittatus*) ligger LC_{50} -værdierne for 96 timer på mellem 1,4 og 1,5 mg/l.
- For karpe (carp, hawk fish, *Cirrhinus mrigala*) ligger LC_{50} -værdierne for 96 timer på mellem 0,6 og 1,4 mg/l.

Det vil sige, at alkylsulfaterne alle er giftige til meget giftige over for vandlevende organismer, men alle er let nedbrydelige og kan nedbrydes fuldstændigt og anses generelt ikke for at være bioakkumulerende. Det forventes således primært at være omkring selve udledningen, at alkylsulfater vil udgøre et miljømæssigt problem.

5.3.1.2 Sundhedsvurdering af alkylsulfater

Eksponering for alkylsulfater sker først og fremmest ved hudkontakt, når produkter indeholdende alkylsulfater anvendes. Eksponering ved indånding er ikke så sandsynlig på grund af alkylsulfaters generelt lave flygtighed. Den vigtigste arbejdsmiljømæssige udsættelse for alkylsulfater er således gennem hudkontakt.

Alkylsulfater absorberes forholdsvis nemt via mavesækken efter oral indtagelse, hvorimod absorption gennem intakt hud er forholdsvis lav (BUA, 1996; Madsen *et al.*, 2001). Alkylsulfater udskilles forholdsvis hurtigt efter optagelse, hovedsageligt via urinen, men også via fæces. Forsøg med rotter viser, at 70-90% var udskillet via urinen efter 48 timer (Madsen *et al.*, 2001).

Alkylsulfaters akutte toksicitet i dyr anses for at være lav til moderat ved både hudkontakt og ved oral indtagelse (Madsen *et al.*, 2001; HSDB, 2002). Madsen *et al.*, 2001 angiver LD_{50} -værdier for alkylsulfater af varierende kædelængde ($C_6 - C_{18}$) til at være mellem 2.200 og 2.800 mg/kg for mus (ved oral indtagelse).

LD_{50} -værdien for rotter (ved oral indtagelse) er for natriumlaurylsulfat angivet til at være 1.288 mg/kg (NTP, 2002; HSDB, 2002) eller mellem 1.000 og 2.700 mg/kg (Madsen *et al.*, 2001). I HSDB angiver en kilde, at den sandsynlige dødelige dosis for natriumlaurylsulfat ligger på 0,5-5 g/kg for mennesker, dvs. mellem 35 og 350 g for et menneske på 70 kg (HSDB, 2002).

Alkylsulfater skal på baggrund af disse LD₅₀-værdier klassificeres som sundhedsskadelige (Xn) på baggrund af den akutte giftighed. Natriumlaurylsulfat skal ligeledes klassificeres som sundhedsskadelig (Xn).

Alkylsulfater er generelt irriterende til meget irriterende for hud og slimhinder (BUA, 1996), og alkylsulfater anses af mange for at være de mest hudirriterende tensider af alle anioniske tensider. Flere undersøgelser viser, at natriumlaurylsulfat er den mest hudirriterende af alkylsulfaterne (Madsen *et al.*, 2001).

Natrium lauryl sulfat har udvist alvorlige øjenirriterende effekter og forårsaget alvorlig øjenbetændelse i forsøg med kaniner. Dog bliver kaninernes øjne tilsyneladende mere irriterede end menneskers (HSDB, 2002). Natriumlaurylsulfat kan desuden give allergiske overfølsomhedsreaktioner (HSDB, 2002)

Alkylsulfater klassificeres ifølge CESIO (Comité European des Agents de Surface et leurs Intermediaires Organiques) som irriterende (Xi) med risikosætningerne "Irriterer huden" (R38) og "Risiko for alvorlig øjenskade" (R41). En undtagelse er dog laurylsulfat, der klassificeres som sundhedsskadelig (Xn) med risikosætningerne "Farlig ved indtagelse" (R22), "Irriterer huden" (R38) og "Risiko for alvorlig øjenskade" (R41) (Madsen *et al.*, 2001).

Der er foretaget få studier af alkylsulfaters kroniske effekter, men de få resultater tyder på, at laurylsulfat ikke udviser mutagene eller reprotoksiske effekter. Der er mangel på langsigtede dyreforsøg til en vurdering af alkylsulfaters kræftfremkaldende egenskaber, men få dyreforsøg tyder på, at alkylsulfater ikke giver øget risiko for kræft efter oral indtagelse (Madsen *et al.*, 2001).

5.3.1.3 Sammenfatning

Alkylsulfater er generelt letnedbrydelige med hurtig primær nedbrydning. Forgrenede alkylsulfater nedbrydes lidt langsommere end lineære. Alkylsulfater er generelt ikke bioakkumulerbare. Alkylsulfater er giftige til meget giftige overfor vandlevende organismer med stigende giftighed med stigende kædelængde og faldende giftighed med stigende forgrening. Alkylsulfat optages og udskilles hurtigt i mammale organismer. De udviser lav til moderat giftighed ved hudkontakt eller oral optagelse. Alkylsulfater skal klassificeres som sundhedsskadelige og irriterende. Der er ikke noget, der tyder på kroniske effekter.

5.3.2 Alkylethersulfat

Alkylethersulfater (også kaldet alkylethoxysulfater) er anioniske tensider, der består af en hydrofobisk ("vandskyende") alkylkæde og en hydrofil ("vandelskende") ethoxysulfat-del. Den hydrofobiske alkylkæde består oftest af mellem 11 og 15 carbonatomer, men længere kæder ses. Alkylethersulfat består oftest af mellem 1 til 4 ethoxygrupper, men også her forekommer der længere ethoxykæder (Madsen *et al.*, 2001; Vollebregt & Westra 1998).

Forbruget af alkylethersulfater er vurderet at udgøre ca. 20% af det totale forbrug af anioniske tensider til husholdningsdetergenter i 1998, og ca. 11% af det samlede forbrug af husholdningsdetergenter. Forbruget af alkylethersulfater vurderes at være stigende. Alkylethersulfater anvendes ofte sammen med andre anioniske tensider (Madsen *et al.*, 2001).

Alkylethersulfat fremstilles ved en ethoxylering af alkylsulfat. Ethoxyleringen er ikke altid komplet, hvorfor alkylethersulfat ofte kan indeholde store mængder (20-50% af alkylsulfat (Vollebregt & Westra, 1998). I det følgende beskrives udelukkende alkylethersulfater. Alkylsulfater er beskrevet nærmere i forrige afsnit.

Alkylethersulfat:



$$(R = C_{11-15}, n = 1-4)$$

I det følgende beskrives de generelle miljø- og sundhedsaspekter ved alkylethersulfater, da denne gruppe er udvalgt på baggrund af den indledende miljø- og sundhedsscreening.

5.3.2.1 Miljøvurdering af alkylethersulfat

Biologisk nedbrydning af alkylethersulfat sker (under iltrige forhold) ved en spaltning af en af æter-bindingerne, således at der dannes en fedtalkohol eller en alkoholethoxylat samt ethylenglycolsulfat af varierende længde. Alkoholen nedbrydes ved oxidation, og ethylenglycolsulfat nedbrydes i trin ved oxidation og spaltning til ethylenheder (Madsen *et al.*, 2001).

Alkylethersulfater er let nedbrydelige og nedbrydes fuldstændigt under iltrige forhold (Scott & Jones, 2000). I overfladevand er halveringstiden for alkylethersulfater beregnet til 6,3 dage (Vollebregt & Westra, 1998), og forsøg viser, at alkylethersulfat nedbrydes 90-100% i løbet af 1 til 5 dage (Madsen *et al.*, 2001).

Længden af alkylkæden og antallet af etoxylat-enheder har tilsyneladende ingen effekt på hastigheden af den aerobe nedbrydning. Derimod ses en klar nedgang i bionedbrydeligheden for specielt multiforgrenede alkylethersulfater. Forsøg viser, at bionedbrydeligheden falder fra 97% til 50% (målt på tre dage) for en ikke-forgrenet alkylethersulfat sammenlignet med en forgrenet alkylethersulfat (indeholdende et kvartenært C-atom) (Madsen *et al.*, 2001).

Meget få data angående alkylethersulfaters nedbrydelighed under anaerobe forhold er publiceret. Nogle undersøgelser viser, at alkylethersulfater har en høj primær nedbrydelighed, hvilket tyder på, at visse alkylethersulfater også er let nedbrydelige under anaerobe forhold (Scott & Jones, 2000). Andre undersøgelser viser, at alkylethersulfat også kan nedbrydes anaerobe forhold, men ikke lige så hurtigt som under aerobe forhold. Alkylethersulfat nedbrydes langsommere under anaerobe forhold end alkylsulfater og alkoholethoxylater under tilsvarende iltfattige (anaerobe) forhold (Vollebregt & Westra, 1998).

Alkylethersulfater anses generelt ikke for at være bioakkumulerbare i akvatiske organismer. Der rapporteres om få forsøg i litteraturen, hvor biokoncentrationsfaktoren (BCF) ligger under 50 (Madsen *et al.*, 2001).

På baggrund af toxicitetsdata skal alkylsulfater generelt klassificeres som giftige eller meget giftige for vandige organismer. Madsen *et al.* (2001) refererer til flere undersøgelser af LC₅₀-værdien for fisk for forskellige alkylethersulfater. LC₅₀-værdierne ligger mellem 0,39 og 450 mg/l, men langt

de fleste værdier ligger mellem 0,39 og 20 mg/l. Resultaterne fra undersøgelserne indikerer, at toksiciteten af alkylethersulfater over for fisk stiger med en forøgelse af længden af alkylkæden op til 16 carbonatomer (Madsen *et al.*, 2001; Vollebregt & Westra, 1998).

Tilsvarende tendens ses af beregninger af kemiske strukturers aktivitet (SAR – Structure Activity Relationships) beregnet af de amerikanske miljømyndigheder (US EPA). Ifølge disse SAR beregninger har anioniske tensider en generel tendens til øget toksicitet over for vandlevende organismer for øget kædelængde. Af disse SAR-beregninger fremgår det tydeligt, at toksiciteten over for vandlevende organismer stiger ved stigende kædelængde for både fisk og dafnier. Der er tale om en faktor 10-20 øget toksicitet med en fordobling af kædelængden (fra C₁₀ til C₁₈). Dog ses der for både fisk og dafnier en stagnation (for dafnier) eller et fald (for fisk) i toksiciteten (mindre giftig) fra C₁₆ til C₁₈. Undersøgelsen er selvfølgelig meget generel, da den dækker over alle anioniske tensider (US EPA, 1996).

Det vil sige, at alkylethersulfaterne alle er giftige til meget giftige over for vandlevende organismer, men alle er let nedbrydelige under aerobe forhold og kan nedbrydes fuldstændigt. Desuden anses alkylethersulfaterne ikke for at være bioakkumulerbare. Det forventes således primært at være omkring selve udledningen, at alkylethersulfaterne vil udgøre et miljømæssigt problem. For multiforgrenede alkylethersulfater foregår nedbrydningen væsentligt langsommere og kan derfor udgøre et miljømæssigt problem.

5.3.2.2 Sundhedsvurdering af alkylethersulfat

Eksponering for alkylethersulfater sker primært ved hudkontakt, når produkter indeholdende alkylethersulfater anvendes. Eksponering ved indånding er ikke sandsynlig pga. alkylethersulfaternes generelt lave flygtighed. Den vigtigste arbejdsmiljømæssige udsættelse for alkylethersulfater er således gennem hudkontakt.

Alkylethersulfater absorberes forholdsvist nemt i tarmen efter oral indtagelse, men alkylethersulfater er til gengæld generelt ikke særlig giftige overfor forsøgsdyr. LD₅₀-værdien for rotter for oral indtagelse ligger mellem 1.000 og 5.000 mg/kg, hvilket indikerer en lav akut toksicitet af alkylethersulfaterne (Madsen *et al.*, 2001).

På baggrund af denne LD₅₀-værdi skal alkylethersulfater klassificeres som sundhedsskadelig eller slet ikke klassificeres mht. dets giftighed. Alkylethersulfater klassificeres ifølge CESIO (Comité European des Agents de Surface et leurs Intermediaires Organiques) som irriterende (Xi) med risikosætningerne "Irriterer huden" (R38) og "Irriterer øjnene" (R36) (Madsen *et al.*, 2001).

Alkylethersulfater optages normalt ikke i store mængder via huden. Forsøg viser, at det kun er forholdsvist små mængder alkylethersulfat, der absorberes gennem huden. Alkylethersulfater er til gengæld ufortyndet stærkt irriterende for hud og øjne. I opløsninger med lave koncentrationer (1% opløsning) udviser alkylethersulfater kun milde irritationer for huden. Alkylethersulfater anses generelt for at være de mindst hudirriterende anioniske tensider og er således mindre hudirriterende end alkylsulfaterne.

Flere undersøgelser viser, at irritationsgraden af alkylethersulfater generelt falder med en stigning i antallet af ethoxylatenheder. Bl.a. ses der en tydelig

forskel i hudirritation mellem alkylethersulfater med to ethoxylatenheder og tre ethoxylatenheder (Madsen *et al.*, 2001; Pemberton & Rhodes, 1988; Blake-Haskins *et al.*, 1986). En undersøgelse viser, at alkylethersulfater med 6 ethoxylatenheder udviser den laveste hudirritation. Herefter vil en øgning af antallet af ethoxylatenheder ikke sænke hudirritationen yderligere. Samme undersøgelse viser, at kædelængden også har indflydelse på hudirritationen. Alkylethersulfater med en kædelængde på 12 carbonatomer udviser den største hudirritation. Bliver kædelængden både mindre eller større, sker der et fald i hudirritationen. (Blake-Haskins *et al.*, 1986).

Der er ingen forsøg, der tyder på en forøget kræftisiko efter oral indtagelse af eller hudkontakt med alkylethersulfater. Ligeledes er der ikke noget, der tyder på, at alkylethersulfater skulle have effekter på reproduktionen eller give misdannelser på fostre (teratogene effekter) (Madsen *et al.*, 2001).

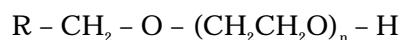
5.3.2.3 Sammenfatning

Alkylethersulfater er letnedbrydelige under iltrige forhold. Længden af alkylkæden har ringe indflydelse på nedbrydningshastigheden, mens forgrenede alkylter reducerer nedbrydningshastigheden. Der er fundet forskellige oplysninger om nedbrydning under iltfattige forhold, men de peger på at nedbrydningshastigheden er langsommere end under iltrige forhold. Visse alkylethersulfater kan derfor anses som ikke anaerobt nedbrydelige. Alkylethersulfater anses ikke for at være bioakkumulerende. Alkylethersulfater er fundet giftige til meget giftige over for vandlevende organismer både på grundlag af laboratorietests og SAR beregninger. Alkylethersulfater optages i ringe grad gennem huden men hurtigt gennem tarmvæggen efter oral indtagelse. De har generelt lav giftighed ved oral optagelse, men de kan derimod give anledning til hud- og øjenirritation. Der er ikke noget, der tyder på kroniske effekter. Det kan ikke udelukkes, at enkelte alkylethersulfater skal selvklassificeres, men det må afgøres i hvert enkelte tilfælde.

5.3.3 Alkoholethoxylater

Alkoholethoxylater er nonioniske tensider, der består af en alkylkæde - en fedtalkohol - og et antal ethoxylatenheder (ethylenoxid/ EO-enheder) via en æterbinding. Alkoholethoxylater anvendes som tensider i en lang række produkter og er rent volumenmæssigt den mest vigtige gruppe af nonioniske tensider (Mezzanotte *et al.*, 2002). Madsen *et al.* (2001) vurderer forbruget af alkoholethoxylater til at udgøre ca. 90% af det totale forbrug af nonioniske tensider til husholdningsdetergenter i 1998, og ca. en tredjedel af det samlede forbrug af husholdningsdetergenter.

Alkoholethoxylater:



$$(R = C_8 - C_{18}, n = 1-20)$$

I det følgende beskrives de generelle miljø- og sundhedsaspekter ved alkoholethoxylater. Fokus vil dog primært være på de lineære alkoholethoxylater, da disse er udvalgt på baggrund af den indledende miljø- og sundhedsscreening.

5.3.3.1 Miljøvurdering af alkoholethoxylater

Nedbrydning af alkoholethoxylater sker først ved en deling ved ætergruppen til en fedtalkohol og til polyethylenglycol (ethoxyleringsdelen), og herefter sker en fuldstændig nedbrydning (mineralisering). Alkoholethoxylater kan generelt klassificeres som let nedbrydelige (SSNC, 2000; Scott & Jones, 2000; Mezzanotte *et al.*, 2002) og selv under anaerobe forhold kan alkoholethoxylater generelt karakteriseres som fuldt nedbrydelige. Under anaerobe forhold findes der dog primært bionedbrydelighedsforsøg med lineære alkoholethoxylater (Vollebregt & Westra, 1998). En undersøgelse af lineære alkoholethoxylaters nedbrydelighed under anaerobe forhold viser, at der er stor forskel på bionedbrydeligheden af forskellige lineære alkoholethoxylater pga. deres forskellige vandopløselighed og evne til at adsorbere til slam. For alkoholethoxylater med et højt antal ethoxylatenheder (her 7 EO) sker fjernelse af alkoholethoxylaten ved bionedbrydelighed, hvorimod alkoholethoxylater med et lavt antal ethoxylatenheder (her 2 EO) bliver fjernet pga. adsorption til slam (Mezzanotte *et al.*, 2002).

Nedbrydeligheden afhænger dog af længden af alkylkæden, forgreningsgraden af alkylkæden, samt antallet af ethoxylatenheder (EO). Madsen *et al.* (2001), der samler op på flere undersøgelser, beskriver, at nedbrydeligheden af alkoholethoxylater er relativt upåvirket af længden af alkylkæden. Der ses kun små forskelle i tiden, der skal bruges til en fuldstændig nedbrydning af alkoholethoxylater med forskellig længde af alkylkæden. Ligeledes er nedbrydeligheden af alkoholethoxylater generelt relativt upåvirket af antallet af ethoxylatenheder. For alkoholethoxylater indeholdende mere end 20 ethoxylatenheder ses der dog en nedsat bionedbrydelighedshastighed. Derimod er nedbrydeligheden af alkoholethoxylater påvirket væsentligt af molekylstrukturen på alkylcarbonkæden (dvs. af forgreninger). Det generelle billede er, at bionedbrydeligheden falder betydeligt, når alkylkæden bliver mere forgrenet. Forsøg viser, at alkoholethoxylater med ca. 50% forgreninger ikke kan klassificeres som let nedbrydelige. Generelt for alkoholethoxylater med forgreninger på alkylkæden gælder, at alkoholethoxylater med kvartenære carbonatomer ikke er let nedbrydelige (Madsen *et al.*, 2001; Kaluza & Taeger, 1995).

Ifølge Müller *et al.* (1999) har de fleste alkoholethoxylater potentiale for bioakkumulering, men ikke alle er dog bioakkumulerbare. Data vedrørende bioakkumulering indikerer, at de mere hydrofobe alkoholethoxylater har et moderat potentiale for bioakkumulering. Dvs. jo længere alkylkæden er, og hvis der samtidigt er få ethoxylatenheder, desto mere bioakkumulerbar er alkoholethoxylaten. Eksempelvis er $C_{13}EO_4$ og $C_{16}EO_8$ moderat bioakkumulerbare, hvorimod $C_{13}EO_8$ ikke udviser potentiale for bioakkumulering (Madsen *et al.*, 2001).

På baggrund af toxicitetsdata skal alkoholethoxylater generelt klassificeres som meget giftige for vandlevende organismer. Der er dog stor forskel de forskellige alkoholethoxylater i mellem. Eksempelvis varierer LC_{50} -værdien for fisk (fathead minnow) for lineære alkoholethoxylater fra 0.4 mg/l til over 100 mg/l, hvilket svarer til en klassificering som meget giftig for vandige organismer til ingen klassificering (Madsen *et al.*, 2001; Kaluza & Taeger, 1995; Dorn *et al.*, 1997). En undersøgelse tyder på, at fisk (fathead minnow) er de mest følsomme organismer over for alkoholethoxylater. Samme undersøgelse tyder dog på, at alkoholethoxylater ikke har en permanent effekt over for fisk - dvs. når "forureningen" fjernes, så kan reproduktion fortsætte upåvirket (Dorn *et al.*, 1997).

For lineære alkoholethoxylater gælder, at toxiciteten øges med faldende ethoxyleringsenheder, og at toxiciteten øges med stigende kædelængde (Dorn *et al.*, 1997) - dog ser alkoholethoxylater med kædelængde C_{14-15} ud til at udvise den største toxicitet, dvs. at en øgning af kædelængden herefter ikke øger toxiciteten (Wong *et al.*, 1997). Alkoholethoxylater bliver generelt mindre toksiske, når forgreningsgraden øges (Müller *et al.*, 1999). Der findes færre toxicitetsdata for forgrenede alkoholethoxylater, men ifølge Madsen *et al.* (2001) er det således kun en enkelt af de undersøgte forgrenede alkoholethoxylater, der har en giftighed svarende til en klassificering som meget giftig for vandlevende organismer. Andre forgrenede alkoholethoxylater har en giftighed, der svarer til en klassificering som giftige eller skadelige for vandlevende organismer (Madsen *et al.*, 2001; Kaluza & Taeger, 1995).

Ifølge beregninger af kemiske strukturers aktivitet (SAR - Structure Activity Relationships) beregnet af den amerikanske miljøstyrelse har anioniske tensider en generel tendens til øget toksicitet over for vandlevende organismer for øget kædelængde. Af disse SAR-beregninger fremgår det tydeligt, at toksiciteten over for vandlevende organismer stiger ved stigende kædelængde for både fisk og dafnier. Der er tale om en faktor 10-20 øget toksicitet med en fordobling af kædelængden (fra C_{10} til C_{18}). Dog ses der for både fisk og dafnier en stagnation (for dafnier) eller et fald (for fisk) i toksiciteten (mindre giftig) fra C_{16} til C_{18} . Undersøgelsen er selvfølgelig meget generel, da den dækker over alle anioniske tensider. (US EPA, 1996).

Det vil sige, at de lineære alkoholethoxylater, som har den største toxicitet over for vandlevende organismer, nedbrydes let og fuldstændigt. Alkoholethoxylater med lange alkylkæder og få ethoxylatenheder vil have en moderat tendens til bioakkumulering, men på grund af den lette nedbrydelighed vurderes det ikke at udgøre et væsentligt problem. Det forventes således primært at være omkring selve udledningen, at lineære alkoholethoxylater vil udgøre et miljømæssigt problem.

For forgrenede alkoholethoxylater gælder, at selvom de er mindre toksiske, så klassificeres de stadig som giftige eller skadelige for vandlevende organismer. De stærkt forgrenede alkoholethoxylater har dog det problem, at de ikke er let nedbrydelige. Alkoholethoxylater med få ethoxylatenheder vil desuden have en moderat tendens til bioakkumulering, hvorfor de stærkt forgrenede alkoholethoxylater udgør det største miljøproblem af gruppen af alkoholethoxylater.

5.3.3.2 Sundhedsvurdering af alkoholethoxylater

Eksposering for alkoholethoxylater sker primært ved hudkontakt, når produkter indeholdende alkoholethoxylater anvendes. Eksposering kan formentlig også finde sted ved indånding f.eks. ved fremstilling og brug af produkter indeholdende alkoholethoxylater, men på grund af den lave flygtighed vil den vigtigste arbejdsmiljømæssige udsættelse for alkoholethoxylater være gennem hudkontakt.

Forsøg med forsøgsdyr viser, at alkoholethoxylater absorberes let gennem huden, men at alkoholethoxylater hurtigt udskilles af kroppen igen gennem urinen, fæces eller ved udånding. Forsøg med optagelse gennem menneskehud viser, at alkoholethoxylater optages langsomt, og at halvdelen af den optagne mængde alkoholethoxylater med det samme udskilles med

urinen. Mindre mængder udskilles med fæces eller ved udånding (Madsen *et al.*, 2001).

Den akutte giftighed af alkoholethoxylater er lav til moderat. Forsøg med rotter viser en LD₅₀-værdi på mellem 1-15 g/kg legemsvægt, hvilket svarer til en klassificering som sundhedsskadelig (mindre end 2 g/kg) eller ingen klassificering (Madsen *et al.*, 2001).

Alkoholethoxylater klassificeres ifølge CESIO (Comité European des Agents de Surface et leurs Intermediaires Organiques) som lokalirriterende eller sundhedsskadelige afhængig af antallet af ethoxylatenheder (Madsen *et al.*, 2001):

- Alkoholethoxylater med EO < 5 klassificeres som lokalirriterende (Xi) med R38 (Irriterer huden) og R41 (Risiko for alvorlig øjenskade)
- Alkoholethoxylater med EO mellem 5 og 15 klassificeres som sundhedsskadelig (Xn) med R22 (Farlig ved indtagelse) og R38/41 (Irriterer huden og risiko for alvorlig øjenskade)
- Alkoholethoxylater med EO mellem 15 og 20 klassificeres som sundhedsskadelig (Xn) med R22 (Farlig ved indtagelse) og R41 (Risiko for alvorlig øjenskade)
- Alkoholethoxylater med EO > 20 klassificeres ikke ifølge CESIO

Forsøg med enkelte alkoholethoxylater viser, at ufortyndede alkoholethoxylater kan være stærkt irriterende for både hud og øjne. Opløsninger med fortyndet alkoholethoxylater udviser en mildere irritation - en mild eller moderat irritation - på både hud og øjne. Enkelte forsøg har dog vist en begrænset eller ingen hudirritation på både mennesker og dyr (Madsen *et al.*, 2001). Generelt må det dog antages, at alkoholethoxylater har en irriterende effekt, dog med undtagelse af stærkt ethoxylerede alkoholethoxylater (> 20 EO).

Der er ingen data, der tyder på, at alkoholethoxylater er allergifremkaldende, mutagene eller reproduktionsskadelige. De begrænsede forsøg, der findes, viser ingen tegn på subkroniske eller kroniske effekter for alkoholethoxylater (Madsen *et al.*, 2001)

5.3.3.3 Sammenfatning

Alkoholethoxylater er generelt letnedbrydelige under iltrige forhold såvel som under iltfattige forhold. Under iltfattige forhold ses der primært nedbrydning af højt ethoxylerede forbindelser (f.eks. 7 EO), mens lavt ethoxylerede forbindelser (f.eks. 2 EO) fjernes ved adsorption til slam. Længden af lineære alkylder viser ikke større indflydelse på nedbrydningshastigheden, mens graden af forgreninger reducerer nedbrydningshastigheden. Visse alkoholethoxylater er bioakkumulerende, og potentialet afhænger af såvel ethoxyleringsgraden som længden af alkyliden. Jo længere alkylkæde og jo færre EO-enheder jo større potentiale for bioakkumulering. Fisk er fundet at være den mest følsomme vandlevende organisme, og alkoholethoxylater er generelt meget giftige over for fisk. For lineære alkoholethoxylater gælder, at giftigheden øges med faldende antal EO-enheder og med stigende kædelængde indtil C₁₄₋₁₅. Giftigheden falder tilsyneladende med stigende forgrening af alkyliden, men der er dog kun få undersøgelser af dette aspekt. De mest giftige lineære alkoholethoxylater er således letnedbrydelige, mens de mindre giftige forgrenede ethoxylater er ikke letnedbrydelige. Alkoholethoxylater optages og udskilles hurtigt. De udviser lav til moderat giftighed svarende til en

klassificering som sundhedsskadelig. Alkoholethoxylater udviser irriterende egenskaber og skal eventuelt klassificeres lokalirriterende til sundhedsskadelige. Der er ikke noget der tyder på kroniske effekter. Det kan ikke udelukkes, at enkelte alkoholethoxylater skal selvklassificeres som sundhedsskadelige, men det må afgøres i hvert enkelte tilfælde.

5.4 Miljø- og sundhedsvurdering af APEO

Alkylphenoethoxylater (APEO) er betegnelsen for en gruppe af overfladeaktive stoffer, der kan forbedre en lang række stoffers opløselighed i vand. Alkylphenoethoxylater anvendes som overfladeaktivt stof i en lang række anvendelser herunder vaske- og rengøringsmidler samt i maling. De vigtigste alkylphenoethoxylater er nonylphenoethoxylater, men også octylphenoethoxylater og dodecylphenoethoxylater forekommer (Jensen, 2001).

Alkylphenoethoxylater:



(R = C₈ - C₁₆, lineær eller forgrenet)
(n = 1-30, normalt 12-13)

Alkylphenoler og alkylphenoethoxylater er på Miljøstyrelsens "Liste over uønskede stoffer" (Miljøstyrelsen, 2000) og er prioriteret for en særlig indsats. Alkylphenoethoxylater er anvendelsesbegrænset i vaske- og rengøringsmidler via bekendtgørelsen om overfladeaktive stoffers biologiske nedbrydelighed (Bekendtgørelse 443, 1983), da kun overfladeaktive stoffer med en gennemsnitlig biologisk nedbrydelighed på mindst 90% er tilladt.

En sådan anvendelsesbegrænsning eksisterer ikke for malingprodukter, men en risikoreduktionsstrategi for nonylphenoethoxylater er udarbejdet i EU, og EU Kommissionen er på vej med regulering af forbruget af nonylphenol og nonylphenoethoxylater inden for en række anvendelsesområder. Malingprodukter er dog ikke p.t. på listen over regulerede anvendelsesområder (EU Kommissionen, 2002). En lang række alkylphenoler og derivater har indgået i en undersøgelse for hormonforstyrrende effekter, og nonylphenol er blandt 66 stoffer, hvor der blev fundet "evidens for hormonforstyrrende effekter i levende organismer" (BHK & TNO, 2000).

Desuden arbejdes der med tiltag i OSPAR for reduktion af udledning og tab af nonylphenoethoxylater med henblik på at reducere deres tilstedeværelse i de marine områder til koncentrationer nær nul inden år 2020. I Norge er der forbud mod at producere, importere, eksportere, omsætte og bruge nonylphenol og octylphenol og deres ethoxylater samt stofblandinger med indhold af disse stoffer. Forbudet gælder dog ikke til brug i maling- og lakprodukter (Miljøverndepartementet, 2001).

I det følgende beskrives kort de miljø- og sundhedsmæssige egenskaber ved alkylphenoethoxylater. Miljø- og sundhedsvurderingen dækker primært over nonylphenol og de tilsvarende ethoxylater, da disse er de mest undersøgte stoffer - selvom informationerne også her kan være mangelfulde.

5.4.1 Miljøvurdering af APEO

Ved spildevandsrensning og i miljøet i øvrigt nedbrydes alkylphenoethoxylater biologisk til flere forskellige metabolitter, bl.a. til nonylphenol¹ (NP), octylphenol (OP), alkylphenoethoxylater med et varierende antal af ethylenoxidenheder (EO-enheder), alkylphenol mono- og di-carboxylater og andre mulige metabolitter. De mest almindelige nedbrydningsprodukter er nonylphenoler, kortkædede nonylphenoethoxylater (NPEO) og kortkædede nonylphenoxy-carboxylsyre (Environment Agency, 200x; Jacobsen & Madsen, 1998; Miljøstyrelsen, 2000).

Ved spildevandsbehandling sker der normalt en effektiv nedbrydning af de oprindelige nonylphenoethoxylater, men dog kun en delvis nedbrydning til de beskrevne metabolitter. Problemet med alkylphenoethoxylater set ud fra et miljøsynspunkt er således, at de ved denne biologiske nedbrydning kan føre til dannelsen af de langt mere giftige alkylphenoler - eksempelvis nonylphenol og octylphenol, der er (meget) giftige over for vandlevende organismer og desuden er *ikke* let nedbrydelige. Nedbrydningsproduktet nonylphenol er ca. 10 gange mere giftigt end det nedbrudte alkylphenoethoxylat (Scott & Jones, 2000; Environment Agency, 200x; Jacobsen & Madsen, 1998; Poulsen *et al.*, 2002).

Ifølge (Miljøstyrelsen, 2000) er den abiotiske nedbrydning af nonylphenol i det vandige miljø neglignabel og nonylphenol er ikke let biologisk nedbrydeligt. Nedbrydningsprodukterne nonylphenol og octylphenol har en lav vandopløselighed og adsorberer til suspenderet materiale og sediment (Scott & Jones, 2000). I jordmiljøet er den biologiske nedbrydning af nonylphenol langsom (Scott & Jones, 2000; Environment Agency, 200x; Jacobsen & Madsen, 1998; Poulsen *et al.*, 2002).

Nonylphenoethoxylater har tidligere været opfattet som en gruppe, der var let nedbrydelig, men undersøgelser viser i dag, at dette kun gælder for stoffer med lave ethoxyleringsgrad (2 EO). Jo mere ethoxyleret stoffet er, desto længere er nedbrydningshastigheden. Omvendt forholder det sig med giftigheden. Jo mere ethoxyleret stoffet er, desto lavere er giftigheden (Haugaard, 1995; Miljøstyrelsen, 2000).

For udvalgte af de anvendte alkylphenoethoxylater, som Beck & Jørgensen har anvendt i deres malevareprodukter, ligger LC₅₀-værdien for fisk (*Pimephales promelas* (Fathead minnow) eller *Oncorhynchus mykiss* (Rainbow trout) og Donaldson trout) på 2,9-7,2 mg/l, dvs. alkylphenoethoxylaterne skal klassificeres som giftige over for vandlevende organismer (ECOTOX, 2002).

Afkortning af ethoxylatkæden ved nedbrydning af nonylphenoethoxylater gør nedbrydningsprodukterne mere lipofile og betyder, at nedbrydningsprodukterne (især nonylphenol) vil kunne bioakkumulere i levende organismer. Flere kilder beskriver, at nonylphenol har tendens til bioakkumulering (nonylphenol har en log K_{ow}-værdi på større end 4) (Jacobsen & Madsen, 1998; Miljøstyrelsen, 2000; Vollebregt & Westra, 1998; Poulsen *et al.*, 2002). Nonylphenoethoxylat har ved en ethoxylering på 4-16 EO også en tendens til bioakkumulering (log K_{ow}-værdi på større end 4) (Haugaard, 1995).

¹ Betegnelsen nonylphenol dækker over en lang række isomeriske forbindelser, med forskellig placering af nonylgruppen og variation i graden af forgreningen af nonylgruppen.

Anvendelsen af NPEO er aftagende. Lave koncentrationer kan forekomme i det rensede spildevand. Nonylphenoler bindes stærkt til slammet i renseanlæg og vil derfor primært spredes i miljøet, når spildevandsslammet anvendes som gødning på landbrugsarealer. De øvrige nedbrydningsprodukter vil især findes i det rensede spildevand og blive udledt til vandmiljøet (Jacobsen & Madsen, 1998). De seneste undersøgelser viser, at indholdet af NPEO (nEO) i udrådnet eller afvandet slam ligger omkring detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg TS, mens indholdet af nedbrydningsprodukterne NP og NPEO (1-2EO) ligger på 41-250 mg/kg TS med regionale variationer (Pedersen & Bøwadt, 2002). De seneste undersøgelser viser, at indholdet af nonylphenol og nonylphenoethoxylater i spildevandsslam er faldende i årene 1997, 98 og 99 (Miljøstyrelsen, 2001b).

Der findes kun få undersøgelser af nonylphenolers giftighed over for jordlevende organismer, men disse undersøgelser tyder på, at nonylphenoler er mindre giftige i jord end i vand. Dette skyldes, at nonylphenoler bindes stærkt til jordpartikler. Organismerne i jorden bliver således påvirket af en mindre mængde nonylphenoler opløst i jordvæsken (Jacobsen & Madsen, 1998).

Nonylphenoler og lignende forbindelser, der spredes på jorden med spildevandsslam, kan spredes til nærtliggende vandløb og søer. Ved gunstige betingelser kan der i jorden og vandmiljøet ske en fuldstændig nedbrydning (mineralisering), hvorimod de ethoxylerede nedbrydningsprodukter under anaerobe forhold kan omdannes til nonylphenol. Anaerobe forhold findes primært i sedimenter i vandmiljøet, hvorfor risikoen for ophobning af nonylphenol er størst i akvatiske sedimenter (Jacobsen & Madsen, 1998).

5.4.2 Sundhedsvurdering af APEO

Eksponering for alkylphenoethoxylater (APEO) sker primært ved hudkontakt med produkter indeholdende APEO, men også ved eksponering via miljøet eller fødevarer. Eksponering kan også finde sted ved indånding f.eks. ved fremstilling og brug af produkter indeholdende APEO, men på grund af APEO's generelt lave flygtighed vil den vigtigste arbejdsmiljømæssige udsættelse for APEO være gennem hudkontakt. Desuden findes ingen data vedrørende sundhedseffekter ved indånding af APEO (NPEO) (Miljøstyrelsen, 2000; Jensen, 2001).

Optagelse af alkylphenoethoxylater i kroppen kan ske via mave-tarmkanalen, lungerne og gennem huden. I kroppen metaboliseres nonylphenoethoxylat til glucuronater, der udskilles via nyrerne (Poulsen *et al.*, 2002; Jensen, 2001).

Den akutte giftighed af alkylphenoethoxylater er lav. Specielt for nonylphenoethoxylat svarer den akutte giftighed til, at stoffet ikke skal klassificeres. For andre APEO gælder tilsvarende, at de ikke vil skulle klassificeres, eller at de vil have en akut giftighed svarende til en klassificering som sundhedsskadelig. Nonylphenol har en akut giftighed, der svarer til en klassificering som sundhedsskadelig, hvorimod dodecylphenol ikke vil skulle klassificeres på baggrund af giftigheden.

Giftigheden af alkylphenoethoxylaterne afhænger af kædelængden, og giftigheden falder med stigende kædelængde. Det gælder dog generelt, at giftigheden af alkylphenoethoxylat er mindre end giftigheden af den tilsvarende alkylphenol. Eksempelvis har nonylphenol en giftighed, der svarer

til en klassificering som sundhedsskadelig, hvorimod nonylphenoethoxylat ikke vil skulle klassificeres på grund af dets giftighed (Jensen, 2001; TemaNord, 1997).

Derimod virker alkylphenolerne stærkt irriterende eller ætsende for hud, øjne og slimhinder (Jensen, 2001; EU 2000; TemaNord, 1997; Poulsen *et al.*, 2002). Det er usikkert, om dette også gælder alkylphenoethoxylaterne. En kilde beskriver alkylphenoler og deres derivater som stærkt irriterende (Jensen, 2001).

Alkylphenolerne er sandsynligvis ikke allergifremkaldende (Jensen, 2001; EU, 2000). Et forsøg viser, at nonylphenoethoxylater med 4, 9, 15 eller 50 ethylenoxidenheder ikke gav allergiske reaktioner på mennesker (Miljøstyrelsen, 2000).

Nonylphenol har i en række tests udvist østrogenlignende effekt. En kilde angiver, at den østrogenlignende effekt kun forekommer for visse nonylphenoler med en forgrenet alkylidel, og det er bl.a. bekræftet af en ekspertgruppe, der har fundet "evidens for hormonforstyrrende effekter i levende organismer" (BHK & TNO, 2000). Ligeledes antages ikke at have østrogenlignende effekter. Det vides ikke, om nonylphenoethoxylater har tilsvarende egenskaber (Poulsen *et al.*, 2002; Miljøstyrelsen, 2000; Scott & Jones, 2000).

5.4.3 Sammenfatning

Alkylphenoethoxylater (APEO) nedbrydes under iltrige forhold til alkylphenoler eller evt. ved delvis fraspaltning af ethoxylater. Metabolitterne er ofte mere giftige end de oprindelige forbindelser og desuden bioakkumulerbare og ikke nedbrydelige. Nedbrydningshastigheden stiger, og giftigheden falder med stigende ethoxyleringsgrad. Fjernelse eller forkortelse af ethoxykæden gør nedbrydningsproduktet mere bioakkumulerende. De anvendte APEO'er er fundet at være giftige over for vandlevende organismer. Optagelse af APEO'er kan ske gennem huden og gennem mave-tarmkanalen. De nedbrydes og udskilles via nyrerne. Alkylphenoethoxylater har generelt en lav akut giftighed, mens de tilsvarende alkylphenoler ofte klassificeres på grundlag af deres akutte giftighed. Nonylphenol udviser evidens for hormonforstyrrende effekter i levende organismer.

5.5 Diskussion af substitutionerne

Som beskrevet i kapitel 4 Teknisk afprøvning af alternativer har Beck & Jørgensen fået erstattet flere APEO-holdige råvarer med APEO-frie råvarer. De APEO-frie råvarer er baseret på de tre beskrevne grupper af tensider, dvs. alkylsulfater, alkylethersulfater og alkoholethoxylater.

For disse tre grupper af tensider gælder generelt, at de alle er let nedbrydelige under både iltrige og iltfattige forhold, og at tensiderne er giftige eller meget giftige over for vandlevende organismer. Alkylsulfaterne og alkylethersulfaterne anses ikke for at være bioakkumulerende, hvorimod enkelte alkoholethoxylater (langkædede med få ethoxylatenheder) har potentiale for at bioakkumulere.

De alkylphenoethoxylater som ovenstående tensider har erstattet har til gengæld det problem, at deres nedbrydningsprodukter (nonylphenol) er

meget giftige over for vandlevende organismer, er ikke let nedbrydelige og har samtidig en tendens til at bioakkumulere.

Selvom de alternative tensider generelt også er giftige eller meget giftige over for vandlevende organismer, så bliver de til gengæld hurtigt nedbrudt i miljøet, hvorfor der er en miljømæssig gevinst ved at substituere de miljøfarlige APEO'er med disse alternative tensider. Det nationale institut for miljø og sundhed har i Holland foretaget en risikovurdering af bl.a. udledningen af alkoethoxylater og alkylethersulfater, der viser, at i velfungerende rensningsanlæg er risikoen for vandmiljøet lav. Det vil sige, at den forventede miljømæssige koncentration (PEC²) er væsentlig lavere end den forventede koncentration, hvorved der ikke kan måles en miljømæssig effekt (PNEC³).

På sundhedssiden er der desuden den gevinst ved substitutionen, at nedbrydningsproduktet nonylphenol, der har udvist østrogenlignende effekter, undgås. De alternative tensider skal stadig klassificeres som sundhedsskadelige og stærkt irriterende, ligesom nedbrydningsproduktet af APEO'erne - nonylphenol.

² PEC = Predicted Environmental Concentration

³ PNEC = Predicted No-Effect Concentration

6 Referencer

Bekendtgørelse 443 (1983). Bekendtgørelse nr. 443 af 6.9.1983 om overfladeaktive stoffers biologiske nedbrydelighed i vaske- og rengøringsmidler.

BKH Consulting Engineers & TNO Nutrition and Food Research (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption - preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting. Final report. Delft: BHK consulting engineers.

Blake-Haskins JC, Scala D, Rhein LD, Robbins CR (1986). Predicting surfactant irritation from swelling response of a collagen film. Journal of Soc. Cosmet. Chem., Vol. 37: 199-210.

BUA (1996). Fatty alkyl sulfates. Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe. BUA Report 189. Stuttgart: S. Hirtzel.

Chemfate. CHEMFATE Chemical Search (<http://esc.syrres.com/efdb/Chemfate.htm>).

Clements RG, Nabholz JV, Zeeman M, (1996). Estimating toxicity of industrial chemicals to aquatic organisms using structure-activity relationships. Environmental Effects Branch, Health and Environmental Review Division, Office of Pollution Prevention and Toxics, US Environmental Protection Agency.

Damborg A, Thygesen N (1991). Overfladeaktive stoffer - spredning og effekter i miljøet. Miljøprojekt nr. 166. København: Miljøstyrelsen.

Dorn PB, Rodgers JH, Dubey ST, Gillespie WB, Lizotte RE (1997). An assessment of the ecological effects of a C₉₋₁₁ linear alcohol ethoxylate surfactant in stream mesocosm experiments. Ecotoxicology no. 6: 275-292.

ECDIN. Environmental Chemicals Data and Information Network (<http://ecdin.etomep.net/>).

ECOTOX (2002). US EPA ECOTOX Database System (<http://www.epa.gov/ecotox/>). Søgninger foretaget januar til april 2002.

Environment Agency, UK (200x). Environmental Impacts of Alkylphenol Ethoxylates and Carboxylates - Part 1: Proposals for the development of Environmental Quality Standards. Draft.

EU (2000). Risk assessment of 4-nonylphenol and nonylphenol - human health effects. Draft July 11th 2000, the Commission, EU.

EU Kommissionen (2002). Forslag til Europa-Parlamentets og Rådets direktiv om begrænsning af markedsføring og anvendelse af nonylphenol, nonylphenoethoxylat og cement (seksogtyvende ændring af Rådets direktiv

76/769/EØF). Bruxelles, den 16.8.2002 KOM(2002) 459 endelig. 2002/0206 (COD).

Haugaard J (1995). Nonylphenoethoxylater. Dansk Kemi nr. 9.

HSDB (2002). Hazardous Substances Data Bank (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>). Søgninger foretaget januar til april 2002.

IRIS (2002). Integrated Risk Information System. US EPA. (<http://www.epa.gov/iriswebp/iris/index.html>). Søgninger foretaget januar til april 2002.

Jacobsen BM, Madsen T (1998). Anvendelse og udbredelse af østrogenlignende stoffer - Virkninger på mennesker og miljø.

Jensen AA (2001). Nonylphenol og beslægtede stoffer. Fokus på farlige stoffer i arbejdsmiljøet. Ikke publiceret.

Jensen J, Folker-Hansen P (1995). Soil Quality Criteria for Selected Organic Compounds. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 47. København: Miljøstyrelsen.

Kaluza U, Taeger K, (1995). Influence of chemical structure on the ecotoxicological properties of alkanol ethoxylates. Text of a lecture delivered at the 11th Meeting of the Detergent Chemistry Group of the Gesellschaft Dutscher Chemiker (GDCh), held at Garmish-Partenkirchen on May 29-31, 1995.

Madsen T, Boyd HB, Nylén D, Pedersen AR, Petersen GI, Simonsen F (2001). Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products. Miljøprojekt nr. 615. København: Miljøstyrelsen.

Mezzanotte V, Bolzacchini E, Orlandi M, Rozzi A, Rullo S (2002). Anaerobic removal of linear alcohol ethoxylates. Bioresource Technology 82:151-156.

Miljøstyrelsen (2000). Listen over uønskede stoffer. Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 9, 2000.

Miljøstyrelsen (2001a). Rapport om Vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer. Miljøprojekt nr. 635. København: Miljøstyrelsen + Vejledende liste.

Miljøstyrelsen (2001b). Spildevandsslam fra kommunale og private rensningsanlæg i 1999. Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 3, 2001.

Miljøstyrelsen (2002a). B-værdivejledningen - Oversigt over B-værdier. Vejledning fra Miljøstyrelsen, Nr. 2, 2002.

Miljøstyrelsen (2002b). Listen over farlige stoffer (<http://www.mst.dk>).

Miljøverndepartementet (2001). Forskrift om nonylfenol og oktylphenol og deres etoksilater. Forskrift T-1387, Det kongelige Miljøverndepartement, November 2001.

Müller MT, Zehnder AJB, Escher BI (1999). Liposome-water and octanol-water partitioning of alcohol ethoxylates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18, No. 10:2191-2198.

Nielsen E, Østergaard G, Thorup I, Ladefoged O, Jelnes O, Jelnes JE (2001). Toxicological Evaluation and Limit Values for Nonylphenol, Nonylphenol Ethoxylates, Tricresyl, Phosphates and Benzoic Acid. Miljøprojekt nr. 512. København: Miljøstyrelsen.

NTP (2002). National Toxicology Programme (<http://ntp-server.niehs.nih.gov/>). Søgninger foretaget januar til april 2002.

Pedersen BM, Bøwadt S (2002). Nonylphenol og nonylphenoethoxylater i spildevand og slam. Miljøprojekt nr. 704. København: Miljøstyrelsen.

Pemberton MA, Rhodes C (1988). Skin Irritancy of Commercially Available Alkyl Ether Sulphate Surfactants: Is There a Difference between Those with Alkyl Chains Consisting of Even or Odd Numbers of Carbon Atoms? *Toxicology Letters*, Vol. 44, Nos. 1-2:85-90.

Poulsen PB, Stranddorf HK, Hjuler K, Rasmussen JO (2002). Vurdering af malings miljøbelastning i anvendelsesfasen. Miljøprojekt nr. 662. København: Miljøstyrelsen.

Sax

Scott MJ, Jones MN (2000). The biodegradation of surfactants in the environment. *BBA (Biochimica et Biophysica Acta)* 1508:235-251.

SSNC (2000). Surfactants 2000. Swedish Society for Nature Conservation, Foundation concerning criteria for BRA MILJÖVAL.

TemaNord (1997). Health Effects of Selected Chemicals Hazardous to the Environment. Volume 4, TemaNord 1997:605, Nordic Council of Ministers.

van de Plassche EJ, de Bruijn HM, Stephenson RR, Marshall SJ, Feijtel TCJ, Belanger SE (1999). Predicted no-effect concentrations and risk characterization of four surfactants: linear alkyl benzene sulfonate, alcohol ethoxylates, alcohol ethoxylated sulfates and soap. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18, No. 11:2653-2663.

Vollebregt LHM, Westra J (1998). Environmental Effects of Surfactants. Chemiewinkel, University of Amsterdam.

Wenzel H, Hauschild M, Alting L. (1997) Environmental Assessment of Products. Volume 1 - Methodology, Tools and Case Studies in Product Development. First edition. Chapman & Hall, London.

Wong DCL, Dorn PB, Chai EY (1997). Acute toxicity and structure-activity relationships of nine alcohol ethoxylate surfactants to fathead minnow and *Daphnia Magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 16, No. 9:1970-1976, 1997.

Beck & Jørgensen A/S' miljømål

Beck & Jørgensen A/S har i mange år haft miljøet i højsæde. Blandt andet søgte Beck & Jørgensen A/S i 1991 om en frivillig Kapitel 5 Miljøgodkendelse, og man fik godkendelsen den 19.12.1991. Den 2.6.1997 fik Beck & Jørgensen A/S Miljøcertificering efter DS/EN ISO 14001, og året efter fik virksomheden EU's Miljøblomst på 4 produkter.

Beck & Jørgensen A/S' miljømålsætninger ser ud som følger:

Beck & Jørgensen A/S vil ved nyudviklede produkter, bygnings- og produktionsomlægninger gennemføre foranstaltninger, som bevirker, at vi til enhver tid er troværdige samarbejdspartnere, som er på forkant med udviklingen og holder sig ajour med lovgivningen.

Beck & Jørgensen A/S vil til stadighed forbedre de højest prioriterede miljøindsatsområder i det omfang, der er muligt driftsmæssigt og økonomisk.

Beck & Jørgensen A/S vil til stadighed optimere ressourceforbrug og miljøpåvirkninger mest muligt.

Beck & Jørgensen A/S' miljømål og målsætninger fastsættes i overensstemmelse med bedømmelsen af aktuelle miljøpåvirkninger.

Beck & Jørgensen A/S vil sikre en miljøbevidst holdning hos samtlige medarbejdere gennem information og uddannelse.

De opstillede miljømål vil være realistiske og danne grundlag for handlingsplanen, som skal være talbestemte og målbare.

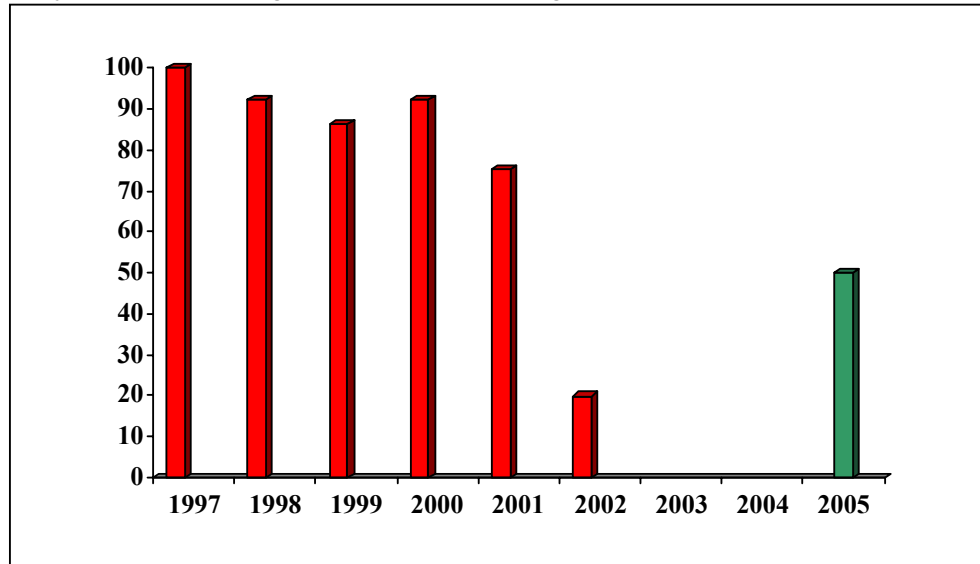
Registreringen af mængden af APEO startede Beck & Jørgensen A/S med i 1997, og da der blev etableret dette Projekt Renere teknologi under Miljøstyrelsen, fandt vi det naturligt at implementere det i Beck & Jørgensen A/S Miljøstyringssystem, med følgende Miljømål.

Målet er at reducere brugen af råvarer indeholdende Alkylphenoethoxylater (APEO) med 50% fra 1997 til og med år 2005. Forbruget af APEO per liter produceret maling må ikke være stigende i samme periode.

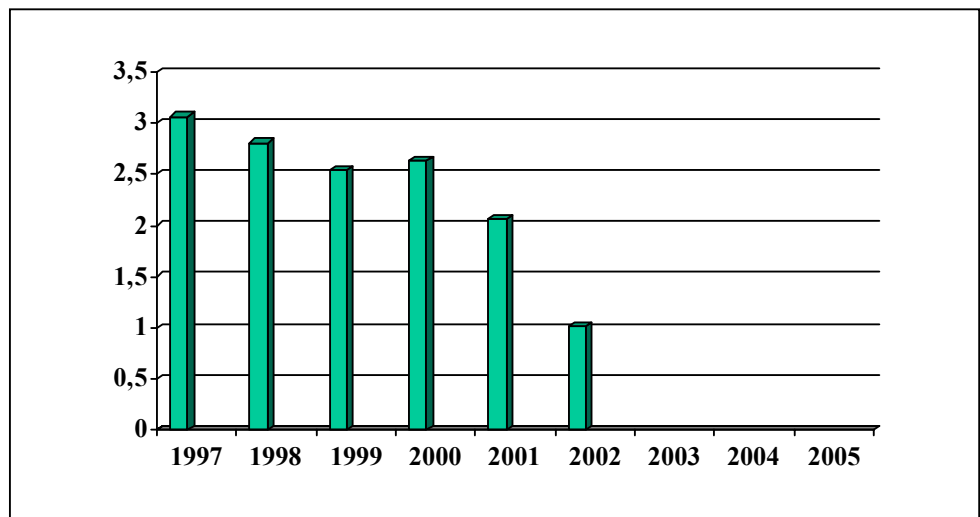
I Figur A.1 og A.2 kan resultatet af APEO substitutionen ses til og med august 2002, både med hensyn til total mængde og til koncentration. Koncentrationer er reduceret til 1/3, og totalmængden er ca. 20 % af den oprindelige mængde 1997.

Graferne viser også tydeligt, at Beck & Jørgensen A/S' miljømål allerede nås inden udgangen af 2002.

Figur A.1
Miljømål for Beck & Jørgensen: Reduktion af mængden af APEO i %.



Figur A.2
Miljømål for Beck & Jørgensen: Reduktion af mængden af APEO målt i gram/liter.



Standarder og prøvningsmetoder

ISO 3219:1993 (E): Plastics – Polymers/resins in the liquid state or as emulsions or dispersions - Determination of rheological behaviour using a rotational viscometer with defined shear rate.

ISO 1522-1973 (E): Paint and varnishes – Pendulum damping test.

ISO 2813-1994 (E): Paint and varnishes – Determination of specular gloss of non-metallic paint films at 20°, 60° and 85°.

ISO 2409:1992(E): Paints and varnishes - Cross-cut test.

ISO 8781-1:1990 (E): Pigments and extenders – Methods of assessment of dispersion characteristics – Part 1: Assessment from the change in tinting strength of coloured pigments. (8.2 Rub-Out Test).

ISO 4622:1992 (E): Paints and varnishes – Pressure test for stackability.

Slibbarhed, intern metode: Der findes ingen standard på området. Den tørre film bedømmes for slibbarhed ved at stryge 10 gange over filmen med sandpapir korn 150. Derpå bankes med en finger bag på sandpapiret, og mængden af ”fastbrændt” maling/slibestøv bedømmes, efter en skala 1-5, hvor 1 er dårligst (intet kan bankes af, det brænder fast), og 5 er bedst (ingen rest på sandpapiret).

Termomekanisk analyse (Mettler TMA 40), kuldepåvirkning: Prøven udsættes for en kuldepåvirkning -10 - +30°C med heating rate 8 °C/min samt 10 minutter ved -10 °C. Prøven blev påført et tryk under hele prøvningen på 0,5 N. Prøven er en gennemtør film appliceret med 120µm våd film på en plansleben glasplade. Prøverne er konditioneret inden målingen. Filmen er før prøvningen skrabet af pladen med en skalpel. Mettler TMA 40 måler lagtykkelsen på prøven, hvor lagtykkelsesændringen er et udtryk for den termiske påvirkning.

Termomekanisk analyse (Mettler TMA 40), varmepåvirkning: Prøven udsættes for en varmepåvirkning +30 - +80°C med heating rate 5 °C/min samt 15 minutter ved 100 °C. Prøven blev påført et tryk under hele prøvningen på 0,5 N. Prøven er en gennemtør film appliceret med 120µm våd film på en plansleben glasplade. Prøverne er konditioneret inden målingen. Filmen er før prøvningen skrabet af pladen med en skalpel. Mettler TMA 40 måler lagtykkelsen på prøven, hvor lagtykkelsesændringen er et udtryk for den termiske påvirkning.