

Milieu-effecten van tensiden

Mw. drs. L.H.M. Vollebregt
dr. J. Westra

CHEMIEWINKEL
Onderzoeks- en Adviescentrum Chemie Arbeid Milieu
Postbus 20242
1000 HE Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 166
Tel: 020 5255607/6591
Fax: 020 5255615
E-mail: chemiewinkel@chem.uva.nl

Colofon

Een uitgave van de Chemiewinkel, Onderzoeks- en Adviescentrum Chemie Arbeid Milieu, Universiteit van Amsterdam.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd zonder voorafgaande toestemming van de Chemiewinkel van de Universiteit van Amsterdam.

Titel: Milieu-effecten van tensiden
Auteurs: Mw. drs. L.H.M. Vollebregt
dr. J. Westra

Jaar van uitgave: December 1997

© 1997 Chemiewinkel, Onderzoeks- en Adviescentrum Chemie Arbeid Milieu, Universiteit Amsterdam.

Voorwoord

Voor u ligt een geheel herziene versie van het rapport "Milieu-effecten van tensiden" dat door de Chemiewinkel UvA in 1989 is uitgegeven. In deze nieuwe versie is de informatie uit de openbare literatuur verwerkt en aangevuld met gegevens die bij de verschillende producenten van was- en reinigingsmiddelen en hun grondstofleveranciers aanwezig waren. Betreft het wordt dat er mogelijk bij de verschillende producenten toch nog gegevens beschikbaar waren die niet in dit rapport zijn verwerkt.

Bij deze bedanken wij de verschillende producenten voor hun medewerking en tevens nodigen wij hen uit om nieuwe aanvullende gegevens zoveel mogelijk aan ons ter beschikking te stellen zodat deze bij een volgende herziening van het rapport gebruikt kunnen worden.

Amsterdam, 16 december 1997

Lucie Vollebregt
Jaco Westra



Inhoudsopgave

1	Inleiding	1
2	Werking en gebruik van tensiden	3
2.1	Inleiding	3
2.2	De werking van tensiden	3
2.3	Gebruik van tensiden	5
3	Methode van milieu-beoordeling tensiden	7
3.1	Inleiding	7
3.2	Testmethoden voor biologische afbreekbaarheid	7
3.2.1	Inleiding	7
3.2.2	OECD-testen	8
3.3	Aquatiscie toxiciteit	11
3.3.1	Inleiding	11
3.3.2	OECD testen	11
3.3.3	Toxiciteit aquatisch ecosysteem	12
3.4	Risico beoordeling	13
4	Wettelijke regelingen	15
4.1	Inleiding	15
4.2	Bestaande stoffen	15
4.3	Nieuwe stoffen	17
4.4	Etikettering	18
5	Evaluatie van de milieu-effecten	19
5.1	Inleiding	19
5.2	Anionische tensiden	19
5.2.1	Zeep	19
5.2.2	Lineair alkylbenzeensulfonaat (LAS)	22
5.2.3	Alkylsulfaat (AS)	25
5.2.4	Alkylethersulfaat (AES)	27
5.2.5	Secundaire alkaansulfonaten (SAS)	30
5.2.6	α -Olefinesulfonaten (AOS)	31
5.3	Niet-ionische tensiden	33
5.3.1	Alcholethoxylaten (AEO)	33
5.3.2	Alkylfenolethoxylaten (APEO)	36
5.3.3	Vetzuuralkanolamides (FAA)	38
5.3.4	Amine-oxides	40
5.3.5	Alcholethoxy/propoxylaten	41
5.3.6	Alkylpolyglucoside (APG)	43
5.3.7	Glucosamiden (GA)	45
5.4	Kationische tensiden	47
5.4.1	DEEDMAC	47
5.4.2	DEQ	51
5.4.3	DETEAQ	54
5.4.4	Desinfectiemiddelen	57
5.5	Amfotere tensiden	58
5.5.1	Betaines	58

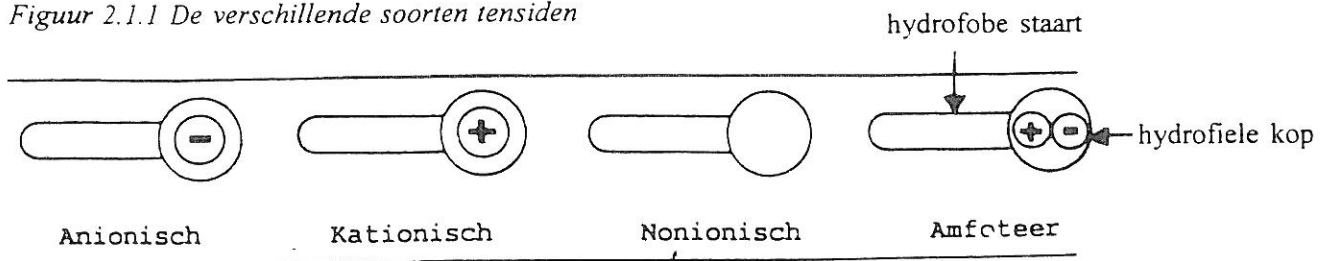
2 Werking en gebruik van tensiden

2.1 Inleiding

Tensiden, ook wel oppervlakte-actieve stoffen of wasactieve stoffen genoemd, is een groep van verbindingen die is opgebouwd uit twee delen: een lange waterafstotende (hydrofobe) staart en een waterminnende (hydrofiele) kop. Afhankelijk van de lading van de kop in oplossing kunnen vier soorten tensiden worden onderscheiden (figuur 2.1.1).

- anionische tensiden met een negatief geladen kop
- kationische tensiden met een positief geladen kop
- niet-ionische tensiden met een ongeladen kop
- amfotere tensiden waarbij de lading afhankelijk is van de zuurgraad van de oplossing

Figuur 2.1.1 De verschillende soorten tensiden

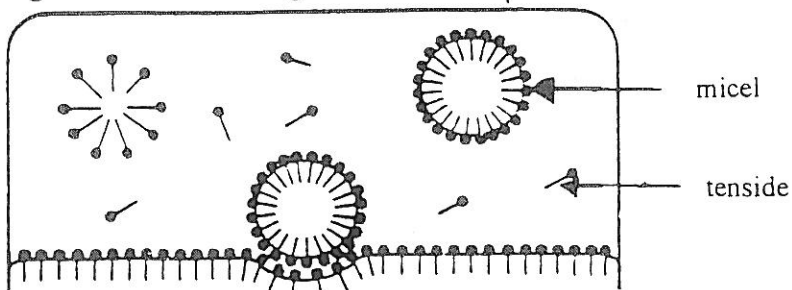


2.2 De werking van tensiden

Tensiden worden vrijwel altijd toegevoegd aan was- en reinigingsmiddelen om de oppervlaktespanning van het water te verlagen. Water zelf heeft namelijk een vrij hoge oppervlaktespanning waardoor het de neiging vertoont om samen te trekken tot druppels. Door dit verschijnsel vloeit water van een vet oppervlak weg zonder dit te bevochtigen. Door toevoeging van de oppervlakte-actieve stoffen wordt de oppervlaktespanning van het water verlaagd en kan het materiaal beter bevochtigd worden.

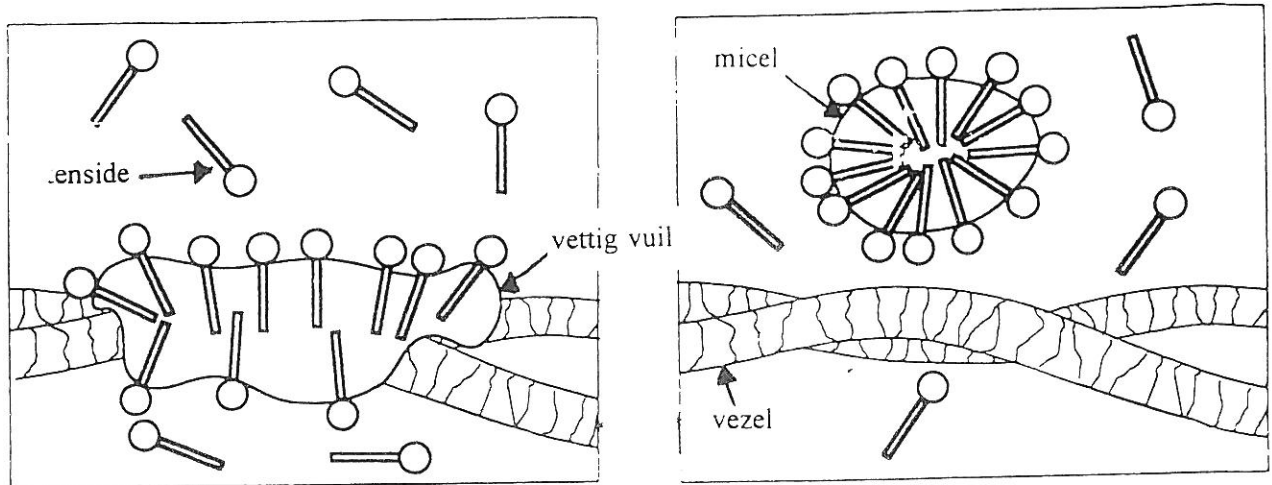
Door hun dualistische karakter, een hydrofiele kop en een hydrofobe staart, hebben tensiden de neiging zich op te hopen op het grensvlak van twee niet-mengbare vloeistoffen, bijvoorbeeld vet en water. Bij lage concentraties zijn de oppervlakte-actieve stoffen in waterige oplossingen grotendeels afzonderlijk aanwezig en vindt er ophoping plaats op het grensvlak water-lucht. Bij hogere concentraties (de zogeheten kritische micelconcentratie) gaan de oppervlakte-actieve stoffen micellen vormen (zie figuur 2.2.1).

Figuur 2.2.1 De vorming van micellen



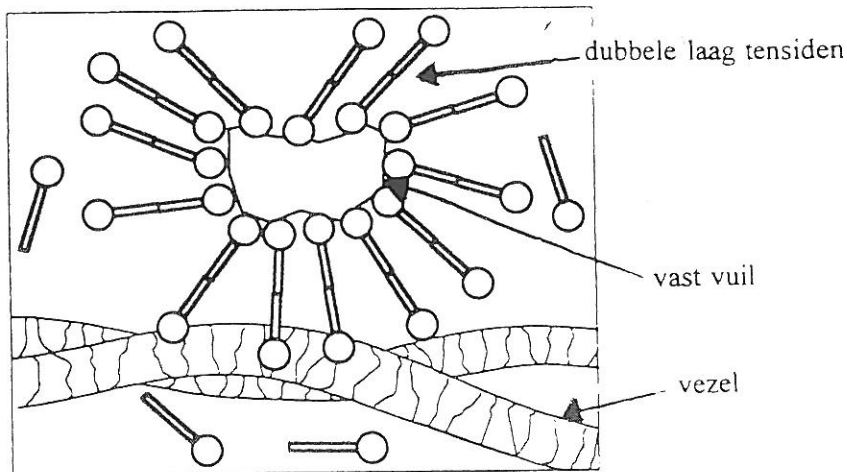
Door de vorming van micellen kunnen tensiden stoffen die niet of slechts weinig oplosbaar zijn in water oplossen door de stoffen te incorporeren in de micellen. Hierdoor kunnen bijvoorbeeld vette deeltjes die van een oppervlak zijn losgemaakt in oplossing worden gehouden (figuur 2.2.2).

Figuur 2.2.2 De verwijdering van vette deeltjes door tensiden



In water onoplosbare deeltjes zoals vuildeeltjes en eiwit- en zetmeelhoudende resten kunnen in oplossing worden gehouden door een dubbele laag tensiden (figuur 2.2.3). Ook kunnen tensiden voorkomen dat kalkzepen neerslaan door ze in oplossing te houden.

Figuur 2.2.3 De verwijdering van vaste deeltjes door tensiden



Naast de toepassing in was- en reinigingsmiddelen worden oppervlakte-actieve stoffen ook veel gebruikt voor de stabilisatie van emulsies en suspensies. (Kosswig, 1994). Bij een emulsie zijn twee vloeistoffen die niet mengbaar zijn in fijne deeltjes in elkaar verdeeld. Deze emulsies kunnen door tensiden gestabiliseerd worden doordat de tensiden aan de druppels hechten en daarmee samenklontering van de druppels voorkomen. De oppervlakte-actieve stof heet in dit geval een emulgator. Vaak worden niet-ionische tensiden als emulgator toegepast. Op eenzelfde manier kunnen suspensies van vaste stoffen in vloeistoffen gestabiliseerd worden door samenklontering van de deeltjes te voorkomen.

Schuim

Schuim wordt gevormd door hechting van tensiden aan het oppervlak van gasbellen. Indien deze gasbellen naar het oppervlak stijgen wordt aan het oppervlak een dubbele laag tensiden gevormd waarbij de tensiden in tegenstelling tot figuur 2.2.1 met hun hydrofiële kop naar de binnenkant

wijzen en met hun hydrofobe staart naar de buitenkant. De combinatie van veel van dergelijke bellen vormt een schuim.

2.3 Gebruik van tensiden

Tensiden worden op grote schaal voor allerlei huishoudelijke en industriële activiteiten toegepast. De wereldproductie van tensiden bedraagt ca. 15×10^6 ton, waarvan het grootste deel wordt gevormd door zeep. In veel landen is zeep nog steeds het belangrijkste was- en reinigingsmiddel. In tabel 2.3.1 wordt een overzicht gegeven van het geschatte wereldverbruik van de verschillende tensiden in 1990 (Kosswig, 1994).

Tabel 2.3.1 Gebruik van tensiden

Tensiden	Hoeveelheid ($\times 10^3$ ton)
Zeep	8 000
Lineair alkylbenzeensulfonaat	1.700
Vertakt alkylbenzeensulfonaat	300
Ligninesulfonaten	600
Vetalcoholethersulfaten	400
Vetalcoholsulfaten	300
Petroleumsulfonaten	200
Secundair alkaansulfonaten	100
Alcoholethoxylaten	700
Alkylfenolethoxylaten	500
Vetzure esters	300
Vetzuuralkanolamides	100
Quaternaire ammoniumverbindingen	300
Andere amine-derivaten	100
Overig	1.400
Totaal	15.000

Het grootste deel van de tensiden wordt gebruikt in was- en reinigingsmiddelen voor huishoudelijke, institutionele en industriële toepassingen. In Nederland werd in 1995 in totaal 43.381 ton tensiden gebruikt in huishoudelijke en institutionele was- en reinigingsmiddelen (NVZ, 1997). Verder worden tensiden bij een groot scala aan industriële activiteiten toegepast, vooral als vuilverwijderaar, emulgator en/of bevochtigingsmiddel. In tabel 2.3.2 wordt een overzicht gegeven van de verschillende toepassingen van de tensiden in 1982 in USA, West-Europa en Japan (Kosswig, 1994).

Tabel 2.3.2 Procentuele verdeling van toepassing van tensiden in 1982

Sector van toepassing	Aandeel (%)
Was- en reinigingsmiddelen	48
Cosmetica en farmaceutica	8
Textiel en vezels	5
Leer en bont	1
Kleurstoffen, coatings en plastics	5
Cellulose en papier	3
Mijnbouw, flotatie en olie-productie	8
Metaalbewerking	3
Bouw	1
Bestrijdingsmiddelen	3
Voedingsmiddelen	5
Overig	10

3 Methode van milieu-beoordeling tensiden

3.1 Inleiding

Oppervlakte-actieve stoffen maken een belangrijk deel uit van was- en reinigingsmiddelen. Omdat het gebruiksvolume van deze producten hoog is, bestaat het risico dat aanzienlijke hoeveelheden van deze stoffen in het milieu terecht kunnen komen. Tensiden zijn in het algemeen verbindingen met een hoog molecuulgewicht en een lage dampdruk. Dit type stoffen zal dus niet of nauwelijks verdampen. Omdat wasmiddelen worden toegepast in combinatie met water, zal dus voornamelijk het oppervlakte-water risico lopen vervuild te raken met was-actieve stoffen.

De eerste wasmiddelen waren gebaseerd op zeep, een product gemaakt uit plantaardige en dierlijke vetten. Deze stoffen worden relatief snel door in het oppervlaktewater voorkomende micro-organismen afgebroken. De eerste synthetische tensiden die op grote schaal werden toegepast kwamen in veelal grote hoeveelheden in het oppervlaktewater terecht. De verwijdering van deze verbindingen door micro-organismen was slecht. Als gevolg hiervan ontstond veel overlast door schuimvorming (Overleggroep deskundigen wasmiddelen-milieu, 1991). Als reactie hierop werden tensiden ontwikkeld die door biologische afbraak (gedeeltelijk) afgebroken werden, en hierdoor hun schuimwerking verloren. In toenemende mate werden er tensiden ontwikkeld die steeds beter biologisch afbreekbaar waren.

Tegenwoordig zijn in Nederland en grote delen van Europa de meeste huishoudens aangesloten op een rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI). Het overgrote deel van de vervuiling die in het rioolwater aanwezig is, dus ook de wasmiddelen, zal in zo'n RWZI verwijderd worden. Echter, een percentueel klein deel van de wasmiddelen zal toch het oppervlaktewater bereiken. Aangezien wasmiddelen in zeer grote hoeveelheden worden gebruikt, is het belangrijk vast te stellen of er niet toch voor het milieu schadelijke hoeveelheden was-actieve stoffen het oppervlaktewater kunnen bereiken.

Een manier om het milieu-gedrag van een stof te bestuderen is door te kijken naar de afbreekbaarheid, d.w.z. de mate en snelheid waarmee een stof wordt afgebroken door bijv. micro-organismen. Een andere belangrijke parameter die voor milieu-gedrag van stoffen van belang is, is de toxiciteit voor organismen in het oppervlaktewater. Juist deze twee eigenschappen zijn van belang voor tensiden. Om deze eigenschappen te bepalen zijn er verschillende testmethoden aanwezig. Hoewel deze testen veel belangrijke informatie over het (potentiële) milieugevaar van tensiden opleveren, zijn er ook veel beperkingen aan deze testen verbonden. Een goed inzicht in deze methoden is dus van groot belang om de testresultaten naar waarde te kunnen schatten.

In onderstaande paragrafen zal nader worden ingegaan op begrippen als biologische afbreekbaarheid en ecotoxiciteit. De verschillende testmethodieken die gebruikt worden om inzicht in deze parameters te krijgen, zullen worden besproken.

3.2 Testmethoden voor biologische afbreekbaarheid

3.2.1 Inleiding

Een belangrijke parameter in de beoordeling van de milieugevaarlijkheid van potentieel milieugevaarlijke stoffen is de biologische afbreekbaarheid. Naast biologische afbreekbaarheid kunnen ook nog andere vormen worden onderscheiden, zoals afbreekbaarheid onder invloed van licht of onder invloed van oxiderende chemische stoffen. De biologische afbreekbaarheid van een verbinding is de mate waarin een stof onder invloed van microbiële (bacteriën) activiteit wordt omgezet in andere verbindingen. In sommige gevallen vindt de afbraak slechts gedeeltelijk plaats. In dit geval veranderen de eigenschappen van het molecuul wel, maar blijft het in gewijzigde vorm nog wel

aanwezig. Dit proces wordt primaire afbraak ("primary biodegradation") genoemd. Voor tensiden kan dit betekenen, dat na primaire afbraak de stof zijn schuimwerking verliest, maar dat gedurende een lange tijd grote delen van het molecuul nog steeds aanwezig kunnen zijn.

Ook kan er totale afbraak van het molecuul plaats vinden ("ultimate biodegradation"). In dit geval wordt de verbinding omgezet in (voornamelijk) kooldioxide en water. Dit proces wordt ook wel mineralisatie genoemd. Vanzelfsprekend is totale afbraak te verkiezen boven primaire afbraak.

Er zijn verschillende methodieken ontworpen om de biologische afbraak van tensiden te kunnen bepalen. Bij een aantal methoden wordt bijvoorbeeld, onder gedefinieerde testomstandigheden, gekeken naar de afname van een hoeveelheid van een tenside als gevolg van biologische afbraak. Bij dit type testen wordt gebruik gemaakt van analytische detectiemethoden die stofspecifiek zijn, en is het dus mogelijk dat alleen de primaire afbraak wordt bepaald. Meetmethodes waarmee totale biologische afbraak kan worden vastgesteld maken vaak gebruik van de hoeveelheid kooldioxide die als gevolg van de afbraak ontstaat of de hoeveelheid zuurstof die door de micro-organismen wordt verbruikt.

Door de OECD zijn een aantal protocollen opgesteld waarmee de biologische afbreekbaarheid van een verbinding kan worden vastgesteld. In de onderstaande paragrafen zullen deze nader worden besproken (OECD, 1993, Degradation).

3.2.2 OECD-testen

In de OECD testmethoden wordt onder andere nauwkeurig besproken onder welke condities de test dient plaats te vinden, welke analytisch-chemische technieken gebruik moeten worden, welke stoffen als voedingsbodem voor de micro-organismen moeten dienen, etc. Ook is vastgesteld bij welk percentage biologische afbraak de verbinding de test goed heeft doorlopen, het zgn. pass-level.

De OECD-testen zijn onderverdeeld in "ready biodegradability" testen (OECD 301A t/m F), "inherent biodegradability" testen (OECD 302 A t/m C) en "simulation biodegradability" testen (303A en 304A).

Normaliter worden stoffen eerst getest in ready biodegradability testen. Bij deze testen worden strenge testcondities gehanteerd. Indien een verbinding in deze test het pass-level passeert, is biodegradatie onder realistische omstandigheden zeer waarschijnlijk, en krijgt de verbinding het predikaat "ready biodegradable". Bij falen betekent dit echter niet dat de stof niet zal afbreken onder reële omstandigheden. In dit geval wordt er een inherent biodegradability test uitgevoerd.

Bij de inherent biodegradability testen worden ideale testcondities gehanteerd. Bij passeren van de test betekent dit dat een stof afgebroken kan worden, en krijgt de stof het predikaat "inherent biodegradable". Bij falen zal de stof zeer waarschijnlijk niet afbreken onder reële omstandigheden. Indien de stof deze test niet passeert kan worden overgegaan tot de simulation biodegradability testen.

In de simulation biodegradability testen wordt een rioolwaterzuiveringsinstallatie nagebootst waarbij reële testcondities gehanteerd worden. Deze test benadert de omstandigheden waaronder afbraak/verwijdering in een rioolwaterzuiveringsinstallatie plaatsvindt het beste.

De verschillende testmethodieken, inclusief pass-level en 'meetmethode' zijn opgesomd in tabel 3.2.1 en zullen per groep in de onderstaande subparagrafen verder worden besproken.

Tabel 3.2.1 Verschillende testmethodieken ter bepaling van de biologische afbreekbaarheid.

OECD testmethode	Naamgeving	Pass-level	Analyse
Ready biodegradability testen			
OECD 301A (EEC L251 C.4)	Modified Afnor Test	> 70%	DOC
OECD 301B (EEC L251 C.5)	Modified Sturm Test	> 60%	CO ₂
OECD 301C (EEC L251 C.7)	Modified MITI Test (I)	> 60%	O ₂
OECD 301D (EEC L251 C.6&8)	Closed Bottle Test	> 60%	O ₂
OECD 301E (EEC L251 C.3)	Modified OECD Screening Test	> 70%	DOC
OECD 301F	Manometrische respirometrie Test	> 60%	
Inherent biodegradability testen			
OECD 302A (EEC L133 C)	Modified SCAS Test	>20%, >70%	DOC
OECD 302B (EEC L133 C)	Modified Zahn-Wellens Test	>20%, >70%	DOC
OECD 302C	Modified MITI Test (II)	>20%, >70%	O ₂
Simulation biodegradability testen			
OECD 303A (EEC L133 C)	Coupled Units Test		DOC
	Porous Pot Activated Sludge Test		DOC
OECD 304A (EEC L133 C)	Inherent biodegradability in Soil		¹⁴ CO ₂
	River die-away Test		¹⁴ CO ₂

DOC: Dissolved Organic Carbon

Testen voor 'Ready Biodegradability'

Er bestaan zes OECD-testen voor het vaststellen van ready biodegradability, OECD 301A t/m 301F. De testduur bedraagt 28 dagen voor alle testmethoden. Echter, afbraak ter grootte van minimaal het pass-level moet plaatsgevonden hebben binnen een aaneengesloten periode van 10 dagen binnen deze 28 daagse periode (dit criterium geldt niet voor de MITI-test). De afbraak begint meestal pas enige tijd na aanvang van de test (de zgn. lag-phase). De aaneengesloten periode van 10 dagen begint op het moment dat 10% van de verbinding afgebroken is. Voor een Closed Bottle test is de waarde bepaald binnen een periode van 14 dagen ook acceptabel.

Welke test voor welke verbinding gebruikt moet worden hangt o.a. van de eigenschappen van de te testen verbinding af. Voor stoffen met een oplosbaarheid in water van meer dan 100 mg/l, die niet vluchtig zijn en die niet adsorberen, zijn alle testen geschikt. Voor niet-oplosbare verbindingen zijn alleen de respirometrische methoden geschikt, d.w.z. die methoden waarbij de productie van CO₂ of consumptie van O₂ wordt bepaald. Ook voor adsorberende stoffen zijn de respirometrische testmethoden de meest geschikte. Voor vluchtige verbindingen is de Closed Bottle Test de meest geschikte (301 D).

Tabel 3.2.2 Geschiktheid van testmethode voor het vaststellen van 'ready biodegradability'

Test	Analytische methode	stofeigenschap		
		slecht oplosbaar	vluchtig	adsorberend
Modified Afnor (301 A)	DOC	-	-	±
Modified Sturm (301 B)	CO ₂ productie ¹	+	-	+
Modified MITI (301 C)	O ₂ gebruik ¹	+	±	
Closed Bottle (301 D)	opgelost O ₂ ¹	±	+	±
Modified OECD Screening (301 E)	DOC	-	-	±
Manometrische Respirometrie (301 F)	O ₂ gebruik ¹	+	±	+

¹ een zogenaamde respirometrische test.

In tabel 3.2.1 staat reeds vermeld wat de pass-levels voor de verschillende testen zijn. De respirometrische methoden hebben een pass-level van 60%. De methoden waarbij het DOC gehalte bepaald wordt, hebben een pass-level van 70%. Het pass-level van de respirometrische methoden

ligt lager, omdat een deel van het organische koolstof door de bacteriën gebruikt wordt bij de celbouw. Dit koolstof wordt dus niet tot CO₂ geoxideerd, en kan dus ook niet als toename van CO₂ of afname van O₂ geregistreerd worden, terwijl de verbinding wel afgebroken is. Om hier voor te corrigeren wordt in geval van respirometrische methoden een pass-level van 60% aangehouden.

Testen voor 'Inherent biodegradability'

Zoals in tabel 3.2.1 te zien is bestaan er drie testen voor het vaststellen van 'inherent biodegradability'. Zowel de Modified SCAS test (302 A) als de Zahn-Wellens/EMPA (302 B) test zijn alleen geschikt voor stoffen die goed oplosbaar zijn in water, niet vluchtig zijn, niet adsorberen aan glas, niet door schuimen de testoplossing kunnen verlaten en niet inhibiterend werken op bacteriën. Voor de Modified MITI Test (II) (302 C) gelden als belangrijkste beperkingen dat de dampdruk niet te hoog mag zijn en dat de verbinding niet inhibiterend mag werken op bacteriën. Met de laatste test kan (dus) ook de 'inherent biodegradability' van slecht oplosbare stoffen worden bepaald.

In tegenstelling tot de testen voor ready biodegradability is voor het testen van de inherent biodegradability geen tijdsperiode vastgesteld waarbinnen de afbraak plaatsgevonden moet hebben. Inherent biodegradability kan als een stoffeigenschap beschouwd worden waardoor het vaststellen van een tijdlimiet of een biodegradatiesnelheid niet nodig is.

Bij een afbraak van meer dan 20% wordt er gesproken van inherent, primary biodegradation. Bij een afbraak van meer dan 70% wordt gesproken van inherent, ultimate biodegradation.

Simulatie testen

De Aerobic Sewage Treatment: Coupled Units Test (OECD 303 A) wordt door de OECD expert group aanbevolen om de ultimate biodegradability van een verbinding onder nagebootste RWZI omstandigheden te testen. De te testen materialen moeten wateroplosbaar zijn (een DOC gehalte van ≥ 12 mg/l), niet vluchtig zijn, niet aan glas adsorberen en geen remmende werking op bacteriën hebben.

Ook de Porous Pot Activated Sludge test is een simulatie test die gebruikt kan worden om de ultimate biodegradability van een testverbinding onder RWZI omstandigheden vast te stellen. De uitvoering van dit type test is niet via OECD-richtlijnen geregeld maar wel via EG-richtlijnen.

Een test voor ultimate biodegradation die soms wordt toegepast is de River Die Away test. In deze test wordt de testverbinding radioactief gelabeld. De ultimate biodegradability van de testverbinding kan bepaald worden uit de afname van radioactiviteit van de oplossing, als gevolg van omzetting van koolstof naar kooldioxide. Natuurlijk kan ook de hoeveelheid geproduceerd radioactief CO₂ gebruikt worden om de mate van biologische afbraak vast te stellen. Als testmedium wordt er gebruik gemaakt van rivierwater waarin een hoeveelheid testmateriaal is aangebracht. Gedurende de testperiode wordt er geen extra voedsel aan het testsysteem toegevoegd.

Afbraak in bodem

De testprocedure voor Inherent Biodegradability in Soil (OECD 304A) is bedoeld om de biologische afbreekbaarheid in de bodem te kunnen vaststellen. De test kan gebruikt worden voor zowel vluchtige als niet-vluchtige, oplosbare en niet-oplosbare verbindingen. De restrictie is dat de verbindingen niet inhibiterend voor micro-organismen mogen zijn. De mate van afbreekbaarheid wordt bepaald door de te bestuderen verbindingen te labelen met radioactief koolstof (¹⁴C). De mate van mineralisatie van de testverbindingen kan dan bepaald worden door de hoeveelheid vrijgekomen gelabelde kooldioxide te bepalen.

3.3 Aquatische toxiciteit

3.3.1 Inleiding

Voor tensiden zijn met name de toxische eigenschappen voor aquatische organismen van belang. De oppervlakte-actieve stoffen zijn meestal niet vluchtig en komen slechts in relatief kleine hoeveelheden in de bodem terecht. Uitzondering hierop zijn de gevallen waar slib uit een RWZI als meststof toegevoegd wordt aan grond. In deze gevallen is het dus ook belangrijk om inzicht te hebben in de toxische eigenschappen van de tenside voor bodemorganismen en gewassen. Naast de toxische eigenschappen van de tenside zelf, zijn ook de toxische eigenschappen van eventuele afbraakproducten van de oppervlakte-actieve stof van belang.

In het onderstaande zal een bespreking van de OECD testmethodieken en twee veel gebruikte methodes voor risico-beoordeling van stoffen in het milieu worden besproken (OECD, 1993 Biotic Systems).

3.3.2 OECD testen

Door de OECD is een aantal protocollen opgesteld om tot een inschatting van de aquatische toxiciteit te komen. Er wordt een onderscheid gemaakt in korte termijn en lange termijn testen. De testen zijn ontwikkeld om snel tot een inschatting van de toxiciteit te kunnen komen. De parameters waarop getest wordt, zijn vaak eenvoudig waarneembare of te bepalen parameters zoals groei, beweeglijkheid, sterfte en hoeveelheid nageslacht. Deze experimenteel bepaalde parameters worden LC_{50} , EC_{50} en NOEC (No Observed Effect Concentration) genoemd. De LC_{50} en EC_{50} zijn die concentraties van de teststof waarbij 50% van de testpopulatie sterft respectievelijk een van te voren gedefinieerd effect ondervindt. De NOEC is die concentratie waarbij het testorganisme nog (net) geen waarneembaar effect ondervindt. Voor het testen van aquatische toxiciteit worden meestal planten (algen), kreeftachtigen en vissen als testorganismen gebruikt.

De gevonden waarden moeten als indicatief worden beschouwd. De OECD testen zijn bedoeld om een eerste indicatie aangaande de acute toxiciteit te geven. Mocht er a.g.v. deze testen, of eventueel andere aanwijzingen, aanleiding zijn om aan te nemen dat de testverbinding een 'te hoge' toxiciteit heeft dan zijn vervolgtesten waarin ook de chronische toxiciteit wordt bestudeerd noodzakelijk.

Tabel 3.3.1 Korte omschrijving van OECD testen voor ecotoxiciteit

Testorganisme	Testparameter(s)	Resultaat	OECD test
Algen	Afname groei	EC_{50} , LC_{50} , NOEC (72 uur)	201
Kreeftachtigen	Immobilisatie	EC_{50} (24 uur)	202 I
Kreeftachtigen	Reproductie	EC_{50} (24/48 uur), NOEC (21 dag)	202 II
		LC_{50} (96 uur)	203
Vissen	Sterfte	NOEC	204
Vissen	Zwemgedrag/uterlijk/voedselopname/gewicht/lengte	NOEC (LOEC)	
Vissen, Early life stage	Aantal uitgekomen eitjes/tijd om uit te komen/uterlijke afwijkingen/gedragsafwijkingen	LC_{50} (48 uur; 7/14 dag)	210
Aardwormen	Sterfte	EC_{50} / LC_{50} (2 week)	207
Planten (bodem)	Groei/sterfte (opkomst)	EC_{50} (30 min/3 uur)	208
Actief slib (bacteriën)	Ademhaling (O_2 opname)		209

Naast de hierboven beschreven testen voor aquatische toxiciteit zijn er door de OECD ook methodes opgesteld om de toxiciteit van vluchtige stoffen te bepalen (Avian toxicity). Daar oppervlakte-actieve stoffen niet vluchtig zijn zal hieraan in dit rapport verder geen aandacht worden besteed.

Naast het testen van de toxiciteit van verbindingen is het soms ook mogelijk om met behulp van rekenmodellen een indicatie van de toxiciteit te krijgen. Dit zijn zogenaamde QSARs (Quantitatieve Structuur Activiteits Relaties). Voor een aantal stoffen uit een bepaalde groep verbindingen wordt dan eerst een (statistisch) verband gelegd tussen de toxiciteit en een aantal descriptors van het molecuul (bijv. fysische of chemische eigenschappen, moleculaire structuur). Met behulp van deze relatie kan een inschatting van de toxiciteit van verbindingen gemaakt worden.

Voor een aantal tensiden (LAS, AE, AES) is een zogenaamde genormaliseerde NOEC-waarde berekend. Dit zijn waarden waarbij testen voor verbindingen met verschillende ketenlengtes en/of een verschillend aantal ethoxylaateenheden m.b.v. QSARs zijn genormaliseerd tot een NOEC-waarde voor een verbinding met een gemiddelde ketenlengte en/of een gemiddeld aantal ethoxylaateenheden.

3.3.3 Toxiciteit aquatisch ecosysteem

Aldenberg/Slob methode

De toxiciteit van een verbinding, gemeten of berekend, geeft een indicatie van het mogelijk schadelijke effect dat deze verbinding op het ecosysteem kan hebben. Echter de 'toxiciteit' is vaak maar bekend voor een (zeer) beperkt aantal organismen. Om nu toch een uitspraak te kunnen doen over de toxiciteit voor het gehele aquatische ecosysteem, is in Nederland een methode ontwikkeld (Aldenberg en Slob, 1991). Deze methode gaat er vanuit dat er een statistische verdeling bestaat waaraan de NOECs voor de verschillende organismen voldoen. Op grond van een aanname over de statistische verdeling kan er nu een getal bepaald worden zodanig dat 95% van de soorten van het ecosysteem beschermd zijn, de zgn. HC₅ (Hazardous Concentration 5%). Verder is deze 95%-grens zodanig bepaald dat er met 50% of 95% zekerheid gezegd kan worden dat de NOECs van alle soorten binnen de aangenomen statistische verdeling vallen.

Waar mogelijk zullen voor de verschillende oppervlakte-actieve stoffen de HC₅ waarden worden bepaald.

EPA-methode

Om de Aldenberg/Slob methode toe te passen zijn minstens 4 NOECs van waterorganismen van tenminste drie taxonomische groepen (bijv. algen, kreeftachtigen en vissen) noodzakelijk. Voor veel verbindingen is echter slechts een beperkt aantal gegevens bekend, meestal LC₅₀-waarden. Om in deze gevallen toch tot een maat voor de toxiciteit van het gehele aquatische ecosysteem te komen wordt er gebruik gemaakt van veiligheidsfactoren en wel volgens de EPA-methode (Slooff, 1992). In de EPA-methode wordt de laagste L(E)C₅₀ of NOEC gedeeld door een factor 10 tot 1000 afhankelijk van de beschikbare informatie. In tabel 3.3.2 is de berekening van de 'NOEC' volgens de EPA methode nader beschreven.

Tabel 3.3.2 Berekening 'NOEC-waarden' voor oppervlaktewater

Beschikbare informatie	Extrapolatiefactor
Laagste L(E)C ₅₀ of QSAR schatting van acute toxiciteit	1000
Laagste acute L(E)C ₅₀ of QSAR-schatting voor tenminste algen, kreeftachtigen en vissen	100
Laagste chronische NOEC voor tenminste algen, kreeftachtigen en vissen	10

3.4 Risico beoordeling

Met behulp van de gegevens over de toxiciteit van waterorganismen en de (verwachte) concentraties in het oppervlaktewater kan een risicobeoordeling worden gemaakt. De verhouding van de concentratie van de stof in het oppervlaktewater (Predicted Environmental Concentration=PEC) en de concentratie waarbij geen waarneembare effecten bij organismen optreden (No Effect Concentration=NEC) kan als een maat voor het risico voor het ecosysteem worden beschouwd.

De HC₅ waarden of NOEC waarden volgens de EPA-methode kunnen worden gebruikt bij een risico-evaluatie van het gebruik van tensiden. De verhouding tussen de concentratie van een oppervlakte-actieve stof in het oppervlaktewater en de HC₅ of NOEC dient dan als maat voor het risico voor het aquatische ecosysteem.

Om tot een risico-beoordeling te komen, zal eerst een schatting gemaakt moeten worden van de concentratie van de was-actieve stof in het oppervlakte water. Deze zal als volgt gemaakt worden.

1. De RWZI-influent concentratie van was-actieve stof wordt berekend uitgaande van de gebruikshoeveelheid in Nederland in 1995, een waterverbruik van 200 liter per persoon per dag, en een bevolkingsgrootte van 16 miljoen inwoners.
2. Voor de mate van verwijdering in een RWZI zal eerst worden uitgegaan van meetwaarden die betrekking hebben op een RWZI. Indien deze niet aanwezig zijn zal het verwijderingspercentage dat m.b.v. simulatie testen is bepaald worden gebruikt. Met behulp van het verwijderingspercentage kan een schatting van de RWZI effluentconcentratie worden gemaakt.
3. Nadat het effluent op het oppervlakte water komt, zal er een verdunning optreden. Deze verdunning is sterk afhankelijk van het type oppervlaktewater waarop geloosd wordt. In dit rapport zal worden uitgegaan van een conservatieve verdunningsfactor van 5 tot 10.

De verhouding tussen de Predicted Environmental Concentration (PEC) en de No-Effect Concentration is een maat voor het risico voor het aquatisch ecosysteem. Binnen de EG is afgesproken dat als de PEC/NEC verhouding kleiner is dan 1, er geen aanleiding is tot bezorgdheid ('no reason for concern'). Indien de PEC/NEC verhouding groter is dan 1, is er reden tot bezorgdheid ('reason for concern'). In dit geval dient nader onderzoek uitgevoerd te worden naar de concentraties van de verbinding in het oppervlaktewater en de aquatische toxiciteit van de verbinding. Blijft ondanks een uitvoeriger onderzoek de PEC/NEC verhouding groter dan 1, dan is een strategie voor vermindering van de emissie wenselijk ('there is reason for concern, and a strategy for limiting the emission is desired').

Aanvullend op dit EG-beleid wordt in Nederland de waarde voor de PEC waarbij de verhouding PEC/NEC gelijk is aan 1, het maximum toelaatbaar risiconiveau (MTR) genoemd. Voor een PEC/NEC kleiner of gelijk aan 1 blijft reductie van de concentratie wenselijk. Hiervoor wordt het ALARA principe (As Low As Reasonably Achievable) gehanteerd. Bij een PEC/NEC verhouding kleiner of gelijk aan 0,01, wordt gesproken van een 'verwaarloosbaar risiconiveau'. Concentraties onder het verwaarloosbaar risiconiveau worden door de Minister 'aanvaardbaar' genoemd (De Boer, 1995).

Omdat in dit rapport de Nederlandse situatie belicht wordt, maken wij bij de bespreking van de tensiden gebruik van de Nederlandse interpretatie van de PEC/NEC verhouding.

4 Wettelijke regelingen

4.1 Inleiding

Met betrekking tot was- en reinigingsmiddelen bestaat een aantal wettelijke regelingen die van belang kan zijn in verband met milieu en veiligheid. Allereerst is er de Wet Milieugevaarlijke Stoffen (WMS). In de WMS is een tweetal EG-richtlijnen geïmplementeerd, te weten de gevaarlijke stoffenrichtlijn (67/548/EEG) en de gevaarlijke preparatenrichtlijn (88/379/EEG). Het is belangrijk op te merken dat niet alle preparaten onder de preparatenrichtlijn vallen. Zo vallen bijvoorbeeld cosmetica en bestrijdingsmiddelen niet onder deze richtlijn.

Volgens de stoffen- en preparatenrichtlijn zijn stoffen "*chemische elementen en hun verbindingen zoals zij voorkomen in natuurlijke toestand of bij de productie ontstaan, met inbegrip van alle additieven die nodig zijn voor het behoud van de stabiliteit van het product en alle onzuiverheden ten gevolge van het productieproces, doch met uitzondering van elk oplosmiddel dat kan worden afgescheiden zonder dat de stabiliteit van de stof wordt aangetast of de samenstelling ervan wordt gewijzigd.*"

Preparaten zijn gedefinieerd als "*mengsels of oplossingen die bestaan uit twee of meer stoffen.*" Uit bovenstaande definities volgt dat alle wasmiddelen preparaten zijn en dat tensiden stoffen zijn.

De doelstelling van de Wet Milieugevaarlijke Stoffen is als volgt:

"Ieder die beroepshalve een stof of een preparaat vervaardigt, aan een ander ter beschikking stelt, in Nederland invoert of toepast, en die weet of redelijkerwijs had kunnen vermoeden dat door zijn handelingen met die stof of dat preparaat gevaren kunnen optreden voor mens of milieu, is verplicht maatregelen te nemen die redelijkerwijs van hem kunnen worden gevergd, teneinde die gevaren zoveel mogelijk te beperken"

Vanaf de invoering van de WMS zijn er voor het op de markt brengen van nieuwe stoffen nieuwe richtlijnen vastgesteld. In deze richtlijnen is o.a. opgenomen dat voor nieuwe stoffen, afhankelijk van het productievolume, een basispakket aan (eco)toxicologische gegevens bekend moet zijn. Op grond van deze gegevens kan dan een eerste inschatting van het potentiële gevaar voor mens en milieu worden gemaakt. Aan de hand van deze beoordeling kunnen beslissingen over het al of niet toelaten van de stof c.q. het preparaat worden genomen.

De stoffen die zich tussen 1 januari 1971 en 18 september 1981 op de gezamenlijke EU markt bevonden, de zogenaamde bestaande stoffen, zijn opgenomen in de European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances (EINECS). Voor de stoffen in deze lijst is in sommige gevallen nog maar beperkte (eco)toxicologische informatie aanwezig. Dit is ook het geval voor een aantal oppervlakte-actieve stoffen.

Een belangrijk onderdeel uit de WMS is de etiketteringsplicht, en de criteria die voor de etikettering gehanteerd worden. In de onderstaande paragrafen zal in het kort worden ingegaan op 'bestaande stoffen', 'nieuwe stoffen' en etikettering, voornamelijk in relatie tot oppervlakte-actieve stoffen.

4.2 Bestaande stoffen

Voor oppervlakte-actieve stoffen die al werden gebruikt voor de invoering van de nieuwe Wet Milieugevaarlijke stoffen, is slechts een beperkte regelgeving aanwezig. In deze regelgeving wordt alleen ingegaan op de afbreekbaarheid van de tensiden. Deze regelgeving is in principe van

toepassing op alle oppervlakte-actieve stoffen, dus ook op tensiden die pas na de invoering van de WMS op de markt zijn gebracht. Voor alle oppervlakte-actieve stoffen die worden toegepast in synthetische wasmiddelen geldt dat de gemiddelde biologische afbreekbaarheid tenminste 90% moet bedragen. In de wettekst is de term biologische afbreekbaarheid echter niet gedefinieerd. Deze term kan en wordt daarom als *primaire afbreekbaarheid* geïnterpreteerd. Ook de wettelijk voorgeschreven afbreekbaarheidstesten maken deze interpretatie mogelijk.

Een gemiddelde afbreekbaarheid van 90% kan aangetoond worden met de OECD Screening Test. Met deze test, die alleen als een 'aanvaardingstest' beschouwd mag worden, wordt de primaire afbreekbaarheid van een verbinding vastgesteld. Passeert een verbinding deze test niet dan moet de OECD Confirmatory test doorlopen worden. Ook in deze test wordt alleen naar de primaire afbreekbaarheid gekeken.

Voor beide testen geldt een pass-level van 80%, d.w.z. dat een verbinding als (primaire) afbreekbaar wordt beschouwd als 80% van de oorspronkelijke verbinding niet meer aangetoond kan worden. De (primaire) afbreekbaarheid wordt in deze testen onder strenge condities bepaald. Daarom is gesteld dat het pass-level van 80% vertaald mag worden naar een gemiddelde biologische afbreekbaarheid van 90% onder natuurlijke omstandigheden. (Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1991).

Aandachtstoffenlijst

Binnen de WMS is bepaald dat de Minister van VROM jaarlijks een lijst met stoffen en preparaten vaststelt die bijzondere aandacht behoeven vanwege hun mogelijke effecten op mens en milieu. Alle oppervlakte-actieve stoffen (anionische, kationische en nonionische) staan op deze lijst (Aandachtstoffenlijst, 1994). De minister laat onderzoek uitvoeren naar de aanwezigheid, de toepassing en de verspreiding van aandachtstoffen in Nederland (verspreidingsonderzoek). Dit onderzoek wordt uitgevoerd met het oog op een integrale beoordeling van de risico's van aandachtstoffen voor mens en milieu. Hoewel de lijst in principe elk jaar bijgewerkt behoort te worden, is de lijst van 1994 de meest recente.

Als onderdeel van het aandachtstoffenbeleid is in 1991 door de NVZ en het Ministerie van VROM een Plan van Aanpak Was- en Reinigingsmiddelen opgesteld. Uit de categorie was-actieve stoffen zijn uit een eerste screening vier stoffen naar voren gekomen om aan een nader onderzoek te onderwerpen: LAS (lineair alkylbenzeensulfonaten), AE (alcoholethoxylaten), AES (alcoholethersulfaten) en zeep. Aan de hand van ecotoxicologische gegevens zijn voor deze verbindingen Maximaal Toelaatbaar Risico niveaus (MTR-waarden) opgesteld. Vervolgens zijn de concentraties van deze stoffen in de effluënten van een zevental rioolwaterzuiveringsinstallaties bepaald. Aan de hand hiervan zijn schattingen gemaakt van de concentratie van de vier tensiden in het oppervlaktewater (Predicted Environmental Concentration). Uit een vergelijking van de PEC met het MTR is gebleken dat de verwachte concentraties in het oppervlaktewater ongeveer een factor honderd kleiner dan het MTR niveau zijn. Op grond hiervan wordt het gebruik van deze stoffen in was- en reinigingsmiddelen als ecotoxicologisch aanvaardbaar beschouwd.

Omdat voor andere stoffen in was- en reinigingsmiddelen een nog lagere PEC/MTR ratio wordt verwacht, zal dit uitgebreide onderzoek niet ook voor deze verbindingen worden gedaan.

Een andere belangrijke ontwikkeling die zich op het gebied van oppervlakte-actieve stoffen heeft voorgedaan is de stopzetting van het gebruik van alkylfenoethoxylaten (APEO) door was- en reinigingsmiddel producenten die aangesloten zijn bij de NVZ per 1 januari 1995. Verder zijn de stoffen DTDMAC, DHTDMAC, en DSDMAC, actieve componenten in wasverzachtters, in de loop van 1992 vervangen door milieuvriendelijker alternatieven. (De Boer, 1995)

4.3 Nieuwe stoffen

Nieuwe stoffen zijn stoffen die op de markt zijn gebracht na het in werking treden van de Wet Milieugevaarlijke Stoffen (WMS). Zo wordt de zogenaamde kennisgeving geregeld binnen de WMS. Kennisgeving houdt in dat degene die van plan is een nieuwe chemische stof, al dan niet verwerkt in een preparaat, in de EU te gaan produceren of in te voeren is verplicht dit voornemen kenbaar te maken aan de minister van VROM, of een vergelijkbare instelling in een van de andere Europese Unie landen. Daarna moet een technisch dossier aangaande deze nieuwe stof worden aangelegd. Dit dossier bevat informatie over de identiteit van de stof, een aantal fysisch-chemische eigenschappen en (eco)toxicologische eigenschappen. De uitgebreidheid van het dossier hangt af van de hoeveelheid op de markt gebrachte stof binnen de EG. De drie regimes zijn tussen de 10 en 100 kg, tussen de 100 kg en 1 ton, en meer dan 1 ton. Met betrekking tot de humane en ecotoxiciteit en afbreekbaarheid geldt dat de in tabel 4.3.1 weergegeven experimentele uitkomsten aangeleverd moeten worden.

Tabel 4.3.1 Aan te leveren (eco)toxicologische informatie voor stoffen die voor de eerste keer op de markt gebracht worden, gerangschikt naar de hoeveelheid (P) die op de markt wordt gebracht.

10kg≤P<100kg	100≤P<1000kg	P≥1000
Humane toxiciteit		
Acute toxiciteit -oraal ¹ -inhalatoir ²	Acute toxiciteit -oraal ² -inhalatoir ² -huidirritatie -oogirritatie -huidsensibilisatie	Acute toxiciteit -oraal ¹ -inhalatoir ¹ -percutaan ¹ -huidirritatie -oogirritatie -huidsensibilisatie Herhaalde dosis -herhaalde dosis toxiciteit (28 dagen) Andere effecten -mutageniciteit -screening voor reprotox -inschatting toxicokinetiek
Ecotoxiciteit		
	Afbreekbaarheid -biotisch	Effecten op organismen -acute tox. voor vissen -acute tox. voor daphnia -groeiremming voor algen -inhibitie voor bacterien Afbreekbaarheid -biotisch -anti-biotisch -adsorptie/desorptie screening

¹De toxiciteit moet minstens via twee opnameroutes getest worden, waarbij de orale route verplicht is. De keuze van de tweede route hangt van de stof en de toepassing af (voor gassen en dampen volstaat de inhalatoire route)

²Een toedieningsroute volstaat; voor gassen inhalatoir, anders oraal

Voor de meeste ingrediënten in was- en reinigingsmiddelen geldt dat het chemicaliën zijn die in (zeer) grote hoeveelheden worden geproduceerd en afgezet op de Europese markt. Voor de tensiden die in deze studie besproken worden, en die na de invoering van de WMS op de markt gebracht zijn zullen dus tenminste de gegevens zoals in de derde kolom van tabel 4.3.1 zijn opgegeven (in principe) aanwezig moeten zijn. Voor stoffen die niet als nieuw aangemerkt werden (dus stoffen die al bestonden voor de invoering van de WMS) is het echter mogelijk dat er minder gegevens bekend zijn dan het basis-pakket zoals opgenomen in tabel 4.3.1.

De testmethoden die gebruikt moeten worden om de in tabel 4.3.1 opgenomen parameters te testen zijn vastgelegd in een EG-richtlijn en corresponderen met de overeenkomstige OECD-testrichtlijnen (Murphy and Rigat, 1994).

4.4 Etikettering

Binnen het raamwerk van de Wet Milieugevaarlijke Stoffen moeten stoffen die een risico voor mens en/of milieu vormen geëtiketteerd worden. Dit houdt in dat indien dit gevaar aanwezig is er op de verpakking van de verbinding of het preparaat een Risico-zin (R-zin), een veiligheidsaanbeveling (S-zin) en eventueel een gevaarsymbool vermeld moet worden. Of en op welke wijze een stof/preparaat geëtiketteerd moet worden is zeer complex en is geregeld in de stoffen- en preparatenrichtlijn van de WMS. Zo hangt etikettering o.a. af van de (eco)toxische eigenschappen van de stof maar ook van de concentratie van de stof in het preparaat. Omdat één classificatiesysteem uit de WMS in dit rapport wordt gebruikt bij de bespreking van eigenschappen van de oppervlakte-actieve stoffen, zal deze hieronder in het kort worden besproken.

De indeling die wordt gebruikt bij de classificering van een stof als zeer giftig, giftig of schadelijk voor in het water levende organismen is weergegeven in tabel 4.4.1.

Tabel 4.4.1. Limietwaarden gebruikt bij het systeem voor de classificatie van voor waterorganismen gevaarlijke stoffen

Categorie	96 h LC ₅₀ Vissen mg/l	48 h LC ₅₀ Daphnia mg/l	72 h LC ₅₀ Algen mg/l
Zeer giftig	≤1	≤1	≤1
Giftig	1-≤10	1-≤10	1-≤10
Schadelijk	10-≤100	10-≤100	10-≤100

De limietwaarden die worden gebruikt bij het systeem voor classificatie van een stof als zeer giftig, giftig of schadelijk voor in het water levende organismen is weergegeven in tabel 4.4.1. De classificatie en labelling "Milieugevaarlijk" geldt vooralsnog alleen voor stoffen. De R-zinnen 50 t/m 53 worden voor het aquatisch milieu gebruikt. R-zinnen worden zelfstandig (R50;R51;R52;R53) of in combinatie (R50/53; R51/53; R52/53) gebruikt. Sommige R-zinnen of combinaties leiden tot toekenning van het etiket "Milieugevaarlijk (N)" bijvoorbeeld R50; R50/53; R51/53. Om stoffen in te delen naar milieugevaarlijk voor het aquatisch milieu en de bijbehorende R-zinnen toe te kennen kan gebruik gemaakt worden van het flowschema zoals weergegeven in bijlage 2.

De toekenning van het symbool Milieugevaarlijk (N) is op dit moment alleen van toepassing op stoffen en niet op preparaten. Voor preparaten moet eerst nog een wijziging van de preparatenrichtlijn plaatsvinden.

5 Evaluatie van de milieu-effecten

5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk zullen de milieu-effecten van de meest gebruikte anionische, niet-ionische, kationische en amfotere tensiden besproken worden. Bij de bespreking van de milieu-effecten zal na een korte inleiding, vooral worden ingegaan op de gemeten of berekende concentraties in het milieu, de afbreekbaarheid/verwijdering door de rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI) en de toxiciteit voor waterorganismen. Indien mogelijk zal per tenside een risico-evaluatie voor het aquatisch ecosysteem worden uitgevoerd. Voor vier van de besproken tensiden (zeep, lineair alkylbenzeensulfonaat, alkylethersulfaten en de alcoholethoxylaten) is in 1995 een risico-evaluatie uitgevoerd. Deze tensiden maken samen $\pm 80\%$ uit van het totaal aan gebruikte tensiden in Nederland. Voor deze tensiden zullen de resultaten van deze risico-evaluatie worden besproken. Voor de overige tensiden zal, indien mogelijk, op basis van de gemeten/berekende concentraties in het oppervlaktewater vergelijking met de toxiciteit voor het aquatisch ecosysteem, een risico-evaluatie worden uitgevoerd.

5.2 Anionische tensiden

Anionische tensiden, ook wel anionogene tensiden genoemd zijn tensiden die opgelost in water een negatieve lading hebben. De negatieve lading wordt gevormd door een sulfaatgroep (bijv. alkylethersulfaat), een sulfonaatgroep (bijv. lineair alkylbenzeensulfonaat) of een carboxylaatgroep (bijv. zeep). Ze worden in allerlei was- en reinigingsmiddelen toegepast vooral vanwege hun goede reinigende werking en schuimend vermogen. Van de anionische tensiden zijn zeep en lineair alkylbenzeensulfonaat (LAS) de meest bekende. In deze paragraaf zullen de belangrijkste anionische tensiden achtereenvolgens worden besproken.

5.2.1 Zeep

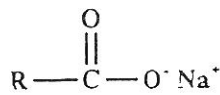
Inleiding

Zeep is het oudste wasmiddel. Zelfs de Sumeriërs wisten in 2500 voor Christus al hoe zij uit plantenas en oliën zeep konden maken. Ze gebruikten het in eerste instantie vooral als cosmetisch product en parfum maar later ook als wasmiddel. Nog steeds wordt zeep veel toegepast in allerlei was- en reinigingsmiddelen maar ook in coatings, cosmetica, smeermiddelen en allerlei industriële toepassingen. In 1995 werd in Nederland 8926 ton gebruikt voor toepassing in was- en reinigingsmiddelen (NVZ, 1997).

Structuur

Zeep is het zout van een vetzuur. Het vetzuur is normaliter gebaseerd op mengsels van talgolie/palmolie met palmpitolie/kokosolie. Aangezien de verschillende oliën in functioneel opzicht uitwisselbaar zijn komen in principe vier mengsels voor (Stalmans e.a., 1995). De koolstofketen bevat gemiddeld 12 tot 18 koolstofatomen. Commercieel gebruikte zeep bevat ook kleine hoeveelheden vetzure zouten met kortere of langere koolstofketens (NVZ, 1994b). De ratio korte ketens: lange ketens in zeep varieert maar is meestal 20:80 (Stalmans e.a., 1995). De gebruikte vetzuren kunnen ook enkel- of meervoudig onverzadigd zijn. De structuur van zeep is weergegeven in figuur 5.2.1.

Figuur 5.2.1 De structuur van zeep



Zeep

R = C₁₀ - C₁₃

Testmethoden

Vrijwel alle anionische tensiden kunnen gemeten worden via een kleurreactie met methyleenblauw. Zepen kunnen echter door het ontbreken van de sulfaatgroep niet gemeten worden met methyleenblauwe actieve stof (MBAS). De analysemethoden zijn gebaseerd op gaschromatografie of dunnelaagchromatografie. De detectielimiet is $\pm 0,005 \mu\text{g}$ voor calciumstearaat (C₁₈) en $\pm 0,003 \mu\text{g}$ voor calciummargarat (C₁₇) (NVZ, 1994b).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

Uit de gemeten concentraties in influent en effluent van de RWZI is een verwijdering bepaald van gemiddeld 99,1% met een spreiding van 97,7-99,6%. Bij een laag belaste RWZI wordt deze verwijdering voor 38,5% veroorzaakt door biodegradatie en voor 59,4% door hechting aan het zuiveringsslib (Feijtel en Van de Plassche, 1995).

Aangezien zepen die zijn afgeleid van natuurlijke bronnen dezelfde vetzuren bevatten als de organismen waarvan ze zijn afgeleid, kan worden verwacht dat zepen goed biologisch afbreekbaar zijn. De snelheid van afbraak is dan ook vooral afhankelijk van fysisch-chemische parameters als oplosbaarheid en adsorptie. Zepen tot C₁₈ kunnen geclassificeerd worden als readily biodegradable (zie tabel 5.2.1). Uit experimenten is gebleken dat alle zepen binnen 20 dagen volledig zijn afgebroken. De snelheid van afbraak is vooral afhankelijk van de dispersiegraad en neemt af met toenemende ketenlengte. Daarnaast breken zepen met onverzadigde koolstofketens sneller af dan zepen met verzadigde koolstofketens (NVZ, 1994b).

Tabel 5.2.1 Afbreekbaarheid en verwijdering van zepen

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	80-90%	Sturm Test (OECD 301B)
	85-100%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
Verwijdering RWZI	99,1%	Praktijkmetingen

Onder anaërobe omstandigheden worden zepen tot C₁₈ voor 60-70% afgebroken. Bij langere koolstofketens is de snelheid van afbraak veel lager (NVZ, 1994b).

Concentraties

In een monitoringprogramma van het RIZA, de Universiteit van Amsterdam, het RIVM en de NVZ zijn de concentraties van zeep gemeten in het rioolwater, in het influent van de RWZI (dus voor de zuivering) en in het effluent van de RWZI. Uit de concentraties in het effluent is een concentratie in het oppervlaktewater berekend op 100 meter stroomafwaarts van de RWZI. De berekende concentratie is een 90-percentielwaarde. Dit betekent dat in 90% van de berekeningen de waarde lager of gelijk aan deze waarde is. De gemeten en berekende concentraties zijn weergegeven in tabel 5.2.2 (Feijtel en Van de Plassche, 1995). Bedacht moet worden dat deze concentraties gemeten/berekend zijn op basis van een verbruik van 10675 ton zeep in 1994. In 1995 was het verbruik van zeep in Nederland echter gedaald tot 8926 ton. Indien deze daling zich

voortzet zal de concentratie in het oppervlaktewater lager zijn dan berekend voor 1994.

Tabel 5.2.2 Concentraties van zeep in Nederland in 1994

Influent RWZI	28 mg/l
Effluent RWZI	17 µg/l
Oppervlaktewater	20-50 µg/l

De concentratie van zeep in het rioolwater is hoger dan op grond van het verbruik verwacht mag worden. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat mogelijke andere bronnen van zeep (bijvoorbeeld producten voor persoonlijke verzorging) niet zijn meegenomen en ook doordat zeep in het rioolwater gevormd wordt door de hydrolyse van vetten en oliën (Feijtel en Van de Plassche, 1995).

Toxiciteit voor waterorganismen

Van zeep zijn voor de verschillende waterorganismen vrijwel alleen acute toxiciteitswaarden bekend. De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.2.3 (NVZ, 1994b).

Tabel 5.2.3 L(E)C₅₀-waarden van zeep voor waterorganismen

Organismen	L(E)C ₅₀ (mg/l)
Bacterien	8,8-134
Algen	24-240
Kreeftachtigen	3,3-48
Insecten	4233
Vissen	0,6-423
Amfibieën	423

Op grond van deze waarden dient zeep geclassificeerd te worden als zeer giftig voor waterorganismen en milieugevaarlijk (N). De gevonden variatie in de giftigheid is echter zeer groot. Aangezien de gemiddelde toxiciteit voor waterorganismen rond of boven de wateroplosbaarheid van de calciumzouten ligt, lijkt de variatie in de data dan ook eerder veroorzaakt te worden door de variatie in bijvoorbeeld de waterhardheid en de soort zeep dan door wisselende gevoeligheden van het organisme.

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Aangezien er niet voldoende chronische toxiciteitswaarden zijn om de methode van Aldenberg/Slob toe te passen, is de EPA-methode gebruikt om uit de LC₅₀-waarden via extrapolatie een maximaal toelaatbare concentratie (MTC) voor het ecosysteem te berekenen. Op basis van de MTC-waarden voor zepen met een ongedefinieerde ketenlengte, voor zepen met een alkylketen van C₁₂₋₁₄ en voor zepen met een alkylketen van C₁₆₋₁₈ is een gemiddelde MTC-waarde voor zeep berekend van 27 µg/l (Feijtel en Van de Plassche, 1995). Hiermee lijkt zeep een factor tien toxischer dan andere anionische tensiden. Dit wordt echter vooral veroorzaakt door de hoge extrapolatiefactor die gebruikt wordt indien er slechts weinig gegevens beschikbaar zijn.

Bij vergelijking van de MTC-waarde (27 µg/l) met de concentraties in het oppervlaktewater (20-50 µg/l) kan een PEC/MTC-ratio berekend worden van 0,74-1,9 afhankelijk van de veronderstelde verwijdering van zepen in het riool. Op basis hiervan zou het gebruik van zeep een aanleiding tot bezorgdheid vormen voor het aquatisch ecosysteem en zijn aanvullende gegevens gewenst. Deze gegevens zouden vooral betrekking dienen te hebben op de aquatische toxiciteit van zeep. De hoge PEC/MTC ratio lijkt namelijk meer veroorzaakt te worden door het beperkte aantal gegevens dat voor zeep beschikbaar is, dan door de toxiciteit van zeep voor de individuele organismen zelf. Indien de toxiciteit van zepen voor waterorganismen, zoals verwacht, een factor tien lager zou zijn, zou door het gebruik van zeep het risico voor het aquatisch ecosysteem lager zijn dan het maximaal toelaatbaar risiconiveau. Door de uitvoering van extra toxiciteitstesten met verschillende

waterorganismen zou meer duidelijkheid verkregen kunnen worden over de risico's van het gebruik van zeep voor het aquatisch milieu. Uit testen van Unilever Research (Unilever, 1997) is inmiddels gebleken dat voor zebravissen een NOEC-waarde (lethale toxiciteit) kon worden vastgesteld van 2 mg/l.

5.2.2 Lineair alkylbenzeensulfonaat (LAS)

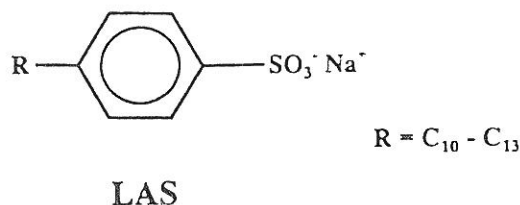
Inleiding

Lineair alkylbenzeensulfonaat (LAS) is tot op heden (na zeep) de meest gebruikte tenside. In 1995 werd in Nederland nog 11.836 ton gebruikt (NVZ, 1997). Het grootste deel van LAS (het natriumzout) wordt gebruikt in poedervormige en vloeibare totaalwasmiddelen. In deze producten vindt echter de laatste jaren een omschakeling plaats van het gebruik van LAS naar het gebruik van alkylsulfaat (FAS). Andere toepassingen van het natriumzout zijn bijvoorbeeld in afwasmiddelen, allesreinigers, schuurpoeders, in cementadditieven en in landbouwchemicaliën. De calciumzouten worden gebruikt als emulgator in pesticiden, de aminezouten in chemische wasserijen en ontvettingsmiddelen in de metaalindustrie, de isopropylaminezouten in handgels en de triethanolaminezouten in cosmetische reinigingsmiddelen, autoshampoos en bubblebaden (Ecosol, 1993a).

Structuur

LAS bestaat uit een alkylketen met daaraan een gesulfateerde fenyling gekoppeld (zie figuur 5.2.2).

Figuur 5.2.2 De structuur van lineair alkylbenzeensulfonaat (LAS)



Het commercieel gebruikte LAS is veelal een mengsel van alkylhomologen en/of isomeren (tabel 5.2.4). De ketenlengte varieert van C₁₀ tot C₁₃ waarbij de fenyling zich op positie 2 tot 6 kan bevinden. De plaats van de fenyling is afhankelijk van de grondstof en katalysator die bij de reactie van de alkylketen met de benzeenring worden gebruikt (tabel 5.2.5). Ongeveer 30% van het marktvolume in Europa wordt vanuit alkylchlorides geproduceerd met AlCl₃ als katalysator en 70% vanuit n-olefines met HF als katalysator (Ecosol, 1993a).

Tabel 5.2.4 Verdeling van de koolstofketens

	C-10	C-11	C-12	C-13
Spreiding (%)	5-15	30-40	20-40	15-30
Meestal (%)	13	31	31	25

Tabel 5.2.5 Positie van de fenyling

katalysator	2-fenyl	3-fenyl	4-fenyl	5-fenyl	6-fenyl
HF (%)	18	16	17	24	25
AlCl ₃ (%)	28	19	17	18	18

Bij de alkylering van benzeen ontstaan ook kleine hoeveelheden difenylalkanen en dialkylbenzenen. Tegenwoordig is het gehalte aan deze verbindingen in LAS echter kleiner dan 1%. Verder kan LAS nog 1-3% niet-gesulfoneerde alkylbenzenen (LAB) bevatten. Ook kunnen niet-lineaire alkylbenzeensulfonaten (bABS), dialkyltetralinsulfonaten (DATS) en dialkyl-indaan-sulfonaten als onzuiverheden in het eindproduct aanwezig zijn. Het niveau hiervan hangt af van de wijze van productie (Kölbener e.a., 1995a).

Testmethoden

LAS kan in het oppervlaktewater gemeten worden met dunnelaagchromatografie en fluorescendetectie. Met deze methode kunnen specifieke homologen en isomeren worden aangetoond tot concentraties van 1 µg/l. Concentraties van LAS kunnen ook bepaald worden met behulp van een kleurreactie van de sulfonaatgroep van LAS met methyleenblauw. Hierbij wordt de concentratie bepaald van MBAS (methyleenblauw actieve substantie). Het eerste intermediair in de afbraak van LAS (sulfofenylcarboxylaat) wordt echter niet gemeten als MBAS. Met MBAS-analyse kan dus alleen de intacte verbinding worden gemeten. Daarnaast is de kationische kleurstof methyleenblauw niet specifiek voor LAS maar reageert ook met allerlei andere natuurlijke stoffen. Afhankelijk van het medium dat gemeten wordt kan de bijdrage van LAS aan het totaal MBAS variëren van 2% in riviersediment tot 93% in rioolwater (Ecosol, 1993a).

Biodegradatie/verwijdering door de RWZI

Reeds in het riool vindt verwijdering van LAS plaats door adsorptie, biodegradatie en precipitatie, met een gemiddelde van 50% (Feijtel en Van de Plassche, 1995). Uit gemeten concentraties in influent en effluent van de RWZI is een verwijdering bepaald van gemiddeld 99,2% met een spreiding van 98,0-99,6%. Bij een laag belaste RWZI wordt deze verwijdering voor ± 54% veroorzaakt door biodegradatie en voor ± 44% door hechting aan het zuiveringsslib (Feijtel en Van de Plassche, 1995). Er zijn geen negatieve effecten bekend van LAS op de werking van de RWZI. Uit laboratoriumexperimenten is gebleken dat er geen schadelijke effecten optreden op de RWZI tot een concentratie van 30 mg MBAS/l (Painter, 1992).

De afbreekbaarheid van LAS is in vele testen gemeten (Schröberl e.a., 1988, Ecosol, 1993a). LAS blijkt volledig te worden afgebroken tot CO₂, H₂O en SO₄²⁻ en kan worden geclassificeerd als ready biodegradable. De gemeten halfwaardetijd voor oppervlaktewater varieert van 3,8 tot 7,9 dagen. In het commerciële LAS zijn echter onzuiverheden aanwezig die persistente metabolieten vormen. Zeer waarschijnlijk betreft het dialkyltetralinsulfonaten (DATS) en niet-lineaire alkylbenzeensulfonaten (bABS) (Kölbener, 1995a; Kölbener, 1995b). LAS kan niet worden afgebroken onder anaërobe (zuurstofloze) omstandigheden. Een selectie van de resultaten van afbreekbaarheidstesten is weergegeven in tabel 5.2.6.

Tabel 5.2.6 Afbreekbaarheid en verwijdering van LAS

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	45-76%	Sturm Test (OECD 301B)
	55-65%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
	73-84%	Mod OECD Screening Test (OECD 301E)
Inherent biodegradability	95%	SCAS-Test (OECD 302A)
	73-74%	Zahn-Wellens Test (OECD 302B)
Verwijdering RWZI	99,2%	Praktijkmetingen
	82-93%	Coupled Units Test (OECD 303A)

Concentraties

In een monitoringprogramma van het RIZA, de Universiteit van Amsterdam, het RIVM en de NVZ zijn de concentraties van LAS gemeten, in het rioolwater, in het influent van de RWZI (dus voor de zuivering) en in het effluent van de RWZI. Uit de concentraties in het effluent is een concentratie in het oppervlaktewater berekend op 100 meter stroomafwaarts van de RWZI. De berekende concentratie is een 90-percentielwaarde. Dit betekent dat in 90% van de berekeningen de waarde lager of gelijk aan deze waarde is (Feijtel en Van de Plassche, 1995). De gemeten en berekende concentraties zijn weergegeven in tabel 5.2.7. Bedacht moet worden dat deze concentraties gemeten/berekend zijn op basis van een verbruik van 13550 ton LAS in 1994. In 1995 was het verbruik van LAS in Nederland echter gedaald tot 11836 ton. Indien deze daling zich voortzet zal de concentratie in het oppervlaktewater lager zijn dan berekend voor 1994.

Tabel 5.2.7 Gemeten en berekende concentraties aan LAS in 1994

Influent RWZI	5,2 mg/l
Effluent RWZI	39 µg/l
Oppervlaktewater	3,7-9,2 µg/l

In het slib van de zuiveringsinstallatie worden in Europa concentraties gemeten van 2-27 g/kg voor primair slib en 0,3-0,9 g/kg voor secundair slib (Feijtel en Van de Plassche, 1995).

Gemeten concentraties in het sediment zijn sterk afhankelijk van de locatie. In de nabijheid van RWZI's zijn LAS-concentraties aangetroffen van 200 mg/kg maar meer stroomafwaarts was deze concentratie gedaald tot van 10 mg/kg (Painter, 1992). Gebleken is dat de LAS met langere alkylketens door de hogere adsorptiecoëfficiënt beter gebonden is aan het sediment dan LAS met kortere alkylketens. Een significante fractie van LAS is door adsorptie dan ook niet biologisch beschikbaar (Ecosol, 1993a).

Toxiciteit voor waterorganismen

Voor LAS zijn chronische toxiciteitswaarden bekend voor bacteriën, algen, kreeftachtigen, insecten, weekdieren en vissen. Zoutwater-organismen zijn over het algemeen gevoeliger voor LAS dan zoetwater-organismen door de hogere biologische beschikbaarheid van LAS in zoutwater in vergelijking met zoet water. De gevormde persistente metabolieten blijken niet toxisch voor algen of watervlooien (Kölbener, 1995). In tabel 5.2.8 is de spreiding in de gevonden waarden weergegeven. De bioaccumulatie van LAS is laag. In vissen zijn experimentele waarden gemeten van 10-100 l/kg; ophoping vindt dan plaats in de gal en galblaas (Painter, 1992). Op basis van de toxiciteitswaarden en de bioaccumulatiefactor dient LAS geclassificeerd te worden als zeer giftig voor waterorganismen (N. R50).

Tabel 5.2.8 Genormaliseerde NOEC-waarden van C_{11,8}LAS voor waterorganismen

Testorganisme	NOEC (mg/l)
Bacterien	35
Algen	0,058-105
Kreeftachtigen	0,13-6,6
Insecten	2,8
Weekdieren	0,025 (voor C11,8)
Vissen	0,19-4,8

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Met behulp van de methode Aldenberg/Slob is uit de NOEC-waarden voor zoetwaterorganismen (single-species) een maximaal toelaatbare concentratie (MTC) berekend van 320 µg/l. Voor LAS zijn ook in veldexperimenten NOEC-waarden bepaald (multi-species) variërend van 250-500 µg/l. Uit een combinatie van de NOEC-waarde afgeleid via Aldenberg/Slob en de NOEC-waarden van de veldexperimenten is voor de risico-evaluatie een MTC-waarde afgeleid van 250 µg/l (Feijtel en

Van de Plassche, 1995).

Bij vergelijking van de MTC-waarde (250 µg/l) met de concentraties in het oppervlaktewater (3,7-9,2 µg/l) kan een PEC/MTC-ratio berekend worden van 0,02-0,04 afhankelijk van de veronderstelde biodegradatie in het riool zelf. Dit betekent dat de concentraties in het oppervlaktewater een factor 25 tot 50 lager zijn dan de concentraties waarbij effecten kunnen worden verwacht en het risico op effecten dus zo goed als verwaarloosbaar is.

Toxiciteit voor planten en bodemorganismen

In de bodem worden onder aërobe omstandigheden halfwaardetijden gemeten van 3 -35 dagen, afhankelijk van de mate van acclimatisatie.

De toxiciteit van LAS voor gewassen is laag. EC₅₀ en NOEC-waarden voor de berekening van gewassen variëren van 10-1000 mg/l voor gerst, bonen, komkommer, sla en tomaten. Voor gewassen zelf zijn EC₅₀/NOEC-waarden gemeten van ±400 mg/kg. De concentraties in een met slib verrijkte bodem zijn circa 1-45 mg/kg (Painter, 1992). De kans op nadelige effecten in een met slib verrijkte bodem is dus klein.

5.2.3 Alkylsulfaat (AS)

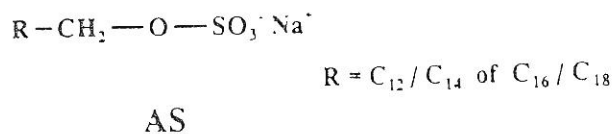
Inleiding

Alkylsulfaat (AS), ook wel vetalcoholsulfaat (FAS) of primair alkylsulfaat (PAS) genoemd, is een anionische tenside die veel wordt toegepast in allerlei poedervormige en vloeibare wasmiddelen. In deze producten wordt AS naast of als vervanger van lineair alkylbenzeensulfonaat (LAS) gebruikt. Daarnaast wordt AS ook toegepast in afwasmiddelen, allesreinigers en allerlei cosmetica zoals tandpasta en shampoos (Painter, 1992). In 1995 werd in Nederland 2838 ton gebruikt (NVZ, 1997).

Structuur

AS bestaat uit een alkylketen van twaalf tot achttien koolstofatomen met daaraan een sulfaatgroep gekoppeld (zie figuur 5.2.3).

Figuur 5.2.3 De structuur van alkylsulfaat (AS)



Het commercieel verkrijgbare AS bestaat veelal uit een range van homologen die gerelateerd kan worden aan de gebruikte vetzuren of het destillatiemengsel. C₁₂₋₁₄-AS is meestal gebaseerd op een mengsel van palmpitolie en kokosolie maar kan ook van petrochemische oorsprong zijn. De tenside heeft goede schuimeigenschappen en een goede waswerking bij lage temperaturen. C_{16/18}-AS is gebaseerd op palmolie. De verbinding heeft goede emulgerende eigenschappen en juist een betere werking waswerking bij hoge temperaturen (Stalmans e.a., 1995).

Analysemethoden

De concentratie aan AS kan bepaald worden via een kleurreactie door het verschil te bepalen tussen de concentratie aan methyleenblauwe actieve stof (MBAS) van een monster voor en na zure hydrolyse. AS en alkylethersulfaten (AES) worden namelijk in tegenstelling tot LAS snel gehydrolyseerd door zuren. Na de hydrolyse kan detectie plaatsvinden van AS (en AES) met

gaschromatografie (GC) of infraroodspectroscopie. Andere analysemethoden betreffen extractie gevolgd door GC of analyse met dunnelaagchromatografie gevolgd door fluorescentiedetectie (detectielimiet 1 µg/l) of zwavelspecifieke emissiespectrometrie (Painter, 1992).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

Reeds in het riool vindt verwijdering van AS plaats met gemiddeld 55% (Feijtel en Van de Plassche, 1995). De verwijdering in de RWZI's is hoog. Uit metingen in het influent en effluent van RWZI's in Nederland is een gemiddelde verwijdering gemeten van 99,2% (spreiding 99,0-99,6%).

De afbreekbaarheid van AS is in verschillende testen gemeten. Hieruit blijkt dat AS als ready biodegradable geïnclassificeerd mag worden. Uit de beperkte gegevens lijkt de lengte van de alkylketen weinig effect te hebben op de afbreekbaarheid. (Painter, 1992). De resultaten van de verschillende experimenten zijn weergegeven in tabel 5.2.9.

Bij concentraties hoger dan 100 mg/l vinden er nadelige effecten plaats op de werking van de RWZI zoals inhibitie van de nitrificatie (omzetting van stikstofverbindingen in nitraat) waardoor de degradatie van organische N-verbindingen met 25% wordt gereduceerd (Painter, 1992).

Tabel 5.2.9 Afbreekbaarheid en verwijdering van AS

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	91%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
	80% (oxo-alcoholsulfaat)	Closed Bottle Test (OECD 301D)
	88%	Mod OECD Screening Test (OECD 301E)
Verwijdering RWZI	99,2%	Praktijkmetingen
	97±7% (C ₁₆₋₁₈ AS)	Coupled Units Test (OECD 303A)

Concentraties

In Nederland zijn alleen concentraties van AS gemeten in het influent en effluent van RWZI's. Op basis van deze concentraties is met behulp van een verdunningsfactor van 5-10 een berekening gemaakt van de concentratie in het oppervlaktewater. De gemeten en berekende concentraties zijn weergegeven in tabel 5.2.10. Bedacht moet worden dat de gemeten influent- en effluent concentraties gebaseerd zijn op een verbruik van 2700 ton AS in 1994. In 1995 was het verbruik van AS in Nederland echter gestegen tot 2838 ton. Indien deze stijging zich voortzet zal de concentratie in het oppervlaktewater hoger zijn dan berekend voor 1994.

Tabel 5.2.10 Gemeten en berekende concentratie AS in Nederland in 1994

Influent RWZI	0,6 mg/l
Effluent RWZI	5,7 µg/l
Oppervlaktewater	0,6 - 1,1 µg/l

Toxiciteit voor waterorganismen

Er zijn acute toxiciteitswaarden bekend voor bacteriën, algen, kreeftachtigen, wormen, insecten, weekdieren en vissen. Als gevolg van deze waarden dient AS geïnclassificeerd te worden als zeer giftig voor waterorganismen en milieugevaarlijk (N, R50). De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.2.11

De bioaccumulatie van AS in vissen is laag. Voor de karper werd voor het totale lichaam een bioaccumulatiefactor vastgesteld van 4 l/kg. Indien de vis weer in schoon water wordt gebracht, is binnen 3 dagen de helft van het AS uit het lichaam van de vis verdwenen (Painter, 1992).

Tabel 5.2.11 LC₅₀-waarden van AS voor waterorganismen

Organismen	LC ₅₀ (mg/l)
Bacterien	>100 (EC ₅₀)
Algen	1,3-50 (NOEC-EC ₅₀)
Wreeftachtigen	0,6-162
Wormen	15,2
Insecten	44-78
Weekdieren	0,35-16,2 (EC ₅₀)
Vissen	0,78-70

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Met behulp van de EPA-extrapolatiemethode kan uit laagste LC₅₀-waarde en een extrapolatiefactor van 100 een maximaal toelaatbare concentratie (MTC) voor zoetwaterorganismen berekend worden van 3,5 µg/l. Deze concentratie ligt in de buurt van de concentraties van AS die voor het oppervlaktewater in Nederland berekend zijn (0,6 - 1,1 µg/l). Alhoewel de hieruit volgende PEC/MTC ratio van 0,2 - 0,3 geen aanleiding geeft tot bezorgdheid is het risico voor het aquatisch ecosysteem niet verwaarloosbaar. Het is echter niet waarschijnlijk dat AS voor waterorganismen veel toxischer is (factor 100) dan andere anionische tensiden als lineair alkylbenzeensulfonaat of alkylethersulfaat. De met de extrapolatiemethoden berekende MTC-waarde is dan ook waarschijnlijk een factor 100 te laag waardoor de PEC/MTC-ratio in werkelijkheid een factor 100 lager zou uitvallen. Meer chronische toxiciteitstesten voor AS via laboratoriumexperimenten of veldstudies zouden hierover meer duidelijkheid kunnen geven.

Toxiciteit voor planten

Bij AS-concentraties vanaf 10 mg/l zijn effecten op gewassen waargenomen. Bij een experiment met maïsplanten werd de lengte en het drooggewicht van de maïsplanten verhoogd bij concentraties vanaf 10 mg/l. Inhibitie van de ontkieming van gerstzaden trad op na behandeling van de zaden met 288 mg/l. Rijstplanten in een oplossing van 50 mg/l vertonen geelkleuring van de bladeren en inhibitie van de wateropname door de wortels en van de fotosynthese. Uit experimenten waarbij AS in de bodem werd gebracht blijkt echter dat AS hierin goed wordt afgebroken (Painter, 1992).

5.2.4 Alkylethersulfaat (AES)

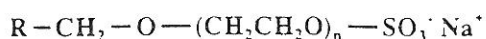
Inleiding

Alkylethersulfaten, ook wel alkylethoxysulfaatesters genoemd, zijn veelgebruikte anionische tensiden. In 1995 werd in Nederland 4326 ton gebruikt (NVZ, 1997). Bijna 90% van het marktvolume wordt gebruikt in poedervormige en vloeibare textielwasmiddelen, handafwasmiddelen en producten voor de persoonlijke verzorging. Kenmerkende eigenschappen van de alkylethersulfaten zijn de verminderde gevoeligheid voor hard water, het hoge schuimende vermogen en de zachtheid voor de huid (NVZ, 1994a).

Structuur

AES zijn primaire sulfaatesters van alkylethoxylaten (zie figuur 5.2.4). De alkylketen (R) is een mengsel van lineaire en enkelvoudig vertakte ketens met 12 tot 15 koolstofatomen (NVZ, 1994a).

Figuur 5.2.4 De structuur van alkylethersulfaat (AES)



De alkylketen bij AES kan zijn afgeleid van aardolie, palmpitolie of kokosolie (Stalmans, 1995). Meestal is AES gebaseerd op natuurlijke lineaire alcoholen. De synthetische oxo-alcoholen kunnen tot 60% enkelvoudig vertakte koolstofketens bevatten. Het aantal ethoxylaategroepen varieert normaliter van 1-4. Aangezien bij de productie van AES een deel niet geëthoxyleerd wordt, bevat het commerciële AES nog aanzienlijke hoeveelheden (20-50%) alkylsulfaat (NVZ, 1994a)

Testmethoden

De concentratie aan AES kan bepaald worden via een kleurreactie door het verschil te bepalen tussen de concentratie methyleen blauw actieve stof (MBAS) van een monster voor en na zure hydrolyse. AES en alkylsulfaten (AS) worden namelijk in tegenstelling tot lineair alkylbenzeen-sulfonaat (LAS) snel gehydrolyseerd door zuren. Na de hydrolyse kan detectie plaatsvinden van AES (en AS) met gaschromatografie (GC) of infraroodspectroscopie (IR). Andere analysemethoden betreffen dunnelaagchromatografie gevolgd door detectie met UV, IR of NMR (kernspinresonantie) en hogedruk-chromatografie gevolgd door detectie met zwavelspecifieke emissiespectrometrie (Painter, 1992)

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

Al voor AES de RWZI bereikt wordt het in het riool al met gemiddeld 11% afgebroken (Feijtel en Van de Plassche, 1995). Uit de gemeten concentraties in influent en effluent van de RWZI is een verwijdering bepaald van gemiddeld 99,6% met een spreiding van 99,3-99,9%. Bij een laag belaste RWZI wordt deze verwijdering voor ± 75% veroorzaakt door biodegradatie en voor ± 22% door hechting aan het zuiveringsslib (Feijtel en Van de Plassche, 1995).

Uit laboratoriumexperimenten is gebleken dat AES snel en volledig wordt afgebroken. AES kan daarmee als ready biodegradable geclassificeerd worden. In het oppervlaktewater is een halfwaardetijd vastgesteld van 6,3 dagen (NVZ, 1994a). De afbreekbaarheid wordt negatief beïnvloed door meervoudige vertakkingen in de alkylketen en door een langere ethoxylaategroepen. In tabel 5.2.12 zijn de resultaten van de verschillende afbreekbaarheidstesten weergegeven.

Tabel 5.2.12 Afbreekbaarheid en verwijdering van AES

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	65-83%	Mod. Sturm test (OECD 301B)
	72-101%	Mod. MITI Test (I) (OECD 301C)
	58-100%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
	90-94%	Mod. OECD Screening Test (OECD 301E)
Verwijdering RWZI	99,6%	Praktijkmetingen
	67-99%	Coupled Units Test (OECD 303A)

Onder anaërobe omstandigheden kan AES ook worden afgebroken, echter niet zo snel als onder aërobe omstandigheden en niet zo snel als de alkylsulfaten en de alcohollethoxylaten.

Concentraties (Feijtel en Van de Plassche, 1995)

In een monitoringprogramma van het RIZA, de Universiteit van Amsterdam, het RIVM en de NVZ zijn de concentraties van AES gemeten, in het rioolwater, in het influent van de RWZI (dus voor de zuivering) en in het effluent van de RWZI. Uit de concentraties in het effluent is een concentratie in het oppervlaktewater berekend op 100 meter stroomafwaarts van de RWZI. De berekende concentratie is een 90-percentielwaarde. Dit betekent dat in 90% van de berekeningen de waarde lager of gelijk aan deze waarde is. De concentraties zijn weergegeven in tabel 5.2.13. Bedacht moet worden dat deze concentraties gemeten/berekend zijn op basis van het verbruik in 1994. Het verbruik van AES vertoont echter een lichte stijging. De concentratie in het oppervlaktewater zal dan ook stijgen ten opzichte van de concentratie berekend voor 1994.

Tabel 5.2.13 Concentratie AES in verschillende milieucompartimenten in Nederland in 1994

Influent RWZI	3,2 mg/l
Effluent RWZI	6,5 µg/l
Oppervlaktewater	1,2-2,9 µg/l

Verder zijn in Groot-Brittannië berekeningen gemaakt van concentraties in o.a. zuiveringsslib en een met slib verrijkte bodem op basis van de geproduceerde hoeveelheid, het waterverbruik, de afbreekbaarheid, etc. Hierbij zijn voor het zuiveringsslib concentraties berekend van 0,4% (w/w) en voor een met slib verrijkte bodem van 0,1 mg/kg (Painter, 1992). Er moet echter bedacht worden dat de berekende concentratie in het effluent in Groot-Brittannië aanzienlijk hoger was dan gemeten in Nederland (100 µg/l versus 6,5 g/l). De influent concentratie was ongeveer gelijk.

Toxiciteit voor waterorganismen

Van AES zijn chronische toxiciteitswaarden bekend voor algen, radardiertjes, kreeftachtigen en vissen (Feijtel en Van de Plassche, 1995). De genormaliseerde NOEC-waarden zijn weergegeven in tabel 5.2.14.

Tabel 5.2.14 Genormaliseerde NOEC-waarden van AES (C₁₂,EO₄) voor waterorganismen

Organisme	NOEC (mg/l)
Algen	0,73-5,2
Radardiertjes	0,36-1,4
Kreeftachtigen	1,1-2,3
Vissen	0,87-1,6

Op basis van de verschillende toxiciteitswaarden dient AES geclassificeerd te worden als vergiftig voor waterorganismen. De hieruitvolgende etikettering is afhankelijk van de mate van bioaccumulatie of grootte van de octanol-water partiticoëfficiënt.

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Met behulp van de methode Aldenberg/Slob is uit de genormaliseerde NOEC-waarden voor zoetwaterorganismen een maximaal toelaatbare concentratie (MTC) berekend van 400 µg/l. Uit een veldexperiment (multispecies) is een genormaliseerde NOEC-waarde afgeleid van 1,5 mg/l. Aan de hand van deze gegevens is voor de risico-evaluatie een MTC-waarde vastgesteld van 400 µg/l (NVZ, 1994a).

Bij vergelijking van de MTC-waarde (400 µg/l) met de concentraties in het oppervlaktewater (1,2-2,9 µg/l) kan een PEC/MTC-ratio berekend worden van < 0,01 (Feijtel en Van de Plassche). Dit betekent dat de concentraties in het oppervlaktewater meer dan een factor 100 lager zijn dan de concentraties waarbij effecten kunnen worden waargenomen en het risico voor het aquatische ecosysteem door het gebruik van AES verwaarloosbaar klein is.

Toxiciteit voor gewassen

Als de zaden van gewassen zoals sojabonen, erwten en uien worden behandeld met 100/1000 mg/l AES wordt de snelheid en mate van kieming verhoogd (Painter, 1992). Er zijn geen andere gegevens bekend over de toxiciteit van AES voor gewassen.

5.2.5 Secundaire alkaansulfonaten (SAS)

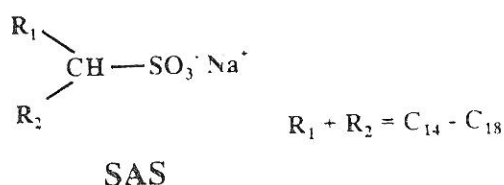
Inleiding

Secundaire alkaansulfonaten (SAS), zijn anionische tensiden die vooral worden gebruikt in vloeibare wasmiddelen, afwasmiddelen en shampoos, vaak in combinatie met alkylethersulfaten. Aangezien de verbinding moeilijk te sproeidrogen is, wordt SAS niet veel gebruikt in poedervormige producten (Painter, 1992). In 1995 werd in Nederland 1099 ton SAS gebruikt (NVZ, 1997)

Structuur

SAS bestaat uit een alkylketen van veertien tot achttien koolstofatomen met een sulfaatgroep aan de keten gekoppeld (zie figuur 5.2.5). De alkylketen is afgeleid van aardolie.

Figuur 5.2.5 De structuur van secundair alkaansulfonaat (SAS)



Testmethoden

De concentratie aan SAS kan bepaald worden door via een kleurreactie de concentratie aan methyleenblauwe actieve stof (MBAS) van een monster voor en na zure hydrolyse te bepalen. Aangezien SAS niet gehydrolyseerd kan worden door zuren, kan het gehalte aan SAS (incl. lineair alkylbenzeensulfonaat en α -olefinesulfonaten) bepaald worden. Na de hydrolyse dient detectie plaats te vinden. Andere analysemethoden betreffen dunnelaagchromatografie gevolgd door gaschromatografie of kernspinresonantie (NMR) of analyse met hogedruk-vloeistofchromatografie (Painter, 1992).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

Uit verschillende laboratoriumexperimenten blijkt dat SAS geclassificeerd kan worden als ready biodegradable. Tevens blijkt uit simulatietesten dat de verbinding goed verwijderd wordt in de RWZI (Falbe, 1987). Hierbij hangt de mate van verwijdering af van de beginconcentratie van de verbinding (Painter, 1992). Uit de beperkte gegevens lijkt dat de afbreekbaarheid voor langere alkylketens (C_{17} - C_{21}) verlaagd is. In tabel 5.2.15 zijn de resultaten van de verschillende afbreekbaarheidstesten weergegeven.

Tabel 5.2.15 Afbreekbaarheid en verwijdering van SAS

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	73% 80%	Closed Bottle Test (OECD 301D) Mod. OECD Screening Test (OECD 301E)
Verwijdering RWZI	93±5%	Coupled Units Test (OECD 303A)

Onder zuurstofloze omstandigheden kan SAS niet worden afgebroken (Painter, 1992).

Concentraties

In Nederland zijn geen concentraties van SAS gemeten. Daarom is de concentratie voorspeld op basis van het verbruik van SAS, het waterverbruik, de verwijdering in de RWZI en de verdunning in het oppervlaktewater (zie paragraaf 3.3). De berekende concentraties zijn weergegeven in tabel 5.2.16.

Tabel 5.2.16 Berekende concentratie SAS in influent, effluent en oppervlaktewater in Nederland 1995

Influent RWZI	0,9 mg/l
Effluent RWZI	0,06 mg/l
Oppervlaktewater	6,6 - 13,2 µg/l

Toxiciteit voor waterorganismen

Er zijn acute toxiciteitswaarden bekend voor algen, kreeftachtigen en vissen (Painter, 1992). Uit deze waarden blijkt dat SAS dient te worden geclassificeerd als vergiftig voor waterorganismen. De hieruitvolgende etikettering is afhankelijk van de mate van bioaccumulatie of grootte van de octanol-water partiticoëfficiënt. De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.2.17

Tabel 5.2.17 EC₅₀-waarden voor waterorganismen voor C₁₄₋₁₈SAS

Organismen	EC ₅₀ (mg/l)
Algen	3,7-32,4
Kreeftachtigen	3,3-111
Vissen	1,3-144

Voor alle waterorganismen geldt dat de toxiciteit toeneemt met toenemende ketenlengte.

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Met behulp van de EPA-extrapolatiemethode kan uit de laagste EC₅₀-waarde met een extrapolatiefactor van 100 een maximaal toelaatbare concentratie (MTC) voor het ecosysteem berekend worden van 13 µg/l. Bij vergelijking met de voorspelde concentraties kan een PEC/MTC ratio berekend worden van 0,5 - 1,0. Dit betekent dat indien sprake is van een lage verdunningsfactor voor het oppervlaktewater, de PEC/MTC ratio een reden tot bezorgdheid vormt en daarmee een aanleiding is om extra onderzoek uit te voeren. De grootte van de extrapolatiefactor geeft echter al aan dat de onzekerheid in de MTC-waarde groot is en de berekende waarde mogelijk te laag is. Met de uitvoering van extra toxiciteitstesten voor verschillende waterorganismen zou over de MTC-waarde meer duidelijkheid verkregen kunnen worden.

5.2.6 α -Olefinesulfonaten (AOS)

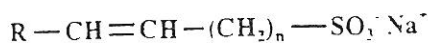
Inleiding

α -Olefinesulfonaten (AOS) zijn anionische tensiden die wel worden gebruikt in fijnwasmiddelen, afwasmiddelen, shampoos, bubblebaden en stukken synthetische zeep (Painter, 1992). Het gebruik aan α -olefinesulfonaat in Nederland is niet precies bekend maar ligt vermoedelijk lager dan 50 ton per jaar.

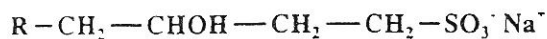
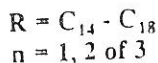
Structuur

AOS bestaan uit een mengsel van 60-65% alkenylsulfonaten en 35-40% hydroxy-alkaansulfonaten en nog kleine hoeveelheden andere componenten zoals 1,2-, 1,3- en 1,4- sulfonen, disulfonaten en sulfonsulfonzuren. Beide hoofdcomponenten bestaan gemiddeld uit lineaire ketens met 14 tot 18 koolstofatomen die zijn afgeleid uit aardolie (zie figuur 5.2.6) (Painter, 1992).

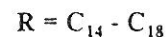
Figuur 5.2.6 De structuur van α -olefinesulfonaat (AOS)



alkeen-1-sulfonaten



hydroxy-alkaan-1-sulfonaten



Testmethoden

De concentratie aan AOS kan niet goed bepaald worden met methyleenblauwe actieve stof (MBAS) aangezien de complexen van disulfonaten niet goed met methyleenblauw geëxtraheerd kunnen worden. Bepaling van het totaal aan AOS kan wel plaatsvinden door een kleurreactie met MBAS, gevolgd door infraroodspectroscopie. Analyse van de verschillende verbindingen kan plaatsvinden met dunnelaagchromatografie gevolgd door kernspinresonantie (NMR)/ gaschromatografie of door analyse met hogedruk-chromatografie (Painter, 1992).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

AOS kan geclassificeerd worden als ready biodegradable. De verbinding wordt ook goed verwijderd in de RWZI. Er bestaat onduidelijkheid of de verschillende verbindingen in AOS even snel worden afgebroken. Uit sommige experimenten blijkt dat de hydroxyalkaansulfonaten langzamer worden afgebroken dan de alkeensulfonaten ($\pm 30\%$ versus $\pm 70\%$). Andere experimenten wijzen echter in de richting van eenzelfde mate van afbraak. In tabel 5.2.18 zijn de resultaten van de verschillende afbreekbaarheidstesten weergegeven. Uit de beperkte gegevens lijkt er geen relatie te bestaan tussen de mate van afbraak en de lengte van de alkylketen (Painter, 1992).

Tabel 5.2.18 Afbreekbaarheid en verwijdering van AOS

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	85%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
	85%	Mod. OECD Screening Test (OECD 301E)
Verwijdering RWZI	88%	Coupled Units Test (OECD 303A)

Concentraties

In Nederland zijn geen concentraties van AOS gemeten. Daarom is de concentratie voorspeld op basis van het maximale verbruik van AOS, het waterverbruik, de verwijdering in de RWZI en de verdunning in het oppervlaktewater (zie paragraaf 3.3). De berekende concentraties zijn weergegeven in tabel 5.2.19.

Tabel 5.2.19 Berekende maximale concentratie AOS in Nederland in 1995

Influent RWZI	0,04 mg/l
Effluent RWZI	5,1 μ g/l
Oppervlaktewater	0,5 - 1,0 μ g/l

Toxiciteit voor waterorganismen

Er zijn acute toxiciteitswaarden bekend voor algen, kreeftachtigen en vissen (Painter, 1992). Op basis van deze waarden dient AOS geclassificeerd te worden als zeer vergiftig voor waterorganismen en milieugevaarlijk (N). De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.2.20. Voor vissen neemt de toxiciteit toe met toenemende ketenlengte.

Tabel 5.2.20 EC₅₀-waarden voor waterorganismen voor AOS

Organismen	EC ₅₀ (mg/l)
Algen	10-100
Kreeftachtigen	5-50
Vissen	0,5-10,1

Met behulp van de EPA-extrapolatiemethode kan uit de laagste LC₅₀-waarde met een extrapolatiefactor van 100 een maximaal toelaatbare concentratie voor het ecosysteem berekend worden van 0,005 mg/l. Bij vergelijking met de voorspelde concentratie kan hieruit een PEC/MTC ratio berekend worden van 0,1 - 0,2. Hieruit blijkt dat zelfs bij een worst-case aanname over het verbruik van AOS, er geen aanleiding is tot bezorgdheid voor het aquatisch ecosysteem. Met betere gegevens over zowel het verbruik als de aquatische toxiciteit kan echter wel een meer nauwkeurige risicoschatting worden uitgevoerd.

Toxiciteit voor gewassen

Bij dagelijkse beregening met concentraties van 0-40 mg/l van C₁₅₋₁₈AOS zijn geen effecten op de kieming of groei van tomaten, gerst en bonen waargenomen. In een andere studie zijn echter bij concentraties groter dan 10 mg/l wel effecten waargenomen bij radijs, chinese kool en rijstculturen (Painter, 1992).

5.3 Niet-ionische tensiden

Niet-ionische tensiden, ook wel niet- of nonionogene tensiden genoemd, zijn tensiden die opgelost in water ongeladen zijn. Ze bestaan uit een alkylketen, afkomstig van aardolie of plantaardige oliën met daaraan een hydrofiel (waterminnende) groep gekoppeld. Deze groep bestaat meestal uit eenheden van ethyleenoxide (alcoholethoxylaten) maar kan bijvoorbeeld ook bestaan uit ethanalamides. Niet-ionische tensiden worden in allerlei was- en reinigingsmiddelen toegepast. Ze kunnen de waskracht versterken door de gezamenlijke toepassing met anionische tensiden. Daarnaast hebben ze een betere waswerking voor textiel bij lagere temperaturen en voor synthetisch textiel en zijn ze maar weinig gevoelig voor hard water. In deze paragraaf zullen de belangrijkste niet-ionische tensiden worden besproken.

5.3.1 Alcoholethoxylaten (AEO)

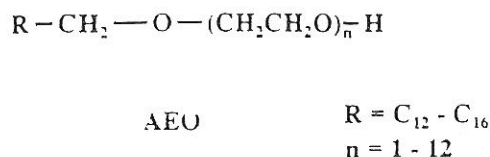
Inleiding

Alcoholethoxylaten (AE of AEO), ook wel alcoholpolyglycoethers genoemd, worden sinds 1930 gebruikt in allerlei huishoudelijke en institutionele was- en reinigingsmiddelen. Daarnaast worden de verbindingen ook gebruikt in cosmetica, de landbouw, en de textiel-, papier- en olie-industrie. Bij wasmiddelen hebben ontwikkelingen zoals de verlaging van de dosering, de ontwikkeling van fosfaatloze wasmiddelen, het wassen bij lagere temperaturen, het hogere gebruik van synthetische vezels en de toename van vloeibare formuleringen geleid tot een toename van het gebruik van alcoholethoxylaten. In Nederland werd in 1995 voor de huishoudelijke en institutionele reinigingsmiddelen samen 8919 ton gebruikt (NVZ, 1997).

Structuur

Alcoholethoxylaten bestaan uit een alcohol die via een etherverbinding gekoppeld is aan een ethoxylaatketen (zie figuur 5.3.1).

Figuur 5.3.1 De structuur van alcoholethoxylaat (AEO)



De alkylketen heeft meestal twaalf tot zestien koolstofatomen, terwijl de ethoxylaatketen uit één tot twaalf ethyleenoxide-eenheden kan bestaan (NVZ, 1994c). C_{12/14}-alcoholen kunnen zijn afgeleid van kokosolie en palmpitolie en C_{12/15}-alcoholen van aardolie. De ethoxylaatketen is altijd van aardolie afgeleid (Schul, 1995). In West-Europa zijn 60% van de in was- en reinigingsmiddelen gebruikte AE afgeleid van aardolie en 40% van plantaardige oliën (Schul, 1995). Commerciële AE bevatten ook 0,5-2% (w/w) polyethyleenglycolen, 0,1-0,2% kaliumacetaat en 2-5% vrije alcohol (NVZ, 1994c).

Analyse

Er zijn veel verschillende methoden beschikbaar voor de analyse van AE. Met behulp van kleurreacties wordt de concentratie van de intacte verbinding uitgedrukt als Actieve Stof voor Bismuth Jodide (BiAS) of voor Cobalt Thiocynaat (CTAS). De detectielimiet van deze methode varieert van 10 tot enkele honderden microgrammen per liter (NVZ, 1994c). Deze analysemethode kan gebruikt worden om de primaire afbraak van het product te meten. Andere analysemethoden betreffen gaschromatografie en hogedruk-chromatografie die vooral geschikt zijn voor kwantitatieve analyses. Met infraroodspectroscopie, kernspinresonantie (NMR) of massaspectrometrie kan vervolgens de identiteit en structuur van de verbindingen bepaald worden (Holt e.a., 1992).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

Reeds in het riool vindt verwijdering van AE plaats door biodegradatie en adsorptie met een gemiddelde van 42%. Uit de gemeten concentraties in influent en effluent van de RWZI is een verwijdering bepaald van gemiddeld 99,8% met een spreiding van 99,6-99,9%. Bij een laag belaste RWZI wordt deze verwijdering voor ± 69% veroorzaakt door biodegradatie en voor ± 29% door hechting aan het zuiveringsslib (Feijtel en Van de Plassche, 1995).

De afbreekbaarheid van AE is in vele testen gemeten. De primaire afbreekbaarheid is hoog (96-100% BiAS of CTAS). Uit testen voor meting van de totale afbreekbaarheid blijkt dat AE als ready biodegradable geclassificeerd kan worden (zie tabel 5.3.1). Dit geldt ook voor producten met meer dan 50% enkelvoudig vertakte alcoholen (NVZ, 1994c).

Uit laboratoriumexperimenten blijkt dat AE onder zuurstofloze omstandigheden volledig kan worden afgebroken (NVZ, 1994c).

Tabel 5.3.1 Afbreekbaarheid en verwijdering van C₁₂₋₁₄EO₁₋₄

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	62-93%	Sturm Test (OECD 301B)
	35-65%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
	82-95%	Mod. OECD Screening Test (OECD 301E)
Verwijdering RWZI	99,8%	Praktijkmetingen
	84%	Coupled Units Test (OECD 303A)

Concentraties (Feijtel en Van de Plassche, 1995)

In een monitoringprogramma van het RIZA, de Universiteit van Amsterdam, het RIVM en de NVZ zijn de concentraties van AE gemeten, in het rioolwater, in het influent van de RWZI (dus voor de zuivering) en in het effluent van de RWZI. Uit de concentraties in het effluent is een concentratie in het oppervlaktewater berekend op 100 meter stroomafwaarts van de RWZI. De berekende concentratie is een 90-percentielwaarde. Dit betekent dat in 90% van de berekeningen de waarde lager of gelijk aan deze waarde is. De gemeten en berekende concentraties zijn weergegeven in tabel 5.3.2. Bedacht moet worden dat deze concentraties gemeten/berekend zijn op basis van een verbruik in 1994. Het verbruik aan AEO laat echter een dalende trend zien. Indien deze daling zich voortzet zal de concentratie in het oppervlaktewater lager zijn dan berekend voor 1994.

Tabel 5.3.2 Gemiddelde gemeten en berekende concentraties aan $C_{12,14}AE$ in 1994

Influent RWZI	3,0 mg/l
Effluent RWZI	6,2 μ g/l
Oppervlaktewater	0,5-1,3 μ g/l

Toxiciteit voor waterorganismen

Van AE zijn chronische toxiciteitswaarden bekend voor algen, radardiertjes, kreeftachtigen, weekdieren en vissen. De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.3.3. Op basis van de toxiciteitswaarden dient AE als zeer vergiftig voor waterorganismen en milieugevaarlijk (N) geclassificeerd te worden.

Tabel 5.3.3 Genormaliseerde NOEC-waarden van $C_{13,3}EO_{8,2}$ voor waterorganismen

Organismen	NOEC (mg/l)
Algen	0,37-17
Radardiertjes	1,3
Kreeftachtigen	0,15-48
Weekdieren	5,5
Vissen	0,17-4,8

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Met behulp van de methode Aldenberg/Slob is uit de NOEC-waarden voor zoetwaterorganismen een maximaal toelaatbare concentratie (MTC) berekend van 110 μ g/l. In veldexperimenten zijn NOEC-waarden bepaald variërend van 42-380 μ g/l (genormaliseerde waarden). Uit een combinatie van de NOEC-waarden van Aldenberg/Slob (single-species) en de NOEC-waarden van de veldexperimenten (multi-species) is voor de risico-evaluatie een MTC-waarde afgeleid van 110 μ g/l voor AE, $C_{13,3}EO_{8,2}$ (Feijtel en Van de Plassche, 1995).

Bij vergelijking van de MTC-waarde met de concentraties in het oppervlaktewater kan een PEC/MTC-ratio berekend worden van $\leq 0,01$. Dit betekent dat de concentraties in het oppervlaktewater minimaal een factor 100 lager zijn dan de concentraties waarbij effecten kunnen worden verwacht en het risico voor het aquatische ecosysteem door het gebruik van AEO verwaarloosbaar klein is.

5.3.2 Alkylfenoethoxylaten (APEO)

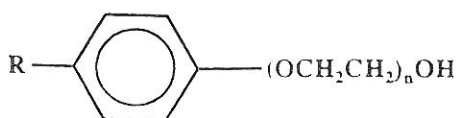
Inleiding

Alkylfenoethoxylaten (APEO) zijn een groep van niet-ionische tensiden die geruime tijd gebruikt zijn in huishoudelijke en industriële toepassingen. Vooral nonylfenoethoxylaate (NPEO) is lange tijd veel gebruikt. Door de persistentie van het afbraakproduct nonylfenol is het gebruik van APEO echter sterk teruggedrongen. Bovendien is gebleken dat nonylfenol bij zowel *in vivo* als *in vitro* testen oestrogene effecten laat zien (RIVM, 1996). Vanaf 1995 hebben de leden van de Nederlandse Vereniging van Zeepfabrikanten het gebruik van APEO in hun producten vrijwillig gestaakt. Het door de NVZ geregistreerde verbruik bedroeg in 1995 echter toch nog 90 ton (NVZ, 1997). In het jaar 2000 dient ook het gebruik van APEO in alle andere toepassingen te zijn gestopt. Momenteel worden APEO nog vooral toegepast als emulgator in de chemische industrie, als bevochtigmiddel, dispergeermiddel of emulgator in de verfindustrie en als ontvettingsmiddel van metalen. Het totale gebruik van APEO in Nederland in 1995 is geschat op 700-1000 ton (Westra en Vollebregt, 1995). Volgens de criteria van de Wet Milieugevaarlijke Stoffen moeten APEO geclassificeerd worden als milieugevaarlijk (N).

Structuur

APEO bestaan uit een alkylketen die via een benzeenring gekoppeld is aan een ethoxylaateketen. De alkylketen is afgeleid uit aardolie en kan bestaan uit acht tot zestien koolstofatomen. Bij commercieel gebruikte APEO bestaat de alkylketen meestal uit acht, negen of twaalf koolstofatomen (Kiewiet, 1992). De APEO met secundair of tertiair vertakte alkylketens blijken niet aan de wettelijke afbreekbaarheidseis van 80% te voldoen. De ethoxylaateketen bestaat meestal uit twaalf tot dertien ethyleenoxide-eenheden. De structuur van APEO is weergegeven in figuur 5.3.2.

Figuur 5.3.2 De structuur van alkylfenoethoxylaate (APEO)



R = C8-C16, lineair of vertakt
n = 1-30, meestal 12-13

APEO

Analyse

APEO kunnen het meest eenvoudig kwantitatief geanalyseerd worden met behulp van HPLC. De detectielimiet is afhankelijk van de detectiemethode. Concentraties van 1 $\mu\text{g/l}$ kunnen met UV-detectie worden aangetoond. Andere technieken betreffen gaschromatografie/massaspectrometrie met bijvoorbeeld chemische ionisatie (Holt, 1992).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

APEO zijn primair goed afbreekbaar (Falbe, 1987). De APEO voldoen hiermee aan de wettelijke eisen voor primaire afbreekbaarheid. De totale afbraak is echter veel lager (Falbe, 1987). Dit wordt veroorzaakt door de vorming van persistente metabolieten als nonylfenol (NP), nonylfenolmono- en diethoxylaate (NP1EO respectievelijk NP2EO) en nonylfenolcarboxylzuren (NP1EC en NP2EC) (Ahel, 1994).

De verwijdering van APEO in de RWZI is vrij hoog ($\pm 90\%$) (Brown e.a., 1987). Hiervan is een deel verwijderd door hechting aan het slib. Volgens Ahel e.a. (1994) hecht $\pm 20\%$ van het

inkomende APEO aan het slib. In tabel 5.3.4 zijn de resultaten van de verschillende afbreekbaarheidstesten weergegeven.

Tabel 5.3.4 Afbreekbaarheid en verwijdering van APEO

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Primaire afbreekbaarheid	84-96%	OECD Screening, Confirmatory Test
Ready biodegradability	29%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
Verwijdering RWZI	90%	Coupled Units Test (OECD 303A)

Concentraties

In verschillende landen van Europa (Engeland, Duitsland, Zwitserland) zijn in de periode van 1984-1986 de concentraties gemeten van zowel alkylfenolethoxylaat als van de verschillende afbraakproducten (Holt, 1992; Ahel, 1994). De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.3.5. Nonylfenolethoxylaat-verbindingen met meer dan 5 ethyleenoxidegroepen zijn niet gedetecteerd in het oppervlaktewater.

Tabel 5.3.5 Concentraties van APEO en afbraakproducten in influent, effluent en oppervlaktewater, 1984-1986

Stof	Influent ($\mu\text{g/l}$)	Effluent ($\mu\text{g/l}$)	Oppervlaktewater ($\mu\text{g/l}$)	Actief slib (mg/kg)
APEO	2-250	1-250	0,5-18	5-76
nonylfenol	10-47	1-13,6	0,3-45	40-149
NP1EO	niet bekend	niet bekend	<3-69	niet bekend
NP2EO	"	"	<0,3-30	"
NP3-5EO	"	"	1	"
NP1EC	"	"	<1-45	"
NP2EC	"	"	2-71	"

Indien echter het Nederlandse gebruik aan APEO in 1995 als uitgangspunt wordt genomen, zou dit, op basis van de aannamen als weergegeven in paragraaf 3.3., leiden tot een voorspelde APEO concentratie in het oppervlaktewater van 0,8 - 1,5 $\mu\text{g/l}$.

Daarnaast zijn door Ahel (1994) ook metingen gedaan van APEO en de verschillende afbraakproducten in het sediment van de Rijn en in met slib verrijkte bodem. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel 5.3.6.

Tabel 5.3.6 Concentraties van nonylfenol en afbraakproducten in sediment en met slib verrijkte bodem, 1984-1986

Stof	Sediment (mg/kg)	Met slib verrijkte bodem (mg/kg)	
		vlak na opbrengen	na 320 dagen
NP	0,9	4,7	0,5
NP1EO	0,8	1,1	0,1
NP2EO	0,7	0,1	0,01

Hieruit kan worden afgeleid dat nonylfenol (NP) en NP1EO en NP2EO slechts langzaam worden afgebroken in de bodem. Zelfs na bijna één jaar is nog niet alles afgebroken.

Toxiciteit voor waterorganismen

Er zijn gegevens bekend over de toxiciteit (First Effect Concentration: FEC) van APEO en het afbraakproduct alkylfenol voor algen, schelpdieren, garnalen, kreeften en vissen (Holt, 1992; Kiewiet, 1992). De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.3.7. Hieruit kan worden geconcludeerd dat zowel APEO zelf als nonylfenol kunnen worden geclassificeerd als zeer vergiftig voor waterorganismen.

Tabel 5.3.7 Toxiciteit van APEO en alkylfenol voor waterorganismen

Testorganisme	FEC APEO (mg/l)	FEC alkylfenol (mg/l)
Algen	0,21-50	1
Schelpdieren	0,77-5,0	0,056
Kreeftachtigen	5,0-40,0	1
Vissen	2,0-6	5,5 (LC50)

Van de persistente afbraakproducten van APEO is bekend dat ze bioaccumuleren. Van deze afbraakproducten bioaccumuleert nonylfenol door zijn hoge hydrofobiteit het sterkst: de bioconcentratiefactor in vissen bedraagt 300 l/kg (Unilever, 1997) en in mosselen 2700 l/kg (Kiewiet, 1992).

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Uit de toxiciteitswaarden voor APEO en nonylfenol kan met behulp van de EPA-extrapolatiemethode en een extrapolatiefactor van 10, een maximaal toelaatbare concentratie voor het ecosysteem berekend worden van 77 µg/l en 5,6 µg/l respectievelijk. Bij vergelijking van deze waarden met de concentraties die gemeten zijn in 1984-1986 (0,5-18 en 0,3-45 µg/l respectievelijk) kan een PEC/MTC-ratio van <0,01-0,02 voor APEO en van 0,05-8,0 voor nonylfenol berekend worden. Hieruit kan geconcludeerd worden dat op basis van deze berekeningen de gevonden concentraties van APEO in oppervlaktewater lager zijn maar voor nonylfenol hoger zijn dan de concentraties waarbij effecten voor het ecosysteem kunnen worden verwacht. Ondanks de terugdringing van het gebruik van APEO in Nederland sinds 1984, kon voor 1995 toch nog een vergelijkbare concentratie voorspeld worden. De voor 1995 voorspelde concentraties zijn weliswaar iets lager dan gemeten door Ahel maar desondanks was in 1995 de PEC/MTC ratio voor alkylfenol mogelijk toch nog groter dan 1 en daarmee een aanleiding voor bezorgdheid. Door de terugdringing van het gebruik van APEO tot een nul-emissie in Nederland in het jaar 2000, zullen de concentraties aan nonylfenol in rivieren echter verder dalen.

5.3.3 Vetzuuralkanolamides (FAA)

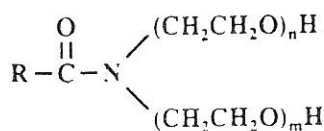
Inleiding

Vetzuuralkanolamides worden vooral gebruikt in cosmetica (bijv. haarshampoos) als schuimversteviger, verdikkingsmiddel of als additief ter verhoging van de verdraagzaamheid voor de huid. Ook in afwasmiddelen en tapijtreinigers worden ze gebruikt als schuimversteviger. Daarnaast worden ze in allerlei andere was- en reinigingsmiddelen ingezet vanwege hun goede anti-statische en corrosieremmende eigenschappen en hun vermogen om de emulgerende eigenschappen van anionische en andere niet-ionische tensiden te verhogen (Falbe, 1987). In 1995 werd in Nederland 1053 ton vetzuuralkanolamides ingezet (NVZ, 1997).

Structuur

Vetzuuralkanolamides bestaan uit een stikstofverbinding met daaraan één of twee alcoholen en een vetzuur gekoppeld (fig 5.3.3). Als vetzuuralkanolamides worden zowel vetzuurmono-ethanolamide (FAA-MEA), vetzuurdi-ethanolamide (FAA-DEA) en vetzuurmono-isopropylalkanolamide toegepast. Het vetzuur is veelal afgeleid van kokosolie.

Figuur 5.3.3 Vetzuuralkanolamide (FAA)



FAA

R = C₁₂ - C₁₈
n = 1, 2
m = 0, 1

Analyse

Voor de vetzuuralkanolamides zijn geen specifieke analysemethoden bekend. Waarschijnlijk kunnen vergelijkbare methoden gebruikt worden als voor de analyse van de alcoholethoxylaten. Dit zou betekenen dat de intacte verbinding via een kleurreactie kan worden aangetoond als Actieve Stof voor Bismuth Jodide (BIAS) of voor Cobalt Thiocynaat (CIAS). Andere analysemethoden zouden betreffen gaschromatografie en hogedruk-chromatografie die vooral geschikt zijn voor kwantitatieve analyses. Met infraroodspectroscopie, kernspinresonantie (NMR) of massaspectrometrie zou vervolgens de identiteit en structuur van de verbindingen bepaald kunnen worden (Holt e.a., 1992).

Afbreekbaarheid en verwijdering door de RWZI

Er zijn maar weinig gegevens gepubliceerd over de afbreekbaarheid en verwijdering van vetzuuralkanolamides. De gepresenteerde gegevens zijn afkomstig van Henkel KGaA (Henkel, 1997).

Tabel 5.3.8 Afbreekbaarheid en verwijdering van FAA

Type	Biologische afbraak		Opmerkingen
	FAA-MEA	FAA-DEA	
Ready biodegradability	55-82%	43-84%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
Verwijdering RWZI	92±6%	90±6%	Coupled Units Test (OECD 303A)

De gegevens uit de ready biodegradability testen lopen zeer uiteen. De reden hiervoor is onduidelijk. In de meeste gevallen kunnen zowel de FAA-MEA als de FAA-DEA als ready biodegradable geïdentificeerd worden. FAA-MEA is bovendien gemakkelijk afbreekbaar gebleken onder anaërobe omstandigheden in een ECETOC-test (79±17,2%).

Concentraties

In Nederland zijn geen concentraties van FAA gemeten. Daarom is de concentratie voorspeld op basis van het verbruik van FAA, het waterverbruik, de verwijdering in de RWZI en de verdunning in het oppervlaktewater (zie paragraaf 3.3). De berekende concentraties zijn weergegeven in tabel 5.3.9.

Tabel 5.3.9 Berekende concentratie FAA in influent, effluent en oppervlaktewater in Nederland 1995

Influent RWZI	0,9 mg/l
Effluent RWZI	0,08 mg/l
Oppervlaktewater	8,1 - 16,2 µg/l

Toxiciteit voor waterorganismen

Er zijn acute toxiciteitswaarden bekend voor bacteriën, algen, kreeftachtigen en vissen (Henkel, 1997). Uit deze waarden blijkt dat FAA dient te worden geclassificeerd als vergiftig voor waterorganismen. De hieruitvolgende etikettering is afhankelijk van de mate van bioaccumulatie of grootte van de octanol-water partiticoëfficiënt. De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.3.10

Tabel 5.3.10 EC₅₀-waarden voor waterorganismen voor FAA

Organismen	FAA-MEA (mg/l)	FAA-DEA (mg/l)
Bacteriën	>1000 (EC ₀₁)	130-1000 (EC ₀₁)
Algen	1.1	2.3
Kreeftachtigen	9,2-124,2	1,8-5,4/ 1 (NOEC)
Vissen	12,4-31	4-12,6

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Met behulp van de extrapolatiemethode van de EPA en een extrapolatiefactor van 100 kan uit de EC₅₀-waarde een maximaal toelaatbare concentratie voor het ecosysteem berekend worden van 11 µg/l FAA-MEA en 18 µg/l FAA-DEA. Bij vergelijking met de voorspelde concentratie aan FAA als totaal kan een PEC/MTC ratio berekend worden van 0,4 - 1,5. Dit betekent dat indien sprake is van een lage verdunningsfactor voor het oppervlaktewater, de PEC/MTC ratio een aanleiding tot bezorgdheid vormt en daarmee een aanleiding is om extra onderzoek uit te voeren. Door de uitvoering van extra chronische toxiciteitstesten voor verschillende waterorganismen zou over de MTC-waarde meer duidelijkheid verkregen kunnen worden.

5.3.4 Amine-oxides

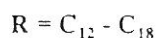
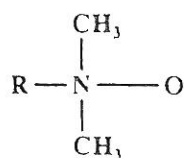
Inleiding

Amine-oxides zijn niet-ionische tensiden met een quaternair stikstofatoom. Amine-oxides met een lange alkylgroep hebben goede tenside-eigenschappen en worden, vooral in combinatie met andere tensiden, beschouwd als huidverdraagzaam (Falbe, 1987). Daarnaast dispergeren ze kalkzeep en hebben ze een goed schuimvermogen. Amine-oxides als lauryldimethylamine-oxide zijn ongevoelig voor hard water (Kosswig, 1994).

Structuur

De structuur van amine-oxides is weergegeven in figuur 5.3.4. In neutrale en basische oplossing (bijv. bij het wassen) moeten de amine-oxides beschouwd worden als niet-ionische tensiden. In zure oplossingen (bijv. in sanitairreinigers) is het stikstofatoom echter geprotoneerd en moeten de amine-oxides beschouwd worden als kationische tensiden.

Figuur 5.3.4 Amine-oxide



amine-oxide

Analyse

Er zijn geen specifieke analysemethoden bekend voor amine-oxides. Waarschijnlijk kunnen vergelijkbare methoden gebruikt worden als voor de analyse van de alcoholethoxylaten. Dit zou betekenen dat de intacte verbinding via een kleurreactie kan worden aangetoond als Actieve Stof voor Bismuth Jodide (BiAS) of voor Cobalt Thiocynaat (CTAS). Andere analysemethoden zouden betreffen gaschromatografie en hogedruk-chromatografie die vooral geschikt zijn voor kwantitatieve analyses. Met infraroodspectroscopie, kernspinresonantie (NMR) of massaspectrometrie zou vervolgens de identiteit en structuur van de verbindingen bepaald kunnen worden (Holt e.a., 1992).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

Over de afbreekbaarheid van amine-oxides is maar weinig informatie voorhanden. De primaire afbreekbaarheid is zeer hoog (99%). In een simulatietest van de rioolwaterzuivering wordt een verwijdering gemeten van 77% (Augustin). In tabel 5.3.11 zijn de resultaten van de verschillende afbreekbaarheidstesten weergegeven.

Tabel 5.3.11 Afbreekbaarheid en verwijdering van amine-oxides

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Primaire afbraak	99%	OECD confirmatory test
Verwijdering RWZI	77%	Coupled Units Test (OECD 303A)

Toxiciteit voor waterorganismen

Over de toxiciteit van amine-oxides zijn in de openbare literatuur geen gegevens bekend. Wel zijn in eerder lijsten in het kader van het Europees Milieukeur voor wasmiddelen (EC, 1995) gegevens gevonden voor kreeftachtigen en vissen. Deze waarden zijn weergegeven in tabel 5.3.12. Hieruit blijkt dat de verbinding als vergiftig geclassificeerd dient te worden voor kreeftachtigen en vissen. De hieruitvolgende etikettering is afhankelijk van de mate van bioaccumulatie of grootte van de octanol-water partiticoëfficiënt.

Tabel 5.3.12 Toxiciteit van amine-oxides voor waterorganismen

Testorganisme	LC ₅₀ -waarde (mg/l)
Kreeftachtigen	1,5
Vissen	3

Uit deze waarden kan met behulp van de EPA-extrapolatiemethode en een veiligheidsfactor van 1000 een maximaal toelaatbare concentratie voor het ecosysteem berekend worden van 0,0015 mg/l. Er zijn geen verbruikscijfers van amine-oxides bekend, zodat er geen concentratie in het oppervlaktewater berekend kan worden en er geen risico-evaluatie kan worden uitgevoerd.

5.3.5 Alcoholethoxy/propoxylaten

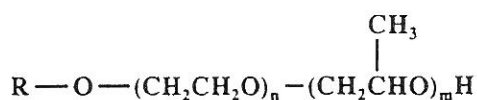
Inleiding

Alcoholethoxy/propoxylaten (AEO/PO), ook wel vetalcoholpolyoxyethyleen/ polyoxypropyleen afgeleiden genoemd, vormen een groep van schuimarme niet-ionische tensiden. Ze zijn ontwikkeld als antwoord op de ethyleenoxide/propyleenoxide blokkopolymere, die niet konden voldoen aan de EG-eis van een primaire afbreekbaarheid van minimaal 90% (Hepworth, 1993). Ze worden vooral ingezet in machinevaatwasmiddelen. In 1995 werd in Nederland 815 ton alcoholethoxy/propoxylaten ingezet (NVZ, 1992).

Structuur

De AEO/PO bestaan uit een alkylketen met daaraan een ethoxylaatketen en daaraan een propoxylaatketen gekoppeld. In verband met de EG-eisen voor primaire afbreekbaarheid kan de propoxylaatketen slechts 7-10 propyleenoxide-eenheden bevatten (Hepworth, 1993). De structuur van AEO/PO staat weergegeven in figuur 5.3.5.

Figuur 5.3.5 Alcoholethoxy/propoxylaate (AEO/PO)



AEOPO

R = C₈ - C₁₈
n = 3 - 6
m = 3 - 6

Analyse

Voor de alcoholethoxy/propoxylaten zijn geen specifieke analysemethoden bekend. Waarschijnlijk kunnen vergelijkbare methoden gebruikt worden als voor de analyse van de alcoholethoxylaten. Dit zou betekenen dat de intacte verbinding kan worden aangetoond met kleurreacties zoals Actieve Stof voor Bismuth Jodide (BiAS) of voor Cobalt Thiocyanat (CTAS). Andere analysemethoden zouden betreffen gaschromatografie en hogedruk-chromatografie die vooral geschikt zijn voor kwantitatieve analyses. Met infraroodspectroscopie, kernspinresonantie (NMR) of massaspectrometrie zou vervolgens de identiteit en structuur van de verbindingen bepaald kunnen worden (Holt e.a., 1992).

Afbreekbaarheid en verwijdering door de RWZI

De afbreekbaarheid van AEO/PO is sterk afhankelijk van de lengte van de propoxylaatketen. Uit de verschillende testen blijkt dat de verbinding tot vier propyleenoxide-eenheden als ready biodegradable geclassificeerd kan worden (Gerike en Jakob, 1988; Taeger, 1994; Schöberl e.a., 1988). In eerdere lijsten die zijn opgesteld in het kader van het Europese milieukeur voor wasmiddelen (EC, 1995) zijn de verbindingen met 4 propyleenoxide-eenheden echter als niet ready biodegradable geclassificeerd. Bij de afbraak worden geen persistente metabolieten gevormd; wel zijn sommige metabolieten langzamer afbreekbaar (Taeger, 1994). Uit simulatietesten van RWZI's blijkt de spreiding in de gevonden waarden voor verwijdering door de RWZI erg groot is (37-93%). Er vindt geen noemenswaardige hechting van de tenside aan het slib plaats (Taeger, 1994).

Tabel 5.3.13 Afbreekbaarheid en verwijdering van AEO/PO

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	64-86% (C ₁₃₋₁₄ AEO ₆ PO ₄)	OECD 301A, 301B en 301E
	36-43% (AEOPO ₆)	OECD 301D en 301E
Verwijdering RWZI	93% (C ₁₃₋₁₄ AEO ₆ PO ₄)	Coupled Units Test
	60%±18% (C _{12/14} AEO _{2,5} PO ₄)	"
	37±14% (AEOPO ₆)	"

Concentraties

In Nederland zijn geen concentraties van AEO/PO gemeten. Daarom is de concentratie voorspeld op basis van het verbruik van AEO/PO, het waterverbruik, de gemiddelde verwijdering in de RWZI en de verdunning in het oppervlaktewater (zie paragraaf 3.3). De berekende concentraties zijn weergegeven in tabel 5.3.14.

Tabel 5.3.14 Berekende concentratie AEO/PO in Nederland in 1995

Influent RWZI	0,7 mg/l
Effluent RWZI	0,3 mg/l
Oppervlaktewater	25,7 - 51,4 µg/l

Toxiciteit voor waterorganismen

Er zijn enkele acute toxiciteitswaarden bekend van AEO/PO voor kreeftachtigen en vissen (Falbe, 1987, Hepworth, 1993). De spreiding in de gevonden waarden is weergegeven in tabel 5.3.15. Op basis van deze waarden dienen AEO/PO geclassificeerd te worden als zeer vergiftig voor kreeftachtigen en vissen en als milieugevaarlijk (N).

Tabel 5.3.15 Toxiciteit van AEO/PO voor waterorganismen

Testorganisme	LC ₅₀ (mg/l)
Kreeftachtigen	0,5-1
Vissen	0,3-2,9

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Uit de toxiciteitswaarden voor de verschillende waterorganismen kan met behulp van de EPA-extrapolatiemethode en een extrapolatiefactor van 1000 een maximaal toelaatbare concentratie voor het ecosysteem berekend worden van 0,5 µg/l. Bij vergelijking met de voorspelde concentraties kan een PEC/MTC ratio berekend worden van 51 - 103. Dit betekent dat de PEC/MTC ratio een duidelijke aanleiding tot bezorgdheid vormt en daarmee een reden is om extra onderzoek uit te voeren. Dit onderzoek zou zich vooral moeten richten op de verwijdering in de RWZI waarin zich een grote variatie voordoet. Daarnaast zou met de uitvoering van extra chronische toxiciteitstesten voor verschillende waterorganismen over de MTC-waarde meer duidelijkheid verkregen kunnen worden.

5.3.6 Alkylpolyglucoside (APG)

Inleiding

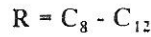
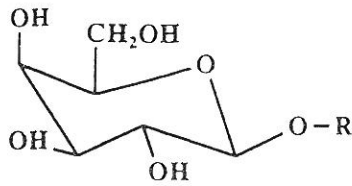
Alkylpolyglucosiden (APG) zijn de meest bekende van de zogeheten suiker(-afgeleide) tensiden en worden vanaf 1975 toegepast in middelen voor persoonlijke verzorging en middelen voor institutionele en industriële toepassingen. Alkylpolyglucosiden komen ook van nature voor als glucolipiden in verschillende planten. Wereldwijd gezien betrof de productie van APG in 1993 ± 20.000 ton. De eigenschappen van de APG kunnen met de lengte van de vetzure keten en de mate van polymerisatie gevarieerd worden. Hiermee kan APG de volgende functies hebben: oplosversterker, schuimvormer, bevochtiger en emulgator (Brancq, 1993). Momenteel wordt APG gebruikt in vaatwasmiddelen, was- en reinigingsmiddelen en als emulgator. Naast oppervlakte-actieve eigenschappen heeft APG ook een antibacteriële werking (Falbe, 1987; Berg, 1991).

Structuur

APG behoort tot de groep van de suikerethers. Het zijn 1-O-suikerethers van suikers als pentoses en hexoses (figuur 5.3.6).

APG wordt geproduceerd uit glucosemonohydraat en lineaire vetalcoholen die afkomstig zijn van kokos- en palmpitolie. De gebruikte glucose is afkomstig van zetmeel uit maïs (Stalmans et al., 1995; Ainsworth, 1992). Het is één van de weinige tensiden die geheel is afgeleid van hernieuwbare grondstoffen. In het commerciële product kan tot 1% vrije alcohol aanwezig zijn. Optimale vuilverwijderende eigenschappen worden verkregen indien de R-groep uit 12-15 koolstofatomen bestaat en de suikerether een glucose-inhoud heeft van 62%-67%.

Figuur 5.3.5 Alkylpolyglucoside (APG)



APG

Analyse

Analyse van APG kan plaatsvinden met gaschromatografie of hogedruk-chromatografie en electrochemische detectie. De detectielimiet is 0,1 mg/l (Steber e.a., 1995).

Afbreekbaarheid en verwijdering door de RWZI

Uit verschillende testen is gebleken dat APG als ready biodegradable geclassificeerd kan worden. Uit simulatietesten van de RWZI is gebleken dat de verbinding goed wordt verwijderd. Daarnaast is uit een metabolietentest gebleken dat de verbinding geen persistente metabolieten vormt. Ook is de verbinding goed afbreekbaar onder anaërobe omstandigheden. (Steber e.a., 1995; Busch e.a., 1993). In tabel 5.3.16 zijn de resultaten van de verschillende afbreekbaarheidstesten weergegeven (Steber e.a., 1995).

Tabel 5.3.16 Afbreekbaarheid en verwijdering van APG

Type	C12/14 APG	C8/10 APG	Opmerkingen
Ready biodegradability	66-81%		DOC-die away Test (OECD 301A)
	73-88%	81-82%	Closed Bottle Test (OECD 301D)
	90-93%	94%	Mod OECD Screening Test (OECD 301E)
Verwijdering RWZI	89±2%		
Anaërobe biodegradatie	84±15%	95±22%	ECETOC Screening Test

Concentraties

Er zijn geen gegevens beschikbaar voor concentraties of verbruikscijfers van APG in Nederland. Wel zijn voor Duitsland berekeningen gemaakt indien APG als niet-ionische tenside in alle totaalwasmiddelen gebruikt zou worden. De berekende concentraties in de verschillende media is weergegeven in tabel 5.3.17. Hierbij is uitgegaan van een verdunningsfactor van 10 van het effluent.

Tabel 5.3.17 Berekende concentraties APG in Duitsland

Influent	10 mg/l
Effluent	< 100 µg/l
Oppervlaktewater	10 µg/l
Vergist slib	0,8 mg/kg
Met slib verrijkte bodem	1,3 mg/kg

Toxiciteit voor waterorganismen

Er zijn acute en chronische toxiciteitsgegevens bekend voor bacteriën, algen, kreeftachtigen en vissen (Steber, 1995). Op basis van deze waarden dient APG geclassificeerd te worden als vergiftig voor waterorganismen. De hieruitvolgende etikettering is afhankelijk van de mate van bioaccumulatie of grootte van de octanol-water partiticoëfficiënt. De chronische toxiciteitsgegevens zijn weergegeven in tabel 5.3.18.

Tabel 5.3.18 Toxiciteit van APG voor waterorganismen

Testorganisme	NOEC (mg/l)
Bacteriën	5000
Algen	2,0
Kreeftachtigen	1,0
Vissen	1,8

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Met behulp van de EPA-extrapolatiemethode en een extrapolatiefactor van 10 kon uit de laagste NOEC-waarde een maximaal toelaatbare concentratie (MTC) voor het aquatisch ecosysteem berekend worden van 0,1 mg/l.

Als de voorspelde concentraties voor het oppervlaktewater in Duitsland (0,01 mg/l) vergeleken worden met de MTC-waarde (0,1 mg/l) blijkt dat zelfs onder de extreme aanname dat alle niet-ionische tensiden in alle totaalwasmiddelen uit APG zouden bestaan er geen aanleiding is voor het uitvoeren van extra onderzoek.

Toxiciteit voor gewassen en bodemorganismen

Voor planten als haver, koolraap en tomaten is een LC₀-waarde bepaald van 654 mg/kg. Voor wormen is een NOEC-waarde bepaald van eveneens 654 mg/kg (Steber e.a., 1995). Dit moet vergeleken worden met de berekende concentraties in een met slib verrijkte bodem (1,3 mg/kg).

5.3.7 Glucosamiden (GA)

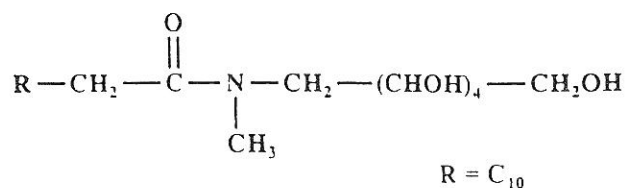
Inleiding

Glucose-amide (GA) is een nieuwe niet-ionische tenside die is ontwikkeld voor toepassing in vaatwasmiddelen maar ook al wordt toegepast in wasmiddelen. Door de meer compacte kop van deze verbindingen ten opzichte van de alcoholethoxylaten, hebben ze een betere interactie met alcohol sulfaten en alkylethersulfaten (Krawczyk, 1996). Ze hebben een laag irriterend vermogen (Ohbu en Fujiwara, 1995)

Structuur

Glucosamiden behoren tot de groep van de suikertensiden. De structuur is weergegeven in figuur 5.3.7.

Figuur 5.3.7 De structuur van glucose-amide (GA)



Glucose-amide

Analyse

Glucosamiden in relatief schoon water kunnen geanalyseerd worden met hogedruk-vloeistof-chromatografie terwijl glucosamiden in bijvoorbeeld rioolwater geanalyseerd kunnen worden met massaspectrometrie (FI-FAB-MS). De detectielimiet van de laatstgenoemde methode is 0,003 mg GAI (Stalmans e.a., 1993).

Afbreekbaarheid en verwijdering door de RWZI

Uit verschillende testen is gebleken dat GA als ready biodegradable geclassificeerd kan worden. Uit simulatietesten van de RWZI is gebleken dat de verbinding zeer goed wordt verwijderd (Stalmans e.a., 1993). In tabel 5.3.19 zijn de resultaten van de verschillende afbreekbaarheidstesten weergegeven.

Tabel 5.3.19 Afbreekbaarheid en verwijdering van C_{12,14}GA

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Ready biodegradability	86-89%	Mod Sturm Test (OECD 301B)
Inherent biodegradability	92%	SCAS Test (OECD 302A)
Verwijdering RWZI	>99,6%	CAS Test

Concentraties

Er zijn geen analysegegevens beschikbaar voor concentraties van GA in Nederland. Wel is een verwachte concentratie van GA berekend op basis van het verwachte gebruik en de verwijdering in de RWZI. De verwachte concentratie in het oppervlaktewater is kleiner dan 1,5 µg/l, indien wordt uitgegaan van een verdunningsfactor van het effluent van tien (Stalmans e.a., 1993).

Toxiciteit voor waterorganismen

Er zijn acute en chronische toxiciteitsgegevens bekend voor bacteriën, algen, kreeftachtigen en vissen (Stalmans e.a., 1993). Op basis van deze waarden dient GA geclassificeerd te worden als vergiftig voor waterorganismen. De hieruitvolgende etikettering is afhankelijk van de mate van bioaccumulatie of grootte van de octanol-water partiticoëfficiënt. De chronische toxiciteitsgegevens zijn weergegeven in tabel 5.3.20.

Tabel 5.3.20 Toxiciteit van C_{12,14}GA voor waterorganismen

Testorganisme	NOEC (mg/l)
Bacterien (actief slib)	115 (EC ₁₀)
Algen	5,6
Kreeftachtigen	4,3
Vissen	4,8

Met behulp van de EPA-extrapolatiemethode en een extrapolatiefactor van 10 kan hieruit een maximaal toelaatbare concentratie voor het aquatisch ecosysteem (MTC) berekend worden van 0,43 mg/l.

Risico-evaluatie oppervlaktewater

Uit de voorspelde concentratie in het oppervlaktewater (0,0015 mg/l) kan via terugrekening voor de verdunning (factor 10) en de verwijdering door de RWZI (99,6%) een concentratie in het influent berekend worden van 3,75 mg/l. Deze concentratie is veel lager dan de concentratie waarbij effecten voor de bacteriën in de RWZI worden waargenomen (115 mg/l) zodat de kans op nadelige effecten op de werking van de RWZI klein is.

Als de voorspelde concentraties voor het oppervlaktewater (0,0015 mg/l) vergeleken worden met de MTC-waarde (0,43 mg/l) kan hieruit worden afgeleid dat de concentratie in het oppervlaktewater maar liefst een factor 300 lager is dan de concentratie waarbij effecten kunnen worden verwacht. Het risico voor het aquatisch ecosysteem door het gebruik van GA is dus verwaarloosbaar.

5.4 Kationische tensiden

Kationische tensiden zijn quaternaire ammonium verbindingen, d.w.z. dat er een viervoudig gebonden stikstof atoom in de verbinding aanwezig is. De algemene formule van een quaternair ammonium-ion is $R_4N^+X^-$. Vier organische groepen zijn covalent gebonden aan een stikstof atoom. Tegenover de positieve lading van het stikstof atoom staat meestal een halogenide.

Quaternaire ammonium verbindingen zijn een belangrijke klasse van oppervlakte-actieve verbindingen. Er zijn veel verschillende toepassingen. De belangrijkste toepassing is als wasverzachter. Andere toepassingen zijn in olieboorvloeistoffen, shampoos en cremespoelingen en desinfectiemiddelen. Voorheen was in wasverzachters DSDMAC (DTDMAC) veruit de meest gebruikte kationische oppervlakte-actieve stof. Echter, als gevolg van de slechte afbreekbaarheid van deze stof, is deze verbinding in Nederland vervangen door andere kationische tensiden. In wasverzachters zijn de meest gebruikte kationische tensiden: diethylesterdimethylammoniumchloride (DEEDMAC), di-esterquat (DEQ), dialkyltriethanolaminequat (DETEAQ) en een imidazolineamine zout.

Voor een andere belangrijke toepassing, de desinfectiemiddelen, zijn het met name quat 1 (alkyldimethylbenzylammoniumchloride) en quat 3 (didecyldimethylammoniumchloride) die worden toegepast. Als regel geldt dat als de koolstofketens verbonden aan het centrale N-atoom in lengte toenemen, het biocide karakter van de verbinding afneemt. In het onderstaande zullen de hierboven vermelde verbindingen nader worden besproken.

5.4.1 DEEDMAC

Inleiding

DEEDMAC is een kationische oppervlakte-actieve verbinding die zijn belangrijkste toepassing heeft in wasverzachters. DEEDMAC kan als een van de opvolgers van DSDMAC worden beschouwd, voorheen een veel gebruikte tenside in wasverzachters. In het algemeen geldt dat quaternaire ammoniumverbindingen (QAC) meestal worden toegepast in spoelwater-wasverzachters. De concentratie QACs hierin bedraagt 4% tot 8% volgen Boethling en Lynch (1992). Volgens een nota van de Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu (1988) bevatte de geconcentreerde naspelmiddelen destijds zo'n 12% DTDMAC.

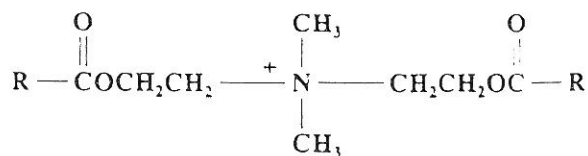
Structuur

DEEDMAC is een groep quaternaire ammoniumverbinding met de chemische naam Diethyl Ester Dimethyl Ammonium Chloride. DEEDMAC is structureel analoog aan DTDMAC (Ditallow Dimethyl Ammonium Chloride). Het verschil is de aanwezigheid van esterbindingen in de alifatische ketens. In figuur 5.4.1 is de structuur van DEEDMAC weergegeven. De esterbindingen in DEEDMAC zijn gevoelig voor hydrolyse, waarbij twee mogelijke hydrolyse producten kunnen ontstaan, HP-1 en HP-2. Omdat de hydrolyse snel verloopt is voor de milieu-eigenschappen men name HP-2 van belang. De structuur van DEEDMAC HP-1 en DEEDMAC HP-2 zijn ook in figuur 5.4.1 weergegeven.

De alkylgroep bestaat uit een vetzuur van dierlijke oorsprong, nl. talgvetzuur. Talgvetzuren bestaan grotendeels uit C_{16} en C_{18} koolstofketens. De C_{18} ketens zijn voor een groot deel onverzadigd. Vaak wordt gehard talgvet toegepast. In dit geval zijn de dubbele bindingen in de alifatische ketens door hydrogenering omgezet in enkelvoudige moleculebindingen. Typische samenstellingen

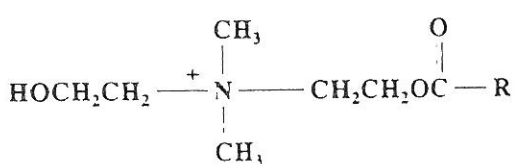
van gehard en ongehard talgvetzuur zijn weergegeven in tabel 5.4.1 (Heilen et al., 1985).

Figuur 5.4.1 De structuur van DEEDMAC en zijn hydrolyseproducten



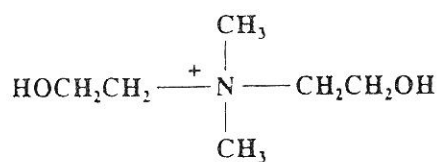
R = talgvetzuur

DEEDMAC



R = talgvetzuur

DEEDMAC HP-1



R = talgvetzuur

DEEDMAC HP-2

Tabel 5.4.1 Alkylketen samenstelling van gehard en ongehard talgvet in procenten.

	Aantal C-atomen in koolstofketen									
	verzadigd					onverzadigd ¹				
	12	14	15	16	17	18	14(1)	16(1)	18(1)	18(2)
Talg	1	3	0.5	29	1	23	1	3	37	1.5
gehard Talg	1	4	0.5	30	1.5	60	0.5	0.5	2	

(1) staat voor een dubbele binding, (2) staat voor twee dubbele bindingen.

Fysische eigenschappen

QACs vertonen over het algemeen grote adsorptie aan bodem en vormen snel complexen met anionische tensiden. De oplosbaarheid in water van DEEDMAC ligt naar verwachting in de orde van enkele picogrammen per liter bij kamertemperatuur.

Analyse methoden

Een belangrijke eigenschap van QACs is de hoge sorptie en complexvorming met anionogene materialen. Met name de goede complexvorming met anionogene surfactanten kan bij de bepaling van gehalten in bijv. rioolwater sterk verstoring werken. Er zijn methodes ontwikkeld waarin de anionische component eerst verwijderd wordt met behulp van een ionenwisselaar (Walters and Kupfer, 1976). Vervolgens vindt er een kleurreactie plaats van QAC met disulfine blauw. De concentratie kan nu spectrofotometrisch worden bepaald (Llenado and Jamieson, 1981). Een belangrijk nadeel van deze methode is dat alle lang-ketenige alifatische amines met de kleurstof

reageren. Indien andere stikstof verbindingen dan QACs in het monster aanwezig zijn kan dit tot verstoring van de meting leiden. Om dit probleem te ondervangen, kan er gebruik gemaakt worden van kationische ionenwisseling gecombineerd met dunne-laag chromatografie (Topping and Waters, 1982; Osburn, 1982).

Een alternatieve, snellere en goede methode voor de bepaling van QAC gehalten is ontwikkeld door Wong en Kennedy (1982), waarin gebruik gemaakt wordt van HPLC en conductiviteitsdetectie. Een beschrijving van een aantal analysemethoden is gegeven door Klotz (1987).

De concentraties zoals die bepaald zijn voor het verkrijgen van gegevens over afbreekbaarheid en toxiciteit (zie beneden), zijn bepaald door labelling van DEEDMAC met ¹⁴C voor radiochemische detectie. Verder is er gebruik gemaakt van ion-selectieve massaspectrometrie (Giolando, 1995).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

De biologische afbreekbaarheid en verwijdering in een rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI) is uitgebreid getest. Een verkorte weergave van de testresultaten is weergegeven in tabel 5.4.2. Ook voor één van de hydrolyse producten (DEEDMAC-HP2) is een aantal testen verricht (Giolando et al., 1995). Omdat de hydrolyse snel verloopt is voor de beschouwing van milieu-eigenschappen alleen dit hydrolyse product van belang.

Tabel 5.4.2 Afbreekbaarheid en verwijdering in RWZI van DEEDMAC en het hydrolyse product DEEDMAC-HP2

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
Afbreekbaarheid		
Ready biodegradability	±80%	Modified Sturm (OECD 301 B)
Inherent biodegradability	99,7%	Modified SCAS (OECD 302 A)
Riverwater Die-away	82,3%-82,9%	28 dagen
Anaerobic biodegradation	89,4%-90%	ECETOC ¹ (60 dagen)
Verwijdering RWZI		
Batch Activated Sludge	71,2%-75,6%	7-28 dagen
Batch Activated Sludge HP-2	94,5%	28 dagen
Continues Activated Sludge	(verwijdering) 99,7% ²	Coupled Units (OECD 303 A)
Afbreekbaarheid (bodem)		
Sludge Amended Soil	51,9%-61,9%	116 dagen
Sludge Amended Soil HP-2	63,9%-72,3%	142 dagen

ECETOC, 1980

²De verwijdering is voor 99,5% het gevolg van biodegradatie.

Uit de afbreekbaarheidstesten blijkt dat DEEDMAC als ready biodegradable geclassificeerd mag worden. De verwijdering in een RWZI is hoog (99,7%), en is grotendeels (99,5%) toe te schrijven aan biologische afbraakprocessen. Zowel in de Batch Activated Sludge als de Semi-Continues Activated Sludge testen zijn geen persistente wateroplosbare producten gevonden. Verder is aangetoond dat er direct na lozing op het riool al biologische afbraak van DEEDMAC plaatsvindt. De halfwaardetijd van dit proces bedraagt zo'n 24 uur.

Concentraties

Er zijn geen experimenteel bepaalde concentraties van DEEDMAC in oppervlaktewater, RWZI-effluent of sediment bekend. Wel zijn er schattingen gemaakt met behulp van de gegevens over de biologische afbraak en verwijdering in een RWZI. Deze schattingen zijn samengevat in tabel 5.4.3. De schattingen zijn gebaseerd op het gegeven dat alle wasverzachters in Nederland DEEDMAC als actieve stof bevatten.

Tabel 5.4.3. Voorspelde concentraties van DEEDMAC

RWZI-influent	2,05 mg/l
RWZI-effluent	0,0062 mg/l
oppervlaktewater	0.0012-0.00062 mg/l

Toxiciteit voor waterorganismen

De toxiciteit van DEEDMAC is getest op een aantal organismen. De resultaten van deze testen zijn weergegeven in tabel 5.4.4.

Tabel 5.4.4. Toxiciteit van DEEDMAC voor verschillende waterorganismen

Test organisme	LC ₅₀ (mg/l)
Bacterien	>50
Algen	2,9 (EC ₅₀)
Kreeftachtigen	14,8; 1,0 (NOEC)
Vissen	5,2; 0,68 (NOEC)

DE L(E)C₅₀ waarden voor algen en vissen liggen tussen de 1 en 10 mg/l. Op grond hiervan moet DEEDMAC als 'vergiftig' voor in water levende organismen worden beschouwd. Of de stof ook als zodanig geëtiketteerd dient te worden hangt af van mate waarin bioaccumulatie optreedt, of van de octanol/water partitie-coëfficiënt. Opgemerkt moet worden dat de testen zijn uitgevoerd zodanig dat de hydrolyse van DEEDMAC minimaal is. In werkelijkheid zal er wel hydrolyse van de verbinding optreden. Er zijn geen toxiciteitsgegevens bekend over het afbraakproduct DEEDMAC HP-2.

Risico-evaluatie

Met behulp van de PEC/NEC verhouding kan een inschatting van het risico voor het milieu van DEEDMAC worden gemaakt. De geschatte influentconcentratie van DEEDMAC bedraagt 2,05 mg/l. Vergeleken met de concentratie die remming van de ademhaling van bacteriën veroorzaakt, bedraagt de verhouding 0,05. Dus bij een 20 keer grotere concentratie van DEEDMAC zal er nog geen remming van de ademhaling van bacteriën optreden.

Het risico voor waterorganismen kan bepaald worden door met behulp van de EPA-methode. In dit geval bedraagt de MTC-waarde 29 µg/l, inclusief een veiligheidsfactor. De geschatte concentratie in het oppervlaktewater bedraagt 0,62 tot 1,2 µg/l. De concentratie ligt dus ongeveer een factor 25 tot 50 onder het maximaal toelaatbaar risico niveau van 29 µg/liter. De kans op nadelige effecten is dus zeer klein.

Toxiciteit voor gewassen en bodemorganismen

Er zijn toxiciteitsgegevens bepaald voor wormen en planten. De testresultaten zijn weergegeven in tabel 5.4.5.

Tabel 5.4.5 Toxiciteit van DEEDMAC voor gewassen en bodemorganismen.

Test organisme	NOEC (mg/kg)
Worm	23
Plant	>50

5.4.2 DEQ

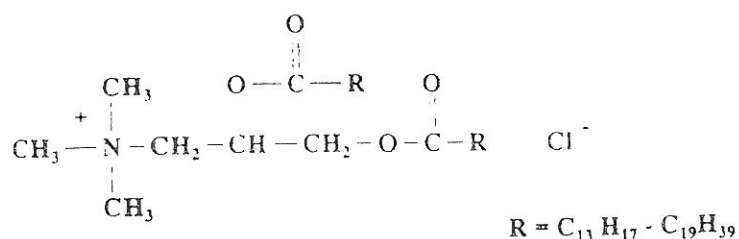
Inleiding

Di-ester quat (DEQ) is een quaternaire ammoniumverbinding die wordt toegepast in wasverzachters. De verbinding kan als één van de opvolgers van DTDMAC worden beschouwd, een voorheen veel gebruikte verbinding in wasverzachters. DEQ wordt voornamelijk toegepast in naspoeelwasverzachters. De actieve concentratie DEQ ligt in de orde van enkele procenten, van 4,5% in normale tot 12,5% in geconcentreerde producten.

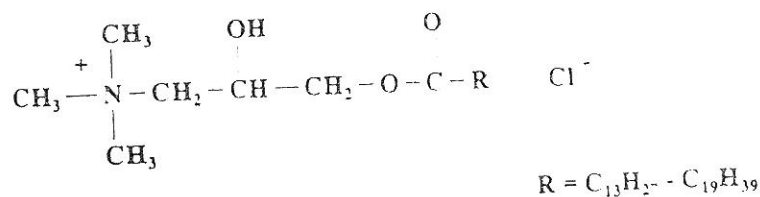
Structuur

DEQ is een verbinding uit de groep quaternaire ammonium verbindingen. DEQ staat voor Di-ester Quat. Het is een di-ester van 2,3-dihydroxypropyl-trimethyl-ammoniumchloride en een vetzuur van dierlijke oorsprong, nl. gehard talgvetzuur. Volgens Waters et al. (1991) bestaat gehard talgvetzuur uit alifatische koolstofketens met de moleculeformule $C_{13}H_{27}$ - $C_{19}H_{39}$. De structuur is weergegeven in figuur 5.4.2. De esterbindingen in DEQ kunnen gehydrolyseerd worden. De structuur van de hydrolyse producten, de mono-ester en de diol, zijn ook in figuur 5.4.2 weergegeven.

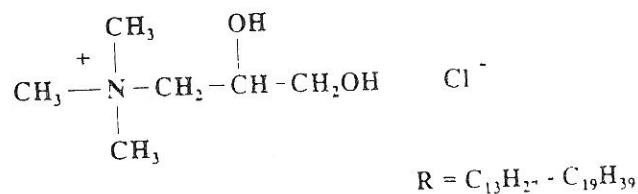
Figuur 5.4.2 De structuur van DEQ en zijn hydrolyseproducten



DEQ



3-monoester



diolquat

De verhouding mono-ester:di-ester=5:95. Een typische samenstelling van gehard en ongehard talgvetzuur is gegeven bij de informatie over DEEDMAC in paragraaf 5.4.1 (tabel 5.4.1).

Fysische eigenschappen

Een aantal fysisch-chemische parameters dat voor DEQ is bepaald, is weergegeven in tabel 5.4.6.

Tabel 5.4.6 Enkele fysisch-chemische parameters van DEQ

Parameter	waarde
Oplosbaarheid (water)	2,8 µg/l
Oplosbaarheid (vet)	2,7 mg/l
Partitie coëfficiënt (log P _{ow})	3,1
Bioaccumulatiefactor (BCF)	3
Dampdruk	2,9 · 10 ⁻³ Pa (50°C)

Uit bovenstaande tabel blijkt dat DEQ slecht oplosbaar is in water en dat de stof weinig verdamppt. Onder geschikte condities kunnen de esterbindingen hydrolyseren. Bij omstandigheden zoals die heersen gedurende het wassen (pH 8-9, T=40-95 °C), hydrolyseert 10% tot 20% van DEQ. Het hydrolyse eindproduct (de niet-geësterificeerde diol) is goed water oplosbaar.

Analyse methoden

Voor een beschrijving van analytische methoden voor QAC in het algemeen wordt verwezen naar de sectie analyse methoden van DEEDMAC (paragraaf 5.4.1).

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

Gegevens met betrekking tot biologische afbreekbaarheid en verwijdering in een RWZI zijn weergegeven in tabel 5.4.7. Uit tabel 5.4.7 blijkt dat DEQ als ready biodegradable geclassificeerd kan worden. Ook de hydrolyseproducten kunnen als zodanig ingedeeld worden. De verwijdering van DEQ in een RWZI is hoog (>99,8%). Er zijn geen aanwijzingen gevonden dat bij de afbraak goed in water oplosbare residuen worden gevormd.

Tabel 5.4.7 Afbreekbaarheid en verwijdering in RWZI van DEQ en 2 hydrolyse producten van DEQ. Tussen haakjes staat aangegeven welke verbinding afgebroken wordt

Type	Parameter	Opmerkingen
Afbreekbaarheid		
Ready Biodegradability (DEQ)	85%-87%	CO ₂ -evolutie (OECD 301 B)
Ready Biodegradability (ester)	81%-100%	CO ₂ -evolutie (OECD 301 B)
Ready biodegradability (diol)	80%-91%	CO ₂ -evolutie (OECD 301 B)
Inherent Biodegradability (DEQ)	100,4%	Modified SCAS (OECD 302 A)
Inherent Biodegradability (diol)	93,8%	Modified SCAS (OECD 302 A)
River Die-Away	88,4%	12-22 dagen
Verwijdering RWZI		
PPSTSS ⁽¹⁾	99,8% (verwijdering) ⁽²⁾	25 weken
PPSTSS ⁽¹⁾ (synthetic sewage)	99,4% (verwijdering) ⁽³⁾	8 weken

⁽¹⁾PPSTSS=Porous Pot Sewage Treatment Simulation Study.

⁽²⁾96% is tengevolge van biologische afbraak.

⁽³⁾93,4% is tengevolge van biologische afbraak.

Concentraties

Er zijn geen experimenteel bepaalde concentraties van DEQ in oppervlaktewater, RWZI-effluent of sediment bekend. Op grond van de aanname dat het gebruik van actieve stof in wasverzachters in Nederland 2400 ton bedraagt, en dat alle wasverzachters DEQ als actieve stof bevatten, kunnen concentraties in influent, effluent en oppervlaktewater worden geschat.

Tabel 5.4.8 Voorspelde concentraties van DEQ

RWZI-influent	2,05 µg/l
RWZI-effluent	4,1 µg/l
Oppervlaktewater	0,82-0,41 µg/l

Toxiciteit voor waterorganismen

De toxiciteit van DEQ en twee hydrolyseproducten is getest op een aantal organismen. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel 5.4.9.

Tabel 5.4.9 Aquatische toxiciteit van DEQ en hydrolyse producten van DEQ voor verschillende waterorganismen.

Test organisme	NOEC (mg/l)
DEQ	
RWZI-Anaerobic digestion	≥25 (mg/g)
RWZI-Aerobic treatment	≥14,2
Bacteriën	130
Algen	1,8
Kreeftachtigen	1,0, 7,7 (EC ₅₀)
Vissen	3,5, 7,0 (LC ₅₀)
Mono-ester	
Algen	1,8, 3,7 (EC ₅₀)
Kreeftachtigen	0,26, 0,6 (EC ₅₀)
Diol	
Algen	32, 100 (EC ₅₀)
Kreeftachtigen	>100 (EC ₅₀)
Vissen	≥100, 100 (LC ₅₀)

Uit de bovenstaande tabel is te zien dat de toxiciteit voor waterorganismen zeer sterk verandert als de verbinding wordt gehydrolyseerd. Voor DEQ is een bioaccumulatiefactor van ongeveer 3 gevonden (Lever, 1994). Op grond van de goede afbreekbaarheid en de lage bioconcentratiefactor hoeft DEQ niet geclassificeerd te worden.

De mono-ester heeft een zeer kleine EC₅₀ waarde (< 1 mg/l), en vormt hierdoor een potentieel risico voor waterorganismen. Echter, de afbraaksnelheid van de mono-ester is hoog. Naar verwachting zullen er dan ook geen hoge concentraties van de mono-ester in het oppervlaktewater voorkomen. Etikettering van het product op grond van de mono-ester lijkt dan ook niet noodzakelijk.

Risico-evaluatie

De NOECs voor RWZI micro-organismen bedragen, afhankelijk van het bestudeerde proces, 25 mg/l en 14,2 mg/l. Deze waarden moeten vergeleken worden met de voorspelde concentraties in het RWZI-influent, respectievelijk 2,0 mg/l (Waters et al., 1991). De laatste concentraties gelden bij een 100% DEQ aandeel in wasverzachters. Te zien is dat de verwachte concentraties minimaal een factor 5 lager zijn dan de No Effect Concentraties.

Het maximaal toelaatbaar risiconiveau voor DEQ bedraagt 100 µg/l. De schatting van de concentratie in het oppervlaktewater bedraagt 0,41 tot 0,82 µg/l. De concentraties in het oppervlaktewater zijn dus meer dan een factor 100 kleiner dan het maximum toelaatbaar risiconiveau en zijn daarmee verwaarloosbaar klein.

Uit tabel 5.4.9 blijkt dat de toxiciteit van de mono-ester, het eerste afbraak product, relatief hoog is, i.e. een lage EC₅₀ waarde heeft. Een inschatting van het risico voor deze verbinding kan als volgt worden gemaakt. De oppervlaktewater concentratie van DEQ ligt in de range van 0,41 tot 0,82 µg/l. Rekening houdend met de hydrolyse snelheid en de verminderde molmassa van de

mono-ester bedraagt de mono-ester concentratie in een 'steady-state' situatie 0,05-0,10 µg/l¹.

Het maximum toelaatbaar risiconiveau voor de mono-ester ligt rond de 2,6 µg/l. De oppervlaktewater concentraties liggen dus minimaal een factor 25 tot 50 onder het MTR. Gezien de goede afbreekbaarheids eigenschappen zal de concentratie snel nog verder afnemen. Op grond hiervan zijn de risico's van DEO voor het aquatisch milieu verwaarloosbaar.

5.4.3 DETEAQ

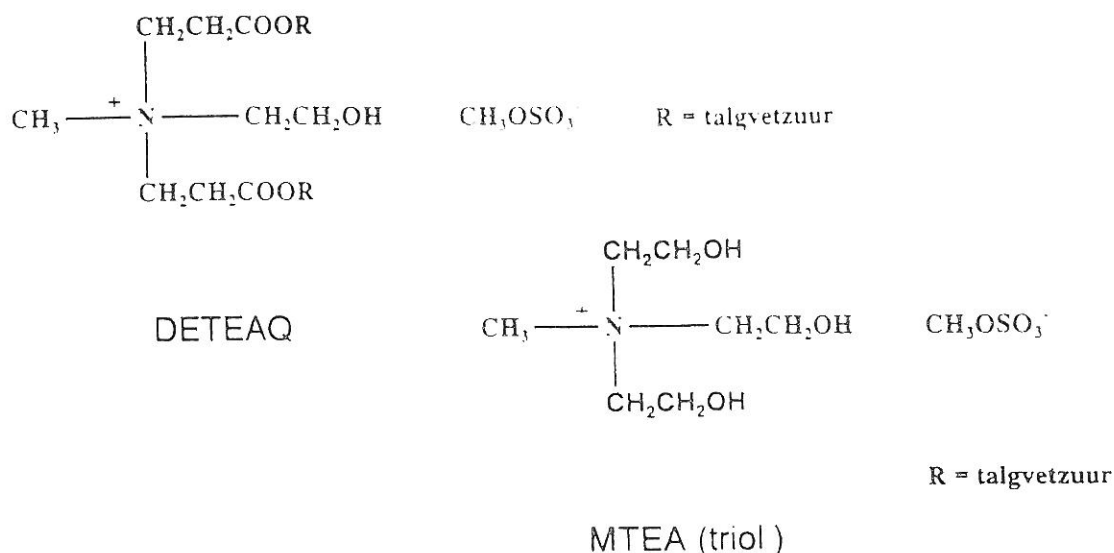
Inleiding

DETEAQ is een quaternaire ammoniumverbinding die wordt toegepast in wasverzachters. DETEAQ wordt tegenwoordig in grotere hoeveelheden gebruikt als één van de opvolgers van DTDMAC. DETEAQ wordt toegepast in wasverzachters die als naspoelmiddelen worden gebruikt. De concentratie DETEAQ in een product ligt in de orde van enkele procenten tot 20%, afhankelijk van het type formulering (Witco, 1996).

Structuur

DETEAQ is een quaternaire ammoniumverbinding met de chemische naam di-(talg carboxyethyl) hydroxyethyl methylammonium methosulfaat. De afkorting staat voor Diestertri-ethanolaminequat. De verbinding bestaat uit een tri-ethanolmethylammonium verbinding waarin twee van de alcoholgroepen geësterificeerd zijn met een vetzuur van dierlijke oorsprong, nl. talgvetzuur. Talgvetzuren bestaan grotendeels uit stearinezuur (zie paragraaf 5.4.1). De structuur van DETEAQ is weergegeven in figuur 5.4.3. DETEAQ kan gemakkelijk gehydrolyseerd worden. Het belangrijkste reactieproduct is dubbel gehydrolyseerd DETEAQ. Dit hydrolyseproduct is chemisch gezien een drievoudig alcohol, i.e. een triol, en draagt de chemische naam tris(hydroxyethyl)methylammonium-cation (MTEA). Ook de structuur van deze verbinding is weergegeven in figuur 5.4.3.

Figuur 5.4.3 De structuur van DETEAQ en zijn hydrolyseproduct MTEA



¹ Bij de berekening van de mono-ester concentratie zijn de volgende aannames gemaakt. Volgens informatie van Lever is de hydrolyse van DEQ naar de mono-ester 5 keer zo langzaam als de hydrolyse van de mono-ester naar de diol. In een steady-state situatie geldt dus dat de concentratie mono-ester een factor 5 kleiner is dan de concentratie DEQ. Verder geldt dat het molgewicht van de mono-ester lager is dan dat van DEQ. Als 'worst-case' is er vanuit gegaan dat de vetzuurketens uit C₁₇H₃₃COO ketens bestaan. De concentratie dient in dit geval met een factor 0,62 gecorrigeerd te worden.

Analyse methoden

De analyse methoden voor quaternaire ammoniumverbindingen zijn besproken in de paragraaf 5.4.1 over de soortgelijke verbinding DEEDMAC.

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

De afbreekbaarheid van DETEAQ en verwijdering door een RWZI is uitgebreid getest. Een verkorte weergave van de testresultaten is weergegeven in tabel 5.4.10. In deze tabel is ook de afbreekbaarheid en verwijdering door een RWZI van de gehydrolyseerde tenside, een triol, weergegeven. De informatie in de tabel is afkomstig uit een tweetal bronnen Puchta et al. (1993), en Domsch en Kappa (1996).

Tabel 5.4.10 Experimenteel bepaalde biologische afbreekbaarheid van DETEAQ

Type	Biologische afbraak	Opmerkingen
DETEAQ		
Ready Biodegradability (triol)	67-88%	Closed Bottle (OECD 301D)
Ready Biodegradability (triol)	79%	Manometric Respirometry (OECD 301 F)
Inherent Biodegradability (triol)	ca. 90%	OECD 301 B
Bodis ₅ (triol)	79-93%	ISO 10708
Ready Biodegradability (MTEA)	70-100%	Modified OECD screening (OECD 301E)
Ready Biodegradability (MTEA)	76-94%	CO ₂ evolution (OECD 301 B)
Inherent Biodegradability (MTEA)	85%	OECD 302 B
Verwijdering RWZI		
STPST ¹ (triol)	93%	OECD Confirmatory test
STPST ² (triol)	89±7%	Coupled Units Test (OECD 303 A)
CAS test/STP model (MTEA)	58±7%	DOC removal
	91%	MTEA removal
Denitrifying CAS unit (MTEA)	>99%	MTEA removal

¹Een BODIS test is een Two Phase Closed Bottle Test speciaal ontworpen voor slecht oplosbare stoffen

²STPST=Sewage Treatment Plant Simulation Test

Uit de testresultaten blijkt dat zowel DETEAQ als de dubbel gehydrolyseerde tenside als ready biodegradable aangemerkt kunnen worden. Alle gemeten waarden liggen boven de 60%. Uit simulatietesten blijkt dat de verwijdering in een waterzuiveringsinstallatie hoog is voor zowel DETEAQ als MTEA.

Concentraties

Voor DETEAQ en de dubbel gehydrolyseerde verbinding zijn zowel concentratie berekeningen als metingen in het oppervlakte water verricht. De berekeningen zijn gemaakt met de aanname dat alle wasverzachterproducten DETEAQ als actief ingrediënt bevatten. De hier vermelde resultaten zijn berekend voor de Nederlandse situatie, voor zowel DETEAQ als MTEA. Verder is er in Frankrijk en Nederland een monitortingsprogramma opgezet, waarbij 793 monsters zijn geanalyseerd op aanwezigheid van MTEA, i.e. het hydrolyseproduct van DETEAQ. Dit experiment werd uitgevoerd in dichtbevolkte gebieden zoals Parijs en Lyon. In Nederland zijn er monsters in de Lek en de Maas genomen. De resultaten van zowel de berekeningen als de metingen zijn verkort weergegeven in tabel 5.4.11

5.4.11 Voorspelde en berekende concentraties van DETEAQ en het hydrolyse product (triol)

Berekend	
RWZI influent (DETEAQ)	2,05 mg/l
RWZI effluent (DETEAQ) (93% verwijdering)	0,14 mg/l
Oppervlaktewater (DETEAQ)	14-28 µg/l
RWZI influent (MTEA) ¹	0,47 mg/l
RWZI effluent (MTEA) (90% verwijdering)	0,047 mg/l
Oppervlaktewater (MTEA)	4,7-9,4 µg/l
Gemeten	
Oppervlaktewater (triol)	<0,010 ² mg/l

¹ Deze concentratie is bepaald onder de aanname dat alle actieve stof als MTEA aanwezig is. De concentratie is gecorrigeerd voor de afname in molecuulgewicht met een factor 0,23.

² Er zijn 793 metingen uitgevoerd. Slechts in 25 gevallen werden concentraties boven de detectielimiet aangetroffen. De hier vermelde concentratie is de maximale, gemeten concentratie van 10 ppb. Dit komt bij benadering overeen met 0,010 mg/l.

Toxiciteit voor waterorganismen

De toxiciteit van DETEAQ is getest op een aantal organismen. De resultaten hiervan zijn opgenomen in tabel 5.4.12

Tabel 5.4.12 Toxiciteit voor waterorganismen van DETEAQ

Testorganisme	EC ₅₀ (mg/l)	NOEC (mg/l)
DETEAQ		
Bacteriën	>250	2,7
Algen	5,6-11	2,25
Kreeftachtigen	5,6-78	2,7
Vissen	3-42 (LC ₅₀)	4,0
MTEA		
Bacteriën	10.000	10.000
Algen	>1000	300
Kreeftachtigen	350	3
Vissen	6.300 (LC ₅₀)	1.000

Gezien de LC₅₀ waarden die in de range van 1 tot 10 mg/l liggen moet het product als 'vergiftig voor waterorganismen' worden geclassificeerd. Of de stof ook als zodanig geëtiketteerd dient te worden hangt af van de mate waarin bioaccumulatie optreedt, of de grootte van de octanol/water partitie-coëfficiënt. Uit bovenstaande tabel blijkt verder dat het dubbel gehydrolyseerde product zeer hoge EC₅₀ en NOEC waarden heeft, met uitzondering van de NOEC voor kreeftachtigen. Het hydrolyseproduct is dus weinig toxisch voor in water levende organismen.

Risico-evaluatie

Met behulp van NOEC waarden en de geschatte/gemeten concentraties in het oppervlaktewater kan een risico-evaluatie worden gemaakt.

De verhouding van de influent concentratie met de NOEC voor bacteriën bedraagt ongeveer 0,75. Hier is de kans dat er nadelige effecten op kunnen treden dus zeker aanwezig. Hierbij moet echter opgemerkt worden dat van het niet-gehydrolyseerde product is uitgegaan, en dat ervan is uitgegaan dat alle wasverzachters DETEAQ als actief ingrediënt bevatten. De werkelijke concentratie DETEAQ zal dus (veel) lager liggen, waardoor de PEC/NEC verhouding en dus de kans op nadelige effecten kleiner wordt.

Voor DETEAQ geldt dat het maximaal toelaatbaar risico niveau op 225 µg/l ligt. De concentraties in het oppervlaktewater zijn kleiner dan 28 µg/l (berekend) en 10 µg/l (gemeten). De concentraties

DETEAQ liggen dus minimaal een factor 10 onder het MTR. Gezien de goede afbreekbaarheid en hydrolyse van DETEAQ tot MTEA, mag aangenomen worden dat de concentratie snel verder zal afnemen.

Voor MTEA bedraagt het MTR 300 µg/l. De geschatte oppervlaktewater concentratie is 4,7-9,4 µg/l. De concentraties liggen dus een factor 30 tot 60 onder het MTR. Uit metingen van de MTEA concentratie in het oppervlaktewater is gebleken dat in de meeste gevallen de MTEA concentratie onder de detectielimiet van 10 µg/l ligt. Deze metingen zijn o.a. verricht in Frankrijk, waar in de tijd van de metingen 50% van de huishoudens aangesloten was op een RWZI en waar DETEAQ al gedurende 10 jaar gebruikt werd.

Uit bovenstaande cijfers blijkt dat de DETEAQ/MTEA concentratie onder het maximaal toelaatbaar risiconiveau liggen, en waarschijnlijk in de buurt van het verwaarloosbaar risico. Gezien de detectielimiet van 10 µg/l blijft dit echter enigszins onduidelijk. Rekening houdend met het 'worst-case' karakter van de concentratieschattingen, is het gebruik van DETEAQ als actieve stof naar alle waarschijnlijkheid ecologisch aanvaardbaar.

Toxiciteit voor bodemorganismen en gewassen

De terrestrische toxiciteit is bepaald voor wormen en gewassen. De testresultaten zijn verkort weergegeven in tabel 5.13.

Tabel 5.13 Terrestrische toxiciteit van DETEAQ

Testorganisme	LC ₅₀ (mg/kg)
Aardwormen	1 000
Gewassen	270 (NOEC)

5.4.4 Desinfectiemiddelen

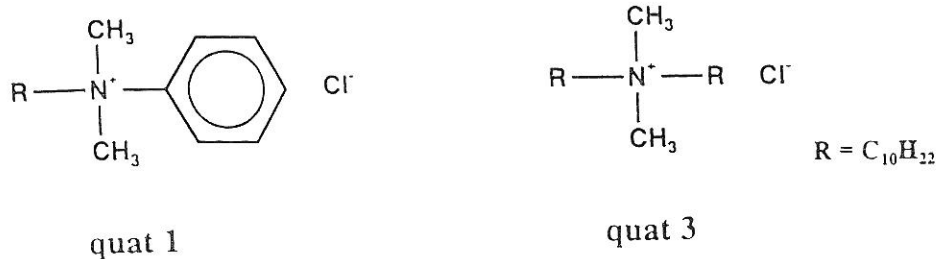
Inleiding

Quaternaire ammonium verbindingen, ook wel quats genoemd, worden veelvuldig gebruikt als desinfecterend middel. Ze vinden veel toepassing in de voedselverwerkende industrie, maar worden bijvoorbeeld ook gebruikt voor het desinfecteren van medische instrumenten. Omdat Quats desinfectiemiddelen zijn, vallen ze niet onder de Wet milieugevaarlijk stoffen. Dit heeft tot gevolg dat er relatief weinig (ecotoxicologische) informatie over deze middelen openbaar is.

Structuur

Volgens opgave van de NVZ zijn quat 1 en quat 3 de meest gebruikte desinfectiemiddelen. Quat 1 is alkyldimethylbenzylammoniumchloride, quat 3 is didecyldimethylammoniumchloride. De structuurformules van beide verbindingen zijn weergegeven in figuur 5.4.4.

Figuur 5.4.4 De structuur van quat 1 en quat 3



Analyse methoden

Voor QAC specifieke analysemethoden wordt verwezen naar de overeenkomstige sectie in paragraaf 5.4.1 over DEEDMAC.

Afbreekbaarheid/verwijdering door de RWZI

Quat 1

Er is geen informatie over de afbreekbaarheid van quat 1 gevonden. Wel over de verbinding cetylbenzyldimethylammoniumchloride, die op grond van de naamgeving als een quat van het type 1 aangemerkt mag worden. De gevonden biologische afbreekbaarheid bedraagt 80% in 8 tot 15 dagen ($C=2,5$ mg/l). De testmethode was de OECD 301 E test. Deze verbinding kan dus als ready biodegradable aangemerkt worden. (Sanchez Leal, 1994)

Quat 3

Van quat 3 is één waarde met betrekking tot de afbreekbaarheid bekend, nl. een afbreekbaarheid van 90% in 10 dagen (Lonza, 1995). Het is echter niet duidelijk of het om biologische afbreekbaarheid gaat en welke testprocedure er gevolgd is.

Toxiciteit

Over de toxiciteit van quat 1 en quat 3 zijn slechts enkele schaarse gegevens beschikbaar. Deze zijn opgenomen in tabel 5.4.14. De gegevens zijn afkomstig uit Sanchez Leal (1994), Cooper (1988) en uit productinformatie van Lonza (1995).

Tabel 5.4.14 Toxiciteit van quat 1 en quat 3 voor verschillende waterorganismen.

Test organisme	LC ₅₀ (mg/l)
Quat 1¹	
Bacterien (Microtox ²)	0.2 (EC ₅₀)
Kreeftachtigen	0,18
Vissen	0.33-1,25
Quat 3	
Kreeftachtigen	<1 mg/l
Vissen	2 mg/l

¹Gegevens zijn van de verbinding cetylbenzyldimethylammoniumchloride

²Microtox is een test waarin het effect van de teststof op de luminescerende bacterie *Photobacterium phosphoreum* wordt bestudeerd

Uit Cooper (1988) blijkt dat voor veel organismen de toxiciteit van quaternaire ammoniumverbindingen in het mg/l regime ligt. Gezien de lage LC₅₀-waarden voor waterorganismen moeten quat 1 en quat 3 ingedeeld worden als zeer vergiftig of vergiftig voor in water levende organismen. De toxiciteit voor planten ligt in de orde van 3-5 mg/l (Cooper, 1988).

5.5 Amfotere tensiden

5.5.1 Betaines

Inleiding

Betaïnes zijn oppervlakte-actieve stoffen die in verschillende huishoudelijke producten, met name haarshampoos en conditioners, en cosmetica worden gebruikt. Een van de meest gebruikte betaïnes is kokosamidopropylbetaïne. De dosering in bijvoorbeeld shampoos ligt in de orde van 1% tot 5%.

6 LCI voor tensiden

6.1 Inleiding

In voorgaande hoofdstukken zijn de milieu-effecten van de verschillende tensiden na lozing op het riool beschreven. In het kader van ketenbeheersing worden echter steeds vaker niet alleen de milieu-effecten van een stof of product in het afvalstadium onderzocht, maar wordt de gehele levensketen van een product (vanaf de winning van de grondstoffen tot het afvalstadium) in beschouwing genomen. Dergelijke studies worden levenscyclusanalyses (LCA's) genoemd. In 1995 is door de CEFIC Sector Group van ECOSOL een levenscyclusanalyse gepubliceerd van zeven verschillende tensiden, waarbij voor sommige tensiden de productie vanuit meerdere soorten grondstoffen (palmolie, palmpitolie, kokosolie, talgolie) werd onderzocht. De volgende tensiden werden in de studie meegenomen:

- 1 Lineair alkylbenzeensulfonaat (LAS); op basis van aardolie (LAS-Pc)
- 2 Alkylsulfaten (AS); met de alkylketen op basis van aardolie (AS-Pc), palmpitolie (AS-PKO), kokosolie (AS-CNO) of palmolie (AS-PO)
- 3 Alkylethersulfaten (AES); met de alkylketen op basis van aardolie (AES-Pc), palmpitolie (AES-PKO) of kokosolie (AES-CNO)
- 4 Zeep op basis van mengsels van palmpitolie en talgolie/palmolie en op basis van kokosolie en talgolie/palmolie
- 5 Secundair alkaansulfonaat (SAS); op basis van aardolie (SAS-Pc)
- 6 Alcoholethoxylaten (AE); met de alkylketen op basis van aardolie (AE-Pc), palmpitolie (AE-PKO), kokosolie (AE-CNO) en palmolie (AE-PO)
- 7 Alkylpolyglucosiden (APG); met de alkylketen op basis van palmpitolie (APG-PKO) en kokosolie (APG-CNO)

Voor deze tensiden werden het gebruik aan grondstoffen, het energieverbruik, de emissies naar water en lucht en het vast afval gekwantificeerd voor de productie van 1000 kg tenside in Europa. De formulering van het was- of reinigingsmiddel, het gebruik en het afvalstadium van de tensiden werd niet meegenomen in deze studie. Wegens gebrek aan geaccepteerde methodes om het gebruik van grondstoffen en de productie van emissies en afval te vertalen naar milieu-effecten werd geen classificatie van de milieu-ingrepen uitgevoerd. Er is dan ook sprake van een LCI-studie (Levenscyclus Inventarisatie) in plaats van een LCA-studie (levenscyclusanalyse).

Een overzicht van de grondstoffen en intermediairen bij de productie van de verschillende tensiden is weergegeven in figuur 6.1.1.

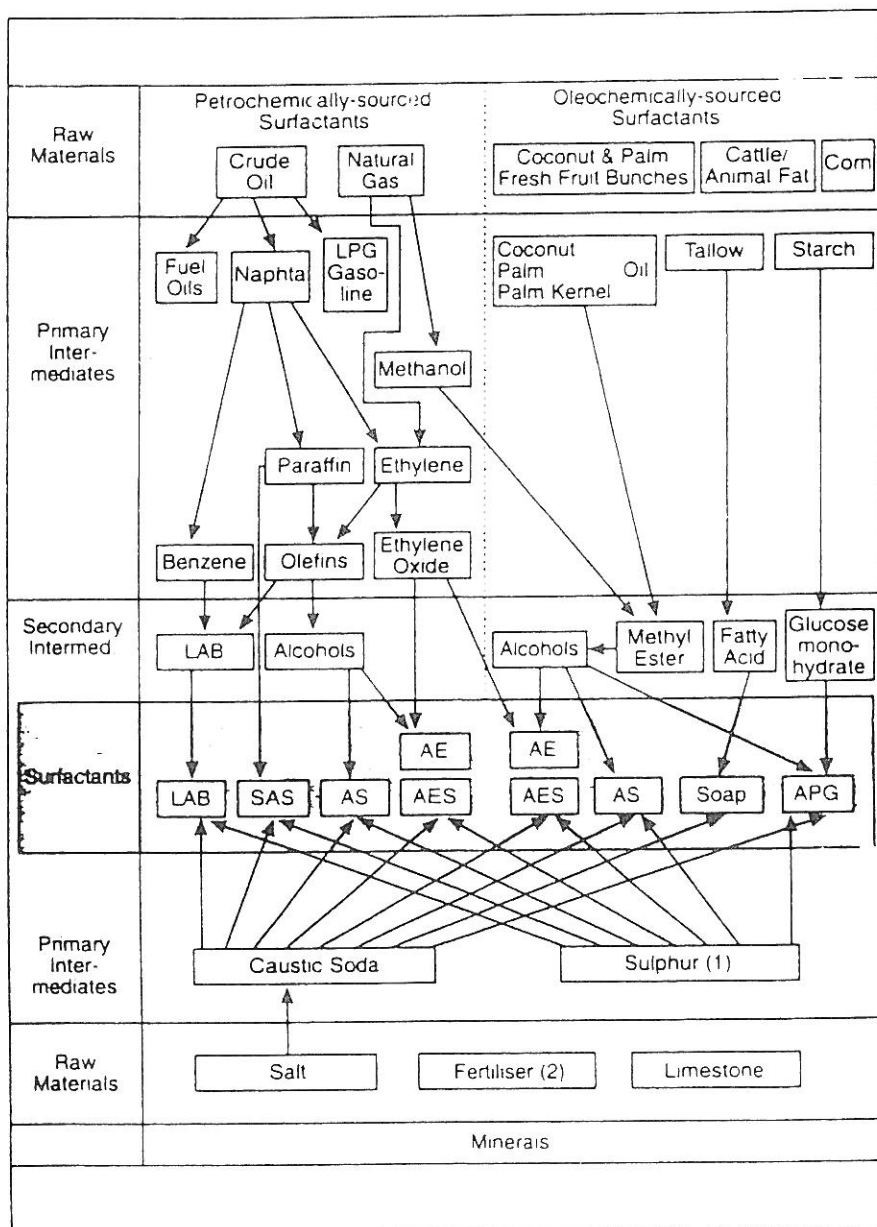
6.2 Methode

De inventarisatie van de gegevens werd uitgevoerd volgens de richtlijnen van de SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry). De studie werd uitgevoerd door een onafhankelijk instituut en met medewerking van 13 industriële bedrijven, te weten: BASF, Colgate-Palmolive, Condea, Enichem Augusta, Henkel, Hoechst, Hüls, ICI, Petresa, Procter & Gamble, Shell, Unilever en Wibarco.

6.3 Resultaten

De resultaten van de studie worden in deze paragraaf op een verkorte manier samengevat. Bij de presentatie van de resultaten zijn slechts de gegevens van tensiden op basis van petrochemische grondstoffen en op basis van niet-petrochemische grondstoffen van elkaar gescheiden. De gegevens voor de afzonderlijke tensiden op basis van hernieuwbare grondstoffen zijn niet afzonderlijk weergegeven, maar is vanwege de overzichtelijkheid slechts de spreiding in de gegevens aangegeven. Voor de volledige gegevens wordt verwezen naar Stalmans e.a. (1995).

Figuur 6.1.1 De productiewijze van de verschillende tensiden



(1) Sulphur is sourced from crude oil, natural gas.
 (2) Fertiliser (NPK) is used at palm plantations

Gebruik van uitputbare energiebronnen en totaal energiegebruik

In tabel 6.3.1 zijn de gegevens opgesomd voor het gebruik van de uitputbare energiebronnen aardolie, aardgas en kolen en voor het totale energieverbruik. Aangezien de milieu-ingrepen van de opwekking van energie ook zijn meegenomen in de uitputting van grondstoffen, emissies naar water en lucht en de productie van vast afval, is hier in feite sprake van een dubbeltelling.

Tabel 6.3.1 Gebruik van uitputbare energiebronnen en totaal energieverbruik¹ per 1000 kg tenside

Tensiden	Aardgas (kg)	Aardolie (kg)	Kolen (kg)	Energieverbruik (GJ)	
				Proces- en transportenergie	Energie-inhoud
L+S-Pc	162	1024	170	24,0	36,9
AS-Pc	702	598	23	31,5	41,7
AS-PKO/CNO/PO	127-141	120-182	171-186	18,6-23,2	32,6-42,5
AES-Pc	616	672	249	33,5	39,5
AES-PKO/CNO	281-283	342-393	220	24,1-26,5	38,3-45,4
Zeepp-PKO/CNO-Ta,PO	31-73	169-257	45-93	9,2-21,1	31,6-36,3
SAS-Pc	154	797	180	19,7	32,2
AE ₁ -Pc	750-808	706-732	164-170	29,0-31,6	49,9-51,5
AE ₁ -PKO/CNO	243-429	348-478	142-149	21,1-31,6	46,4-55
APG-PKO/CNO	218-240	248	248	26,4-28,6	32,1-38,6

¹ De zeven verschillende soorten tensiden mogen niet onderling vergeleken worden. Wel kunnen binnen de tensiden AS, AES en AE de tensiden die zijn afgeleid van petrochemische grondstoffen vergeleken worden met de tensiden die zijn afgeleid van plantaardige oliën.

Aangezien de tensiden die zijn afgeleid van petrochemische grondstoffen deels zijn afgeleid van aardolie, is voor deze tensiden het gebruik van aardolie duidelijk hoger dan voor de tensiden afgeleid van plantaardige of dierlijke oliën. Opvallend is dat bij tensiden die zowel vanuit aardolie als vanuit plantaardige/dierlijke oliën kunnen worden geproduceerd (AS, AES en AE) het gebruik van de uitputbare energiebronnen bij de aardolie-afgeleiden hoger is ten opzichte van de tensiden die alleen uit aardolie kunnen worden gemaakt. Ditzelfde geldt voor het gebruik aan proces- en transportenergie. Opvallend laag is de benodigde proces-energie voor de productie van zeep. Dit wordt ten eerste veroorzaakt doordat de zeepproductie niet erg energie-intensief is en ten tweede doordat de grondstoffen slechts een kleine conversie behoeven voor de productie van zeep. De grote spreiding in de waarden wordt veroorzaakt doordat bij zeep afgeleid van talgolie (afkomstig van runderen), het energieverbruik veel hoger is door de wijze van toerekening van de milieueffecten. De energie-inhoud van de tensiden afgeleid uit petrochemische en hernieuwbare grondstoffen is ongeveer gelijk aan elkaar.

Het gewichtsaandeel van uitputbare energiebronnen bij de productie van tensiden die zijn afgeleid van hernieuwbare oliën ten opzichte van het totaal aan de gebruikte grondstoffen varieert van 20% voor zeep tot 70% voor AE. Het gebruik van de uitputbare energiebronnen is vooral gerelateerd aan het gebruik als energiebron, aan het gebruik van methanol (voor productie van de alcoholen) en aan de mate van ethoxylatie (bij AE en AES).

Behalve bovengenoemde uitputbare energiebronnen worden nog andere grondstoffen gebruikt zoals zwavel, zout, zuurstof, stikstof, kalksteen en fosfaaterts maar ook hernieuwbare grondstoffen zoals palmvruchten, kokosnoten, runderen en maïs.

Emissies naar lucht

De emissies naar lucht zijn weergegeven in tabel 6.3.2.

Tabel 6.3.2 Emissies naar lucht¹ per 1000 kg tenside

tensiden	Deeltjes (kg)	CO ₂ (kg)	CO (kg)	NO _x (kg)	SO _x (kg)	HC (kg)	CH ₄ (kg)
LAS-Pc	3.6	1613	0.8	12.4	16.8	13.5	0
AS-Pc	5.9	2524	1.6	20.4	22.9	29.1	0.005
AS-PKO/CNO/PO	4.1-5.9	1332-1887	0.7-1.4	8.7-11.6	9.6-11.7	10.8-12.4	0.007-17.1
AES-Pc	5.7	2255	1.5	18.9	16.5	37.5	0.007
AES-PKO/CNO	5.1-6.4	1787-2186	1.1-1.6	12.3-14.4	12-13.5	27.7-28.5	0.012-12
Zeepp-PKO/CNO-T&PO	3.2-5.3	1122-7524	1.1-3.2	5.3-9.9	6.9-13.1	2.9-7.3	14.3-319
SAS-Pc	3.4	1226	0.5	9.9	9.8	11.8	0
AE ₁ -Pc	4.1-4.3	2210-2293	1.3-1.4	16.6-17.9	11.7-13.2	36.2-36.8	0.012-0.015
AE ₁ -PKO/CNO	3.9-5.4	1724-2204	0.9-1.5	11.1-13.6	8.7-10.5	24.2-29.8	0.015-14.5
APG-PKO/CNO	12-13	1769-2131	1.8-2.2	13.2-15.1	14.1-15.5	15.7-16.4	0.006-10.9

¹ De zeven verschillende soorten tensiden mogen niet onderling vergeleken worden. Wel kunnen binnen de tensiden AS, AES en AE de tensiden die zijn afgeleid van petrochemische grondstoffen vergeleken worden met de tensiden die zijn afgeleid van plantaardige oliën.

De meeste emissies naar de lucht (vaste stoffen, CO₂, NO_x, SO_x) zijn gerelateerd aan de opwekking van energie, gebruikt als procesenergie. Een uitzondering wordt gevormd door de emissie van methaan, die het gevolg is van enerzijds het fokken van vee (voor talgolie) en anderzijds van de anaëroabe afbraak van het afval van de palmoliemolen. De emissie van methaan treedt niet op bij tensiden die zijn afgeleid van aardolie of van kokosolie. De emissie van methaan dat ontstaat bij de palmoliemolen zou gereduceerde kunnen worden door het methaan op te vangen en te gebruiken voor de productie van energie. De emissies van koolwaterstoffen zijn voornamelijk gerelateerd aan de winning van aardgas.

Tabel 6.3.3 Emissies naar water per 1000 kg tenside¹

Tensiden	BOD (kg)	COD (kg)	opgeloste deeltjes (kg)	zwevende deeltjes (kg)
LAS-Pc	0.5	1.3	3.1	64.7
AS-Pc	0.1	1.6	5.3	81.3
AS-PKO/CNO/PO	0.3-9.5	3.0-11	7.6-32.1	68.2-87.9
AES-Pc	0.9	2.1	2.3	57.6
AES-PKO/CNO	7.5-0.9	3.1-8.9	4.7-22.2	88.8-102.3
Zeepp-PKO/CNO-T&PO	1.5-5.5	7.8-10.4	3.1-12.4	50.5-237.2
SAS-Pc	0.02	1.2	0.2	64.2
AE ₁ -Pc	1.3-1.4	2.7	1.5-1.9	64.0-67.0
AE ₁ -PKO/CNO	1.5-9.5	3.5-10.7	3.2-25.5	57.9-74.1
APG-PKO/CNO	1.0-7.0	2.8-8.8	5.4-21.3	135.4-147.8

¹ De zeven verschillende soorten tensiden mogen niet onderling vergeleken worden. Wel kunnen binnen de tensiden AS, AES en AE de tensiden die zijn afgeleid van petrochemische grondstoffen vergeleken worden met de tensiden die zijn afgeleid van plantaardige oliën.

De emissies naar het water zijn voor het grootste deel gerelateerd aan de bijbehorende productieprocessen en slechts voor een klein deel aan de opwekking van energie. Over het algemeen zijn de emissies lager voor tensiden die zijn afgeleid van aardolie, palm- of palmpitolie. Dit wordt veroorzaakt doordat de regulering van de waterzuivering en de behandeling van het afvalwater zelf bij deze productieprocessen al in een ver gevorderd stadium zijn. Bij tensiden afgeleid van kokosolie wordt de hoge emissie van BOD/COD veroorzaakt door het kokoswater dat bij het splijten van de kokosnoten in de bodem loopt. Het kokoswater zou echter ook nuttig hergebruik

kunnen worden voor bijvoorbeeld irrigatie van de bomen of worden verwerkt in voedselproducten waarmee de emissie van BOF CO₂ aanzienlijk gereduceerd zou kunnen worden. De emissie van zwevende deeltjes is relatief hoog voor zeep afgeleid van talgolie en APG door emissies hiervan tijdens de winning van fosfaaterts nodig voor de productie van de fosfaatmeststof.

Productie van vast afval

Gegevens over de productie van vast afval zijn weergegeven in tabel 6.3.4.

Tabel 6.3.4 Productie van vast afval per 1000 kg tenside¹

Tensiden	Vast afval (kg)
LAS-Pc	64.7
AS-Pc	81.3
AS-PKO/CNO PO	68.2-87.9
AES-Pc	67.6
AES-PKO/CNO	88.8-102.3
Zeep-PKO/CNO-Ta PO	50.5-237.2
SAS-Pc	64.2
AE ₁ -Pc	64.0-67.0
AE ₁ -PKO/CNO	57.9-74.1
APG-PKO/CNO	135.4-147.8

¹ De zeven verschillende soorten tensiden mogen niet onderling vergeleken worden. Wel kunnen binnen de tensiden AS, AES en AE de tensiden die zijn afgeleid van petrochemische grondstoffen vergeleken worden met de tensiden die zijn afgeleid van plantaardige oliën.

De productie van vast afval is in de meeste gevallen voor 60-90% gerelateerd aan de opwekking van energie in de vorm van as dat ontstaat bij de verbranding van kolen, vezels en schalen. Proces-gerelateerd vast afval is het laagst voor de tensiden die zijn afgeleid van aardolie. Voor de tensiden die zijn afgeleid van palmolie of palmpitolie is het proces-gerelateerde vaste afval aanzienlijk veel hoger, terwijl dit aandeel het hoogst is voor tensiden afgeleid van kokosolie.

6.4 Conclusies

Concluderend kan gezegd worden dat de onderzochte tensiden allen een specifiek milieuprofiel hebben. Emissies naar de lucht zijn over het algemeen sterk gerelateerd aan de opwekking van energie, evenals de productie van vast afval. De emissies naar het water zijn daarentegen veelal proces-gerelateerd. Bij vergelijking van tensiden binnen één groep (aardolie-afgeleiden versus afgeleiden van plantaardige oliën) kan worden geconcludeerd dat het gebruik van uitputbare energiebronnen lager is voor de tensiden die zijn afgeleid van hernieuwbare grondstoffen. Ook het totale energieverbruik is vaak lager voor deze tensiden. De emissies naar de lucht zijn dientengevolge ook vaak lager. Emissies naar het water zijn echter vaak veel hoger. Verbeteringen aan de productie van tensiden op basis van plantaardige oliën zoals het hergebruik van methaangas en het kokoswater kunnen voor een aanzienlijk verbetering van het milieuprofiel zorgen. Door de gevorderde stand der techniek bij de productie van tensiden die zijn afgeleid van aardolie, zijn voor deze tensiden minder grote verbeteringen van het milieuprofiel te verwachten.

7 Trends en nieuwe ontwikkelingen

7.1 Inleiding

De optimalisatie van zowel de effectiviteit als de milieubelasting van was- en reinigingsmiddelen is een continue ontwikkeling waarmee in het verleden al veel vooruitgang is geboekt. De ontwikkeling bij was- en reinigingsmiddelen richt zich altijd op het gehele product in samenhang met het wasproces. Zo hebben veranderingen in bijvoorbeeld de wastemperatuur of het waterverbruik van de wasmachine geleid tot veranderingen in het product en kan de vervanging van een ingrediënt nooit los worden gezien van de totale samenstelling van het product. Deze ontwikkelingen worden gestuurd door de industrie, de consument en de wetgever.

De industrie stelt vier belangrijke eisen bij de ontwikkeling van een nieuw product. Het product moet goed (of beter) functioneren, het moet een minimale milieubelasting hebben, veilig zijn in het gebruik en tegen aanvaardbare kosten geproduceerd kunnen worden. Het functioneren van het product is altijd een absolute randvoorwaarde en werkt vaak sturend voor de productontwikkeling. De overige eisen sturen meestal niet de productontwikkeling. De ecologische aanvaardbaarheid van een product wordt door middel van een toxicologische beoordeling al in een vroeg stadium bij de productontwikkeling meegenomen.

Ook de wensen van de consument zijn zeer belangrijk voor de productontwikkelingen. Zo wil de consument bijvoorbeeld steeds meer neutrale en natuurlijke producten. Meestal wordt in een vroeg stadium een inschatting gemaakt van de reacties van de consument en de wetgever.

Verder kan ook concurrentie en de druk van de overheid door middel van wetgeving sturend werken op productinnovaties. De industrie anticipeert meestal al vooraf op deze wetgeving en maakt afspraken met de overheid om tot productverbeteringen te komen (zie hoofdstuk 3).

In dit hoofdstuk zullen enkele nieuwe ontwikkelingen en trends op het gebied van oppervlakteactieve stoffen in was- en reinigingsmiddelen worden besproken. Aangezien er continu erg veel nieuwe ontwikkelingen zijn, pretendeert dit hoofdstuk niet om een volledig beeld te geven. Ook is het niet duidelijk of de genoemde nieuwe ontwikkelingen werkelijk een marktaandeel van betekenis zullen veroveren. In paragraaf 7.2 zullen allereerst enkele algemene trends worden besproken waarna in paragraaf 7.3 enkele nieuw ontwikkelde/gebruikte tensiden kort zullen worden toegelicht.

7.2 Trends

Vanuit de consument bestaat steeds duidelijker een voorkeur voor natuurlijke producten die mild zijn in het gebruik. Dit stimuleert het gebruik van tensiden die deels zijn afgeleid van hernieuwbare grondstoffen zoals de alkylethersulfaten, alkylsulfaten, alcoholethoxylaten, quaternaire ammoniumverbindingen en de vetzuuralkanolamides, en het gebruik van tensiden die geheel zijn afgeleid van hernieuwbare grondstoffen zoals de alkylpolyglucosiden en de glucose-amides (zie respectievelijk paragraaf 5.3.6 en 5.3.7). Deze laatste zogeheten suikertensiden zijn bovendien nog zeer vriendelijk voor de huid en biologisch zeer goed afbreekbaar.

Daarnaast is er een trend om steeds meer gebruik te maken van anionische tensiden die minder gevoelig zijn voor hard water. Door hun negatieve lading vormen de anionische tensiden snel complexen met de positief geladen hardheidsionen (Ca^{2+} en Mg^{2+}) waardoor ze ineffectief worden. De toenemende interesse voor α -sulfo-vetzure methylesters (paragraaf 7.3.1) en de ontwikkeling van tensiden met complexerende eigenschappen (paragraaf 7.3.3) en calciumtolerante tensiden (paragraaf 7.3.4) zijn hier een voorbeeld van.

7.3 Nieuwe ontwikkelingen

In deze paragraaf zullen enkele nieuwe ontwikkelingen op het gebied van tensiden worden besproken. Aangezien er continu zeer veel ontwikkelingen plaatsvinden, is onderstaande bespreking dan ook zeker niet uitputtend maar vormt meer een selectie van enkele ontwikkelingen waarover in de openbare literatuur gepubliceerd is. Achtereenvolgens zullen worden besproken: α -sulfo-vezure methylesters, biotensiden, tensiden met complexerende eigenschappen (N-acyl-ethyleendiamine-triacetaat), calciumtolerante tensiden en dubbeltensiden.

7.3.1 α -sulfo-vezure-methylesters

Alpha-sulfo-vezure-methylesters (α -SF), ook wel methylestersulfonaten genoemd (MES), zijn anionische tensiden die zijn afgeleid van plantaardige oliën zoals kokosolie, palmolie en palmpitolie. Doordat de tensiden slechts zeer beperkt neerslaan bij een gemiddelde waterhardheid, zijn ze weinig gevoelig voor hard water. Daarnaast vertonen ze al bij lage concentraties een goede reinigende werking (Ohbu en Fujiwara, 1995). De tensiden worden toegepast in totaalwasmiddelen. Andere mogelijke toepassingen betreffen in reinigingsmiddelen, als emulgator, als landbouwchemicaliën of als additief in de energie-industrie (Satsuki, 1992). De verbinding kan als readily biodegradable geclassificeerd worden. Onder anaërobe (zuurstofloze) omstandigheden is de verbinding echter niet biologisch afbreekbaar (Steber en Wierich, 1989). De acute aquatische toxiciteit varieert van 0,4-19 mg/l voor watervlooiën en vissen tot ≥ 100 mg/l voor bacteriën. Op basis van deze waarden dient de verbinding als zeer vergiftig en milieugevaarlijk (N) te worden geclassificeerd (Von Gode e.a., 1987).

7.3.2 Biotensiden

Biotensiden zijn tensiden die van nature voorkomen. De verbindingen worden geproduceerd door bacteriën of zijn aanwezig in bomen, planten, insecten of micro-organismen. Er bestaat een scala aan verbindingen die oppervlakte-actieve eigenschappen hebben zoals verlaging van de oppervlaktespanning, bevochtiging, dispersie en emulgië, flocculatie, complexering van metaalionen en antimicrobiële werking. Voorbeelden van biotensiden zijn glycolipiden, gesubstitueerde vezuren, lipaminozuren, lipopeptiden, biopolymeren en glyceriden. De verbindingen zijn complexer en groter in vergelijking met andere oppervlakte-actieve stoffen. Over het algemeen zijn ze goed biologisch afbreekbaar. Gezien het scala aan eigenschappen wordt voor de toepassingen van de biotensiden in eerste instantie vooral gedacht aan fijnchemicaliën en niet aan een algemeen gebruik in was- en reinigingsmiddelen (Ishigami, 1993).

7.3.3 N-acyl-ethyleendiamine-triacetaat

N-acyl-ethyleendiamine-triacetaat (N-acyl ED3A) is een nieuwe groep tensiden met goede oppervlakte-actieve eigenschappen, een hoge tolerantie voor waterhardheid, de mogelijkheid om zware metalen te complexeren en corrosiewerende eigenschappen. De structuur van de verbindingen kan gezien worden als EDTA waarbij één van de vier acetaatgroepen is vervangen door een acylgroep. Acylgroepen van acht tot achttien koolstofatomen worden het meest gebruikt. Het mogelijke tegenion wordt gevormd door natrium, kalium, of een viervoudig gebonden stikstof afgeleid uit triethanolamine, ammonia, amino-alcoholen, etc. Mogelijke toepassingen van de verbinding worden vooral gezien in laag irriterende haarshampoos, contactlensvloeistoffen maar ook voor allerlei andere huishoudelijke, institutionele en industriële toepassingen.

Uit afbreekbaarheidstesten is gebleken dat de verbinding geclassificeerd kan worden als ready biodegradable (70,5% in de Closed Bottle Test). Uit testen voor inhibitie van de micro-organismen in een RWZI is gebleken dat de minimum inhibitie concentratie (MIC) meestal hoger ligt dan 1000 mg/l. Slechts bij één van de zeven onderzochte bacteriën was de MIC-waarde gelijk aan 500 mg/l. Dit zijn erg hoge concentraties waardoor het zeer onwaarschijnlijk is dat in de praktijk de werking van de RWZI negatief beïnvloed zou worden. Over de toxiciteit voor waterorganismen zijn geen gegevens bekend.

7.3.4 Calciumtolerante anionische tensiden en dubbeltensiden

Calciumtolerante anionische tensiden zijn tensiden die minder gevoelig zijn voor hard water. De tensiden bestaan uit een alkylketen met daaraan twee sulfaatgroepen gekoppeld waardoor de verminderde gevoeligheid voor hard water wordt verkregen. Met deze tensiden is het mogelijk wasmiddelen te ontwikkelen zonder een calciumbinder zoals zeoliet (Rooreman, 1995). Er is geen informatie bekend over de milieu-effecten en gezondheidsrisico's van deze verbindingen.

Dubbeltensiden zijn tensiden die twee hydrofiele en twee hydrofobe groepen hebben die aan elkaar gekoppeld zijn. Karakteristieke eigenschappen van deze tensiden zijn het sterke vermogen om de oppervlaktespanning te verlagen en de lage kritische micelconcentratie (CMC) (zie paragraaf 2.2). Hierdoor zijn de tensiden reeds bij lage concentraties al zeer efficiënt (Rosen, 1993). Over de milieu-effecten van deze dubbeltensiden is geen informatie bekend.

8 Discussie

In dit rapport zijn voor de verschillende onderzochte tensiden de effecten bepaald voor het aquatische ecosysteem. Hiervoor zijn, indien meetgegevens ontbraken, de concentraties in het oppervlaktewater voorspeld op basis van het verbruik van de tensiden, het waterverbruik, de verwijdering in de RWZI en de verdunning in het oppervlaktewater. Samen met een berekening van de maximaal toelaatbare concentratie voor het aquatisch ecosysteem is voor de meeste tensiden een (eenvoudige) risico-evaluatie worden uitgevoerd. De resultaten hiervan staan weergegeven in tabel 8.1.

Tabel 8.1 Predicted environmental concentrations (PEC-waarden), maximaal toelaatbare concentraties (MTC-waarden) en PEC/MTC ratio's van de onderzochte tensiden

Tenside	PEC (µg/l)	MTC (µg/l)	PEC/MTC-ratio
Anionische tensiden			
Zeep	20 - 50	27	0,74 - 1,9
LAS	3,7 - 9,2	250	0,02 - 0,04
AS	0,6 - 1,1	3,5	0,2 - 0,3
AES	1,2 - 2,9	400	< 0,01
SAS	6,6 - 13,2	13	0,5 - 1
AOS	0,5 - 1,0	5	0,1 - 0,2
Niet-ionische tensiden			
AEO	0,5 - 1,3	110	< 0,01
APEO	0,8 - 1,5	77	0,01 - 0,02
alkylfenol	0,3 - 45	5,6	0,05 - 8,0
FAA	8,1 - 16,2	11 - 18	0,4 - 1,5
Amine-oxide	-	-	-
AEO/PO	25,7 - 51,4	0,5	51 - 103
APG	10	100	0,1
GA	< 1,5	430	< 0,01
Kationische tensiden			
DFEDMAC	0,6 - 1,2	29	0,02 - 0,04
DEQ	0,4 - 0,8	100	< 0,01
mono-ester	0,05 - 0,1	2,6	0,02 - 0,04
DETEAQ	10 - 28	225	0,04 - 0,12
MTEA	4,7 - 9,4	300	0,016 - 0,03
quat 1 en quat 3	-	-	-
Amfotere tensiden			
CAPB	-	-	-

Uit deze tabel en de onderliggende gegevens kan voor de verschillende groepen tensiden het volgende worden afgeleid.

Anionische tensiden

Er zijn relatief veel gegevens over de afbreekbaarheid en ecotoxiciteit van de anionische tensiden voorhanden. Hierdoor ontstaat een redelijk goed beeld over de mogelijke ecotoxicologische gevolgen van het gebruik van dit type tensiden. Volgens de OECD richtlijnen kunnen alle tensiden uit deze groep als ready biodegradable geclassificeerd worden. Uit RWZI-simulatietesten blijkt dat de verwijdering van anionische tensiden over het algemeen hoog is en meestal meer dan 90% bedraagt. Dit betekent dat alle besproken anionische tensiden voor een groot deel in een RWZI verwijderd worden. Het gedeelte dat in het oppervlaktewater terecht komt zal, gezien de algeheel goede afbreekbaarheid, aldaar verder afgebroken worden tot kooldioxide en water. Voor geen van deze tensiden zijn aanwijzingen gevonden dat er persistente metabolieten ontstaan. Echter, lineair alkylbenzeensulfaat (LAS) bevat veelal onzuiverheden die slechts gedeeltelijk afgebroken kunnen

worden. Van een aantal anionische tensiden, LAS, secundaire alkaansulfonaten (SAS) en α -olefinesulfonaten (AOS), is bekend dat de afbraak onder anaërobe omstandigheden slecht of zelfs geheel afwezig is.

Opvallend is dat veel van de anionische tensiden op grond van hun toxiciteit voor waterorganismen (LC_{50} -waarden) als 'vergiftig' of als 'zeer giftig' voor in water levende organismen moeten worden geclassificeerd. Soms moet hierbij ook het symbool voor milieugevaarlijk (N) worden vermeld. Deze classificatie geldt vooralsnog alleen voor de zuivere stof, en (nog) niet voor producten waarin deze stof is verwerkt.

De concentratie van de afzonderlijke anionische tensiden in het oppervlaktewater bedraagt 0,5-50 $\mu\text{g/l}$. Deze concentraties zijn deels gemeten en deels berekend aan de hand van aannames over de gebruikshoeveelheden, mate van verwijdering in de waterzuiveringsinstallatie enz. Door de verhouding van de concentratie tot een schatting van de (eco)toxiciteit (Aldenberg/Slob- of EPA-methode) te bepalen kan een indruk van het risico voor het aquatisch ecosysteem worden verkregen. Volgens deze methode komt een tweetal tensiden in de 'risico-zone' te liggen, d.w.z. een verhouding die rond de waarde 1 ligt. Dit is het geval voor zeep en secundaire alkaansulfonaten (SAS). Hierbij moet echter bedacht worden dat voor deze verbindingen de toxiciteitsgegevens schaars zijn. Om de PEC/NEC-verhouding te bepalen is in deze gevallen gebruik gemaakt van een grote veiligheidsfactor (EPA methode). Het relatief grote risico voor aquatische organismen moet dan ook geïnterpreteerd worden als een grote onzekerheid in de kennis omtrent de mogelijke effecten van deze anionische tensiden op waterorganismen. Voor deze verbindingen verdient het dan ook aanbeveling om de aquatische toxiciteit aan een nader onderzoek te onderwerpen.

Niet-ionische tensiden

Voor de niet-ionische tensiden geldt dat de gegevens over de (eco)toxicologische eigenschappen duidelijk minder compleet zijn vergeleken met bijvoorbeeld de anionische tensiden. Uit de beschikbare gegevens ontstaat het volgende beeld.

Een aantal niet-ionische tensiden kan als ready biodegradable geclassificeerd worden. Belangrijke uitzonderingen zijn alkylfenoletoxylaten (APEO), amineoxides en alcohol ethoxy/propoxylaten met meer dan 4 propoxylaateenheden. Voor de APEOs geldt echter dat deze nog in zeer geringe hoeveelheden worden toegepast, en in het jaar 2000 niet meer toegepast zullen worden. De mate van verwijdering door een RWZI verschilt sterk per verbinding, maar ligt grofweg in het gebied 80%-90%. Een tweetal verbindingen springt hierbij in negatieve zin in het oog, vanwege de combinatie van een (mogelijk) slechte afbreekbaarheid met een slechte tot matige verwijdering in een RWZI. Voor amineoxides bedraagt het verwijderingspercentage namelijk slechts 77%, en er is voor deze verbinding alleen een goede *primaire* afbreekbaarheid aangetoond. Voor de alcohol ethoxy/propoxylaten geldt dat zowel de ready biodegradabilty als de verwijdering in een RWZI sterk afneemt naar mate het aantal propoxylaateenheden toeneemt.

Ook voor niet-ionische tensiden geldt dat de meeste verbindingen als zeer giftig of giftig voor in water levende organismen moeten worden geclassificeerd. Soms moet hierbij ook het symbool voor milieugevaarlijk (N) worden vermeld. Deze classificatie geldt vooralsnog alleen voor de zuivere stof, en (nog) niet voor producten waarin deze stof is verwerkt.

De concentratie van de afzonderlijke niet-ionische tensiden in het oppervlaktewater bedraagt eveneens 0,5-50 $\mu\text{g/l}$. Deze concentraties zijn deels gemeten en deels berekend aan de hand van aannames over de gebruikshoeveelheden, mate van verwijdering in de waterzuiveringsinstallatie enz. Alleen voor de amine-oxides kon geen concentratie in het oppervlaktewater berekend worden. Door de verhouding van de concentratie tot een schatting van de (eco)toxiciteit (Aldenberg/Slob- of EPA-methode) te bepalen kan een indruk van het risico voor het aquatisch ecosysteem worden verkregen. Bij uitvoering van een risico-evaluatie is hieruit vervolgens gebleken dat alkylfenol,

vetzuuralkanolamides en alcoholethoxypropoxylaten de voorspelde concentratie in het oppervlaktewater hoger is dan de MTC-waarde. Voor vetzuuralkanolamides moet echter bedacht worden dat de toxiciteitsgegevens schaars zijn. De hoge toxiciteit moet dan ook meer geïnterpreteerd worden als een grote onzekerheid in de kennis omtrent de mogelijke chronische effecten van deze tenside op waterorganismen. Voor alkylfenol en alcoholethoxy/propoxylaten (AEO/PO) wordt de hoge risicofactor veroorzaakt door een combinatie van slechte afbreekbaarheid en hoge aquatische toxiciteit. Voor alkylfenol zal de concentratie dalen verder door stopzetting van het gebruik van alkylfenoethoxylaaat in het jaar 2000. Voor AEO/PO verdient het echter aanbeveling om nader onderzoek uit te voeren, zeker gezien de toename in het gebruik van deze verbinding.

Uit de risico-evaluatie voor vier veelgebruikte tensiden, een onderdeel van het Plan van Aanpak voor Was- en Reinigingsmiddelen, is geconcludeerd het gebruik van deze tensiden ecotoxicologisch acceptabel is (zie hoofdstuk 4). Ook is geconcludeerd dat het verwachte risico voor andere tensiden lager zal uitvallen, en dat een soortgelijke, uitgebreide evaluatie dus niet noodzakelijk is. In de groep van niet-ionische tensiden is echter een tweetal verbindingen aan te wijzen (amineoxides en alcohol-ethoxy/propoxylaten) waarvan de ecotoxicologische gevolgen op zijn minst onduidelijk zijn. Nader en uitgebreider onderzoek is hier zeker op zijn plaats.

Kationische tensiden

Opvallend genoeg zijn de (eco)toxicologische gegevens van de kationische tensiden die als actief ingrediënt in wasverzachters worden toegepast, uitgebreid in de openbare, wetenschappelijke literatuur beschreven. Eén van de eisen in deze wet is dat bij de introductie van een nieuwe stof met een groot productievolume een pakket aan (eco)toxicologische gegevens moet worden overhandigd.

Voor de desinfectiemiddelen (quats) zijn maar weinig gegevens voorhanden.

De drie kationische tensiden kunnen als ready biodegradable worden geclassificeerd. De verwijdering in een RWZI is over het algemeen hoog en ligt in de orde van meer dan 99% voor DEED-MAC en DEQ en meer dan 90% voor DETEAQ.

Ook voor kationische tensiden geldt dat de meeste verbindingen een LC_{50}/EC_{50} -waarde hebben kleiner dan 10 mg/l. Afhankelijk van de mate van bioaccumulatie (of de log Pow) moeten de verbindingen als vergiftig voor in water levende organismen moeten worden geclassificeerd. Hierbij moet dan ook het symbool voor milieugevaarlijk (N) worden vermeld. Deze classificatie geldt voornamelijk alleen voor de zuivere stof, en (nog) niet voor producten waarin deze stof is verwerkt.

De berekende concentratie kationische tenside in het oppervlaktewater bedraagt 0,4-28 µg/l. Uit een eenvoudige risico-evaluatie kan geconcludeerd worden dat het risico van schade aan het ecosysteem als gevolg van het gebruik van deze verbindingen zeer klein is. In het geval van DEQ is hierover nog enige onduidelijkheid, omdat een van de afbraakproducten relatief toxisch is. Het is echter waarschijnlijk dat dit intermediair snel afgebroken wordt (hydrolyseert) tot minder toxische verbindingen.

Voor de desinfectiemiddelen quat 1 en quat 3 zijn er slechts in zeer beperkte mate gegevens voorhanden. Voor een quat 1 is een afbreekbaarheid gevonden die voldoet aan het criterium voor ready biodegradability. Zowel quat 1 als quat 3 moeten als vergiftig of zeer vergiftig voor in water levende organismen worden geclassificeerd. Om een beter inzicht in de milieu-effecten van quats te krijgen, verdient het zeker aanbeveling om meer gegevens over de (eco)toxiciteit en afbreekbaarheid bekend te maken.

Grondstofgebruik

De grondstoffen die toegepast worden om tensiden te produceren zijn zowel afkomstig uit aardolie als uit plantaardige/dierlijke materialen. Ook kunnen tensiden deels uit aardolie en deels uit hernieuwbare grondstoffen worden geproduceerd. Uit een LCI studie blijkt dat tensiden op plantaardige/dierlijke basis in de productie beter scoren op energiegebruik en emissies naar lucht. De oppervlakte-actieve stoffen geproduceerd uit olie daarentegen, hebben veelal een kleinere emissie naar het oppervlaktewater. Echter, door de ver gevorderde stand der techniek bij de productie van tensiden die zijn afgeleid uit aardolie, zijn voor deze tensiden minder grote verbeteringen van het milieuprofiel te verwachten.

9 Referenties

- Aandachtstoffenlijst, 1994. Regeling aandachtstoffen Wet Milieugevaarlijke stoffen 1994. Staatscourant 203, oktober 1994.
- Ahel, M., W. Giger en M. Koch, 1994, Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I; Occurrence and transformation in sewage treatment, *Wat. Res.*, **28**, pp. 1131-1142.
- Ainsworth, S.J., 1992, *Chemical and Engineering News*, **20**, pp. 31-52.
- Aldenberg, T. and W. Slob, 1991. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data, RIVM reportnr. 719102002.
- Ankley, G.T., G.S. Peterson, M.T. Lukasewycz en D.A. Jensen, 1990, Characteristics of surfactants in toxicity identification evaluations, *Chemosphere*, **21**, pp. 3-12.
- Augustin, H., *Biologischer Abbau von amphoteren Goldschmidt Produkten.*
- Berg, J.R. van den, Groen chemie ook interessant voor Shell, *Chemisch Magazine*, juni/juli 1991.
- Boethling S.R., G.L. Lynch, 1992. Quaternary Ammonium Surfactants, in: N.T. de Oude (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3 Part F, Anthropogenic Compounds, Detergents*, Springer-Verlag.
- Branco, B., 1993, Sugar derived surfactants, paper presented at the 3rd World Conference on detergents, AOCS, Montreux, september 1993.
- Brown, D., H. de Henau, J.T. Carrigan, P. Gerike, M. Holt, E. Kunkel, E. Matthijs, J. Waters en R.J. Watkinson, 1987, Removal of Nonionics in Sewage Treatment Plants II, *Tenside Surfactants Detergents*, **24**, pp. 14-19.
- Busch, P., H. Hensen en H. Tesmann, 1993, Alkylpolyglycoside - eine neue Tensidgeneration für die Kosmetik, *Tenside Surf.Det.*, **30**, pp. 116-121.
- Claessens, D., en van der Torren, M., 1990, Milieu-effecten van tensiden. *Chemiewinkel UvA*, Amsterdam.
- Cooper J.C. 1988. Review of the Environmental Toxicity of Quaternary Ammonium Halides. *Ecotox. and Environ. Safety* 16, 65-71, 1988.
- Crudden, J.J., and B.A. Parker, 1995, N-acyl ED3A chelating surfactants, *Inform.*, **6**, pp. 1132-1144.
- De Boer, M. 1995. Brief aan de Tweede Kamer.
- Domsch en Kappa, 1996. REWOQUAT WE 18/REWOQUAT WE 20 Toxicological and Ecotoxicological Evaluation. Witco Surfactants GmbH.
- EC, 1995. Beschikking vande commissie van [...] tot vaststelling van de milieucriteria voor de toekenning van de communautaire milieukeurvoor wasmiddelen, Brussel.

- ECETOC, 1980. Evaluation of Anaerobic Biodegradation No. 28. Brussels.
- ECETOC, 1994, Assessment of Non-Occupational Exposure to Chemicals, ECETOC Technical Report No. 58, Brussels.
- Ecosol, 1993a, Environmental fate and behaviour of LAS, Literature review, BKH consulting engineers, Delft.
- Falbe, J., 1987, Surfactants in consumer products, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Feijtel, T.C.J., en E.J. Van de Plassche, 1995, Environmental risk characterization of 4 major surfactants in the Netherlands, RIVM, NVZ, RIVM report no. 679101025.
- P. Gerike en W. Jakob, 1988, Nonionic Surfactants in the Coupled Units Test, Tenside Surfactants Detergents, **25**, pp. 166-168.
- Giolando, S.T., R.A. Rapaport, R.J. Larson, T.W. Federle, M. Stalmans, P. Masscheleyn, 1995. Environmental Fate and Effects of DEEDMAC: A New Rappidly Biodegradable Cationic Surfactant for Use in Fabric Softeners. *Chemosphere*, 30(6), pp. 1067-1083.
- Heilen, G., H.J. Mercker, D. Frank, R.A. Reck, R. Jäckh, 1985. Amines, Aliphatic; In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A2.
- Henkel, 1997, Schriftelijke informatie Henkel kGaA, Dusseldorf.
- Hepworth, P., Low foaming surfactants for domestic detergent-challenges in the nineties, paper presented at the 3rd World Conference on detergents, AOCS, Montreux, september 1993.
- Holt, M.S., G.C. Mitchell en R.J. Watkinson, 1992, The Environmental Chemistry, Fate and Effect of Nonionic Surfactants, in: N.T. de Oude (ed.). *The Handbook of Environmental Chemistry*. Volume 3 Part F, Anthropogenic Compounds, Detergents, Springer-Verlag.
- Ishigami, Y., 1993, Biosurfactants face increasing interest, *Inform*, **4**, pp. 1156-1165.
- Kiewiet, A., 1992, Niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen in het milieu. Deel I Ecologische aanvaardbaarheid, *Chemiewinkel UvA*.
- Klotz, H. 1987. Bestimmung kationischer Tenside in der Umwelt. *Tens. Deterg.* 24(6), pp. 370
- Kölbener, P., U. Baumann, T. Leisinger en A.M. Cook, 1995a, Nondegradad metabolites arising from the biodegradation of commercial linear alkylbenzenesulfonate (LAS) surfactants in a laboratory trickling filter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**, pp. 561-569.
- Kölbener, P., U. Baumann, T. Leisinger en A.M. Cook, 1995b, Linear alkylbenzenesulfonate (LAS) surfactants in a simple test to detect refractory organic carbon (ROC): attribution of recalcitrants to impurities in LAS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**, pp. 571-577.
- Kooreman, S., 1995, Calcium-Tolerant Anionic Surfactants, Phd thesis, Universiteit Groningen.
- Kosswig, K., 1994, Surfactants, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A25, VCH Verlagsgesellschaft, pp. 747-817.

Krawczyk, T., 1996, *Inform.* 7, pp. 6-14.

Lever, 1994, The Bioconcentration of Hamburg Esterquat in Zebrafish *Brachdanio Rerio*, Unilever Research, Port Sunlight Laboratory.

Llenado L.A., and R.A. Jamieson, 1981. *Anal. Chem.* 53. pp. 174R.

Lonza, 1995. Productinformatie.

Mennes, W. en A.H. Piersma, 1996, Volksgezondheidsaspecten van "oestrogene stoffen" in het milieu, RIVM, rapport no. 613320001, Bilthoven.

Nijs, De, A.C.M. en J. de Greef, 1991, *H2O*, 24, pp. 725-730.

NVZ, 1994a, Environmental data review of Alkyl Ether Sulphates (AES), BKH consulting engineers, Delft.

NVZ, 1994b, Environmental data review of Soap, BKH consulting engineers, Delft.

NVZ, 1994c, Environmental data review on Alcohol Ethoxylates (AE), BKH consulting engineers, Delft.

NVZ, 1997, Schriftelijke informatie Nederlandse Vereniging van Zeepfabrikanten (NVZ).

OECD, 1993, Biotic Systems. OECD guidelines for testing of chemicals, Effects on Biotic Systems

OECD, 1993, Degradation. OECD guidelines for testing of chemicals, Degradation and accumulation

OECD, 1993, Health Effects. OECD guidelines for testing of chemicals, Health Effects.

Ohbu, K., en M. Fujiwara, 1995. Novel oleochemical-based surfactants, *Inform.* 6, pp. 1122-1130.

Osburn Q.W., 1982. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 59, pp. 453.

Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1988. Milieuaspecten van kationische oppervlakte-actieve stoffen als wasverzachter.

Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu. 1991. Expert Meeting on Ultimate Biodegradability.

Painter, H.A., 1992, Anionic Surfactants, in: N.T. de Oude (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3 Part F, Anthropogenic Compounds, Detergents*, Springer-Verlag.

Puchta, R. P. Krings and P. Sandkühler, 1993. A New Generation of Softeners, *Tenside Surf. Det.* 30 (1993).

Rosen, M.J., 1993, Geminis: A new generation of surfactants, *Chemtech*, March 1993, pp. 30-33.

Sanchez Leal, J., J.J. González, K.L.E. Kaiser, V.S. Palabrica, F. Comelles, and M.T. Garcia. On the Toxicity and Biodegradation of Cationic Surfactants. *Acta Hydrochim. hydrobiol.* 22 (1994) 1,

13-18.

Satsuki, T., 1992, Application of MES in detergents, *Inform*, 3, pp. 1099-1108.

Schul, W., F. Hirshinger en K.-P. Schick, A Life-Cycle Inventory for the Production of Detergent Range Alcohol Ethoxylates in Europe *Tenside Surf.Det.* 32, pp. 171-191.

Schöberl, P., K.J. Bock en L. Hüber, 1988, Ökologisch relevante Daten von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln, *Tenside Surfactants Detergents*, 25, 86-98.

Slooff W. 1992. RIVM Guidance Document, Ecotoxicological Effect Assessment: deriving Maximum Tolerable Concentrations (MTC) from single species toxicity data, RIVM report nr. 719102018.

Stalmans, M., E. Matthijs, E. Weeg and S. Morris, 1993, The Environmental Properties of Glucose Amide - a New Nonionic Surfactant, *SÖFW Journal*, 13, pp. 3-10.

Steber, J., W. Guhl, N. Stelter en F.R. Schröder, 1995, Alkyl polyglycosides - ecological evaluation of a new generation of nonionic surfactants, *Tenside Surf.Det.*, 32, pp. 515-521.

Steber, J., and P. Wierich, 1989, The Environmental fate of fatty Acid α -Sulfomethyl Esters, *Tenside Surf.Det.*, 26, pp. 406-411.

Swischer, R.D., 1987, Surfactant biodegradation, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York and Basel.

Taeger, K., 1994, Biologische Abbaubarkeit von nichtionischen Tensiden, *Tenside Surf.Det*, 31, pp. 163-167.

Topping B.W., and J. Waters, 1982. *Tens. Deterg.* 19, pp. 164.

Unilever, 1997, Schriftelijke informatie Unilever Research Port Sunlight Laboratory.

Vollebregt, L. 1995. Persoonlijke communicaties in Milieubeoordeling Anti-Roosshampoos, Chemiewinkel UvA.

Von Gode, P., W. Guhl und J. Steber, 1987, Ökologische Bewertung von α -Sulfofettsäuremethylestem, *Fat Science Technology*, 89, pp. 548-551.

VROM, 1996; A. Boersma, mondelinge mededeling

Walters J., and W. Kupfer, 1976. *Anal. Chim. Acta* 85, pp. 241.

Waters, J., H.H. Kleiser, M.J. How, M.D. Barrat, R.R. Birch, R.J. Fletcher, S.D. Haigh, S.G. Hales, S.J. Marshall, and T.C. Pestell, 1991. A New Rinse Conditioner Active with Improved Environmental Properties, *Tenside Surf. Det.* 28(6), pp. 461.

Wee V.T., and J.M. Kennedy, 1982. *Anal. Chem.* 54, pp. 161.

Westra, J. en L.H.M. Vollebregt, 1995. The use of alkylphenoethoxylates in the Netherlands, Chemiewinkel UvA.

Bijlagen

1 Lijst met afkortingen

AEO	Alcholethoxylaat
AEO/PO	Alcholethoxy/propoxylaat
AES	Alkylethersulfaat
AOS	α -Olefinesulfonaat
APEO	Alkylfenolethoxylaat
APG	Alkylpolyglucoside
AS	Alkylsulfaat
DEEDMAC	Diethylester dimethylammoniumchloride
DETEAQ	Diestertri-ethanolaminequat
DEQ	Di-ester quat
DOC	Dissolved Organic Carbon
EC ₅₀	Concentratie waarbij 50% van de organismen een effect ondervindt
EPA	Environmental Protection Agency
FAA	Vetzuuralkanolamide
FEC	First Effect Concentration
GA	Glucosamide
LAS	Lineair alkylbenzeensulfonaat
LCA	Life Cycle Assessment / Levenscyclusanalyse
LCI	Life Cycle Inventory
LC ₀₁	Concentratie die (net) niet lethaal is voor de organismen
LC ₅₀	Lethale concentratie voor 50% van de organismen
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration
MTC	Maximaal toelaatbare concentratie
NOEC	No Observed Effect Concentration
NVZ	Nederlandse Vereniging van Zeepfabrikanten
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
PEC	Predicted Environmental Concentration
Quat 1	Alkyldimethylbenzylammoniumchloride
Quat 3	Didecyldimethylammoniumchloride
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
RIZA	Rijksinstituut voor Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling
RWZI	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
SAS	Secundair alkaansulfonaat

2 Stroomschema voor etikettering op milieugevaarlijk

