

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
BLINDERN

0-57/75

UNDERSØKELSER AV RENGJØRINGSMIDLER
FOR
A/S DE-NO-FA OG LILLEBORG FABRIKKER

10/11-75

Saksbehandler: M.tekn. H. Efraimser
Medarbeider: Siv.ing. K. Ormerod

Instituttetsjef Kjell Baalsrud

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1. INNLEDNING	3
2. FORSØKSOPPLEGG OG RESULTATER	3
3. 2.1 Innledende forsøk	3
2.2 Hovedforsøk	6
3. DISKUSJON AV RESULTATENE	8
4. BEREGNING AV BOF ₇ I BRUKSVANN	9
5. KONKLUSJON	9

FIGURER

1.a Oksydasjonskurver for rengjøringskomponentene	5
1.b BOF som funksjon av stoffenes konsentrasjon	5
2. BOF ₇ som funksjon av stoffenes konsentrasjon	7

TABELLER

1. Oksygenforbruk for rengjøring komponentene målt på HACH apparatur	4
2. BOF ₇ ved forskjellige fortynningsgrader av rengjøringskomponentene	6

1. INNLEDNING

I brev av 30.05.1975 ble Norsk institutt for vannforskning (NIVA) gitt i oppdrag av A/S DE-NO-FA og Lilleborg fabrikker å foreta nødvendige forundersøkelser for å kunne bestemme BOF_7 for rengjøringsmidler produsert ved disse bedrifter.

BOF-verdiene skulle danne grunnlag for beregning av fremtidige kloakkavgifter for deres industri og storforbruker-kunder.

Forundersøkelsene ble ansett nødvendige fordi man ikke uten videre kan bestemme biologisk oksygenforbruk (BOF) i avløpsvann som inneholder stoffer med veksthemmende virkning på aerobe bakterier, og det var grunn til å anta at rengjøringsmidler inneholder slike stoffer.

2. FORSØKSOPPLEGG OG RESULTATER

Det ble bestemt at forundersøkelsene skulle foretas på produktene:

MIM KOMBI; oppgitt bruksdosering 3 g/l og

CLAX-P; oppgitt bruksdosering 4 g/l.

Disse rengjøringsmidler inneholdt større mengder aktivt klor (MIM KOMBI) og perborater (CLAX-P), slik at undersøkelsene ikke kunne foretas på de ferdige produkter.

Det ble derfor nødvendig å bestemme BOF på enkeltkomponentene i rengjøringsmidlene. Den 16.05.75 ble det mottatt: Tensid i MIM KOMBI, non-ion-tensid og pulversepe til CLAX-P samt CLAX-P grunnpulver.

CLAX-P grunnpulver oppfattes her som ferdig rengjøringsmiddel -14,5% natriumperborat.

2.1. Innledende forsøk.

Innledningsvis ble det satt igang forsøk med HACH manometrisk BOF apparatur. Denne apparatur muliggjør avlesning av forbrukt oksygen til enhver tid

under inkubasjonsperioden, slik at en dermed kan følge med når nedbrytningsprosessen starter og når den stagnerer eller stopper helt opp etter at alt tilgjengelig stoff er nedbrutt.

Stoffene som ble testet ble løst i standard fortynnings-saltløsning, fortynnet til de aktuelle test-konsentrasjoner.

Som podemateriale ble benyttet 1% avløpsvann fra kloakk-renseanlegg, tilsatt pepton. Dette podematerialet er for tiden standard ved NIVA.

Inkubasjonstemperaturen var $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$ for alle forsøk og start pH ble justert til ca. 7,0.

Tabell 1. Oksygenforbruk for rengjøring komponentene målt på HACH
apparat.

KOMPONENTER	Mg/l stoff	BOF ₇		BOF ₁₄	
		mg O/l	mg O/mg stoff	mg O/l	mg O/mg stoff
CLAX-P	100	29	0,29	30	0,3
gr. pulver	200	26	0,23	56	0,28
SEPE	50	50	1,0	72	1,44
	100	65	0,65	103	1,03
CLAX-P	10	10	1,0	16	1,6
tensid	50	37	0,74	50	1,0
MIM-K.	12	12	1,0	13	1,1
tensid	42	23	0,55	-	-

Resultatene er vist i figur 1 a og b og tabell 1.

Resultatene viste tydelig at den bestemte verdi for BOF, for de fleste av stoffene, var avhengig av i hvilken konsentrasjon test-stoffet ble analysert. Ved å studere faglitteratur på dette felt, fremkom opplysningen om at tensider har hemmende virkning på organismer i biologiske kloakkrenseanlegg ved konsentrasjoner på 30 mg/l.

Fig 1.a Oksydasjon-kurver for rengjøringkomponentene

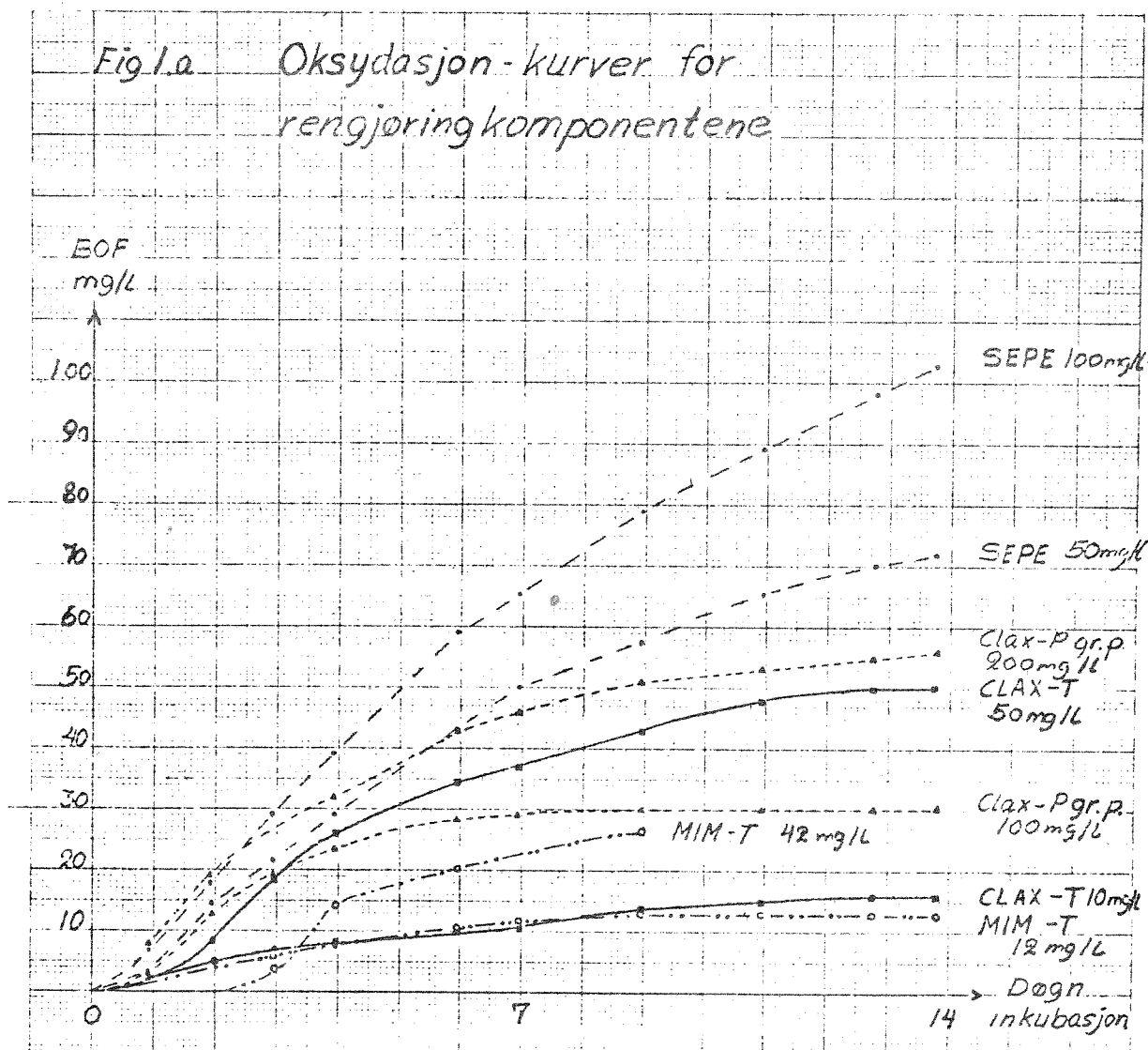
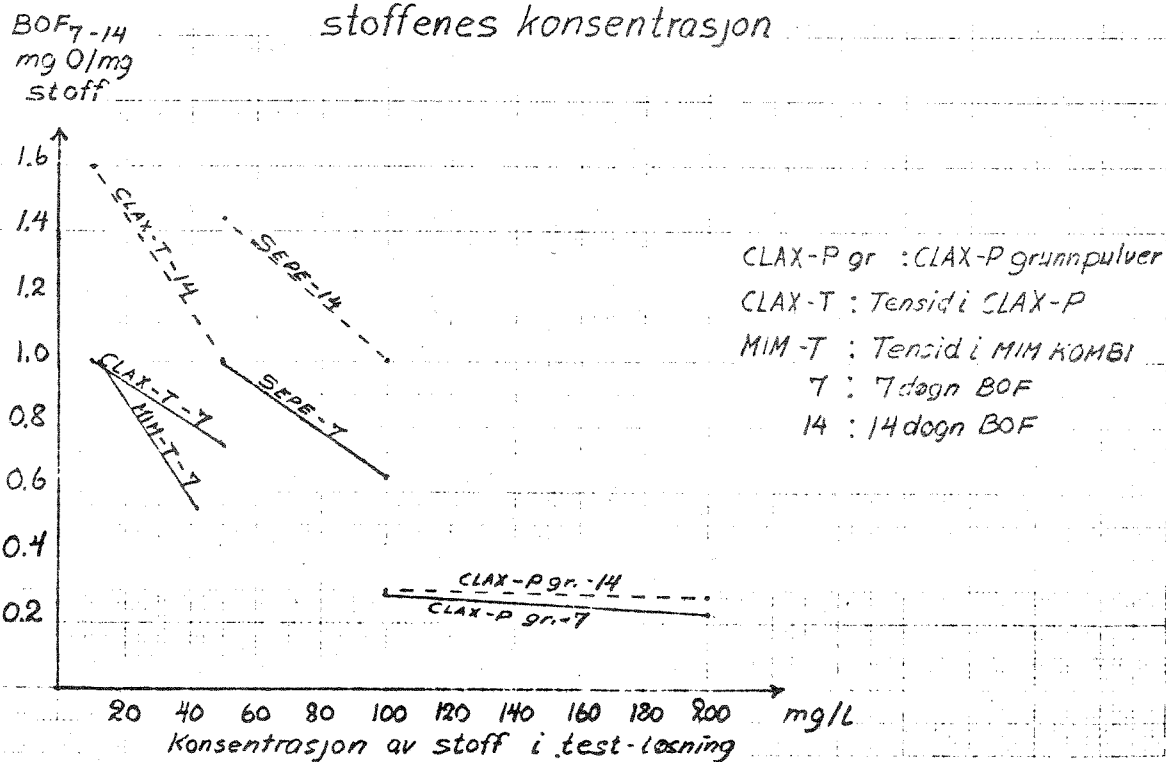


Fig 1.b BOF som funksjon av stoffenes konsentrasjon



CLAX-P gr : CLAX-P grunnpulver
 CLAX-T : Tensid i CLAX-P
 MIM-T : Tensid i MIM KOMBİ
 7 : 7 dogn BOF
 14 : 14 dogn BOF

Det var derfor ønskelig å arbeide med konsentrasjoner lavere enn og opp til 30 mg. tensid pr. liter. Den manometriske HACH-apparatur er lite egnet til analyse der BOF-verdien ventes å ligge under 10 mg. O/l, derfor var det i det videre arbeid nødvendig også å benytte oksygenflaske/fortynningsmetode. Også i denne metode er det en nedre grenseverdi for konsentrasjon av test-stoffet i den fortynning som analyseres. Oksygenforbruket i løpet av test-tiden (7 døgn) må være større eller lik 2 mg. O/l.

2.2. Hovedforsøk.

Forsøket ble repetert med mindre eller lik 100 mg/l av alle stoffene. Resultatene er vist i tabell 2 og i figur 2. Konsentrasjoner over 30 mg/l ble benyttet for å kunne fastslå effekten av fortynningsgraden, det vil si, se om kurvene for gram BOF₇ pr. gram stoff flatet ut ved økende fortynning.

Tabell 2. BOF₇ ved forskjellige fortynningsgrader av rengjøringskomponentene

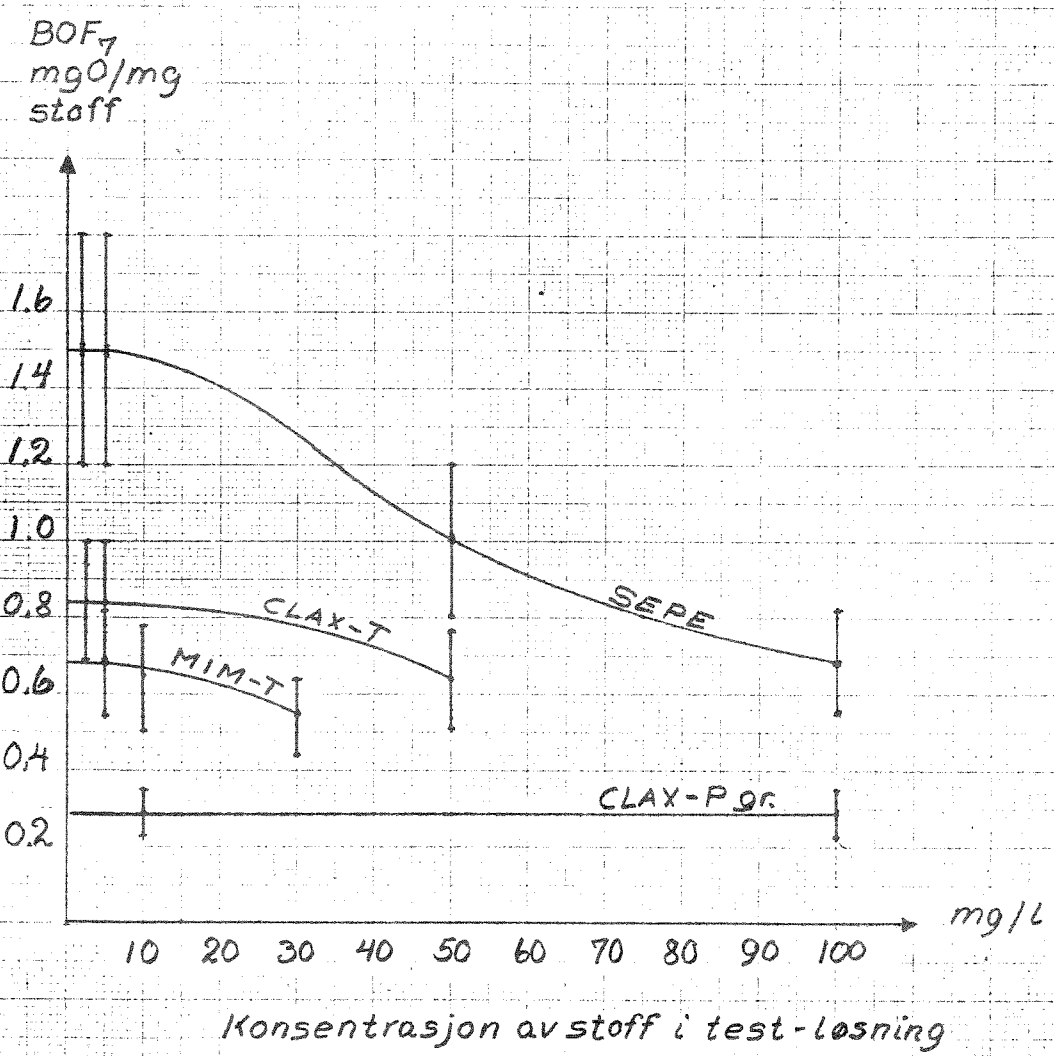
I konsentrasjonsområdet fra 2 - 10 mg/l ble BOF₇ av komponentene bestemt ved standard fortynningsmetode og fra 10 - 100 mg/l ved HACH manometriske apparatur.

BOF-metode	Konsentrasjon av stoff i test-løsning	BOF ₇ , mg O/L				gBOF ₇ /g stoff			
		Sepe	Clax-T	MIM-T	CLAX-Gp	Sepe	Clax-T	MIM-T	CLAX-Gp
Standard fortynn. metode (Oksygenflaske met.)	2	2,9 ±0,6				1,5 ±0,3			
	2,5		2,1 ±0,4				0,84 ±0,16		
	4	6,0 ±1,2				1,50 ±0,3			
	5		4,2 ±0,8	3,4 ±0,7			0,84 ±0,16	0,68 ±0,14	
	10			6,5 ±1,3	2,9 ±0,6			0,65 ±0,13	0,29 ±0,06
HACH-manometrisk apparatur	10		10,7	6,0			1,07	0,60	
	30			16,5				0,55	
	50	50	32			1,0	0,64		
	100	78			29	0,78			0,29
Vedtatt verdi						1,5	0,84	0,66	0,29

Feilgrensene for fortynningsmetoden er kalkulert som ± 20% av den bestemte verdi: Dette regnes som normalt variasjonsområde for denne metoden.

Fig. 2

BOF₇ som funksjon av stoffenes konsentrasjon



CLAX-Pgr: CLAX-P grunnpulver
CLAX-T : Tensid i CLAX-P
MIM-T : Tensid i MIM-KOMBI
} ±20% feilgrenseverdi

I fig. 2 er vist BOF_7 i mg O/mg stoff som funksjon av testløsningenes konsentrasjon. Verdiene for testløsninger på 10 mg/l og lavere ble målt med fortynningsmetoden, men de øvrige ble målt på HACH.

De samme data som er presentert i figurene er også vist i tabell 2. Ved konsentrasjoner lavere enn 10 mg/l viste alle stoffene relativt jevn oksygenforbruk, men på noe forskjellig nivå. Sepe viste seg å ha et relativt stort oksygenforbruk, på 1,5 mg O/mg stoff. Tensidet i CLAX-P hadde et oksygenforbruk på 0,84 mg O/mg stoff, mens tensidet i MIM-KOMBI var noe lavere, ca. 0,66 mg O/mg stoff. CLAX-P grunnpulver viste relativt lavt oksygenforbruk sammenlignet med de øvrige stoffene. Laveste test-konsentrasjon som ble utført var 10 mg/l, og viste et oksygenforbruk på 2,9 mg/l.

De vedtatte verdier for stoffene er gjennomsnittverdier for de analyserte test-løsninger.

3. DISKUSJON AV RESULTATENE

Sepe og CLAX-P grunnpulver viste ingen hemmende effekt på pøde-organismene ved konsentrasjoner på henholdsvis 100 og 200 mg/l, som det framgår av oksydasjons-kurvene vist i fig. 1 a, utført på HACH apparatur. Ved 50 mg sepe/l var 70% av oksygenforbruket ved BOF_{14} brukt etter 7 døgn, altså en relativt jevnt oksydasjon under hele inkubasjonsperioden. Dette kan tyde på at oksydasjons-hastigheten er bestemt av et oksydasjonstrinn som går med en bestemt hastighet under de foreliggende betingelser. Oksydasjonskurven ved 100 mg sepe/l underbygger denne antakelse.

BOF for CLAX-P grunnpulver var tilnærmet avsluttet etter 7 døgn inkubasjon i test-løsningen på 100 mg/l. Det vesentlige av oksygenforbruket foregikk også innen 7 døgn, for test-løsningen på 200 mg/l. Dette illustreres av de tilnærmet parallelle kurvelinjer (heltrukket og streket) for stoffet vist i fig. 1 b.

Høye konsentrasjoner (40 - 50 mg/l) av tensidene i CLAX-P og MIM-KOMBI hadde en tydelig hemmende virkning på oksygenopptaket i startfasen, men etter en viss adapterings-tid for mikroorganismene forløp oksydasjon tilsynelatende normalt.

Ved henholdsvis 10 mg/l (CLAX-T) og 12 mg/l (MIM-T) ble det registrert normale oksydasjons-kurver.

BOF₇ bestemmelse på sepe og syntetiske tensider av den type som finnes i rengjøringsmidler som CLAX-P og MIM-KOMBI, må fortynnes til konsentrasjoner på 10 mg/l eller lavere. Når det gjelder CLAX-P grunnpulver synes ikke valg av konsentrasjon å være så kritisk, da BOF₇-verdiene ikke påvirkes vesentlig i konsentrasjoner under 200 mg/l.

4. BEREGNING AV BOF₇ I BRUKSVANN

For CLAX-P grunnpulver ble det oppgitt en bruksdosering på 3,4 g/l. Det ble målt en BOF₇ som tilsvarer 0,29 g BOF₇ pr. g. stoff, d.v.s. 990 mg. O pr. liter bruksvann.

Målt BOF₇ i CLAX-P grunnpulver 990 mg O/l

Av dette utgjør:

Ikke-ionogent tensid i CLAX-P (4,5%) 150 mg O/L

Sepe (10%) 580 mg O/L

BOF₇ som skyldes de analyserte tensider 730 mg O/l

Beregnet BOF₇ for ikke kjente komponenter (71%) 260 mg O/l

Det kan ikke oppgis noen BOF₇-verdi for rengjøringsmidlet MIM-KOMBI, fordi vi bare kjenner tensidets oksygenforbruk mens de øvrige komponenter som inngår, ikke ble sendt oss før BOF bestemmelse. MIM-KOMBI's bruksdosering er 3 g/l, hvor tensidet utgjør 1%.

I den oppgitte bruksdosering representerer tensidet en BOF₇-verdi på 20 mg/l.

5. KONKLUSJON

Det er ikke praktisk mulig å bestemme BOF₇ på rengjøringsmidler som inneholder aktivt klor eller andre blekemidler som virker desinfiserende. Det mest hensiktsmessige vil være å utføre BOF bestemmelsen på rengjøringsmidler hvor slike bakteriocider ikke er tilsatt. Det er også mulig å bestemme enkeltkomponentenes BOF₇-verdi separat, for deretter å kalkulere seg fram til en verdi for BOF i det sammensatte produkt. Det er imidlertid en mulighet for at et slikt kalkulert oksygenforbruk kan være for lavt i forhold til det virkelige oksygenforbruk.

Grunnen er at man selv i lave test-konsentrasjoner ikke er kommet innenfor det området der kurven for BOF_7 bestemt ved økende fortynningsgrad flater ut, se fig. 2.

Ved videre fortynning kan oksygenforbruket i løpet av 7 døgn bli så lavt at det ikke kan måles som signifikant forbruk i metoden. I blanding med andre oksygenforbrukende stoffer kommer dette nevnte forbruket som et tillegg, og kan derfor måles. Resultatet vil i slike tilfeller bli at den beregnede BOF -verdi blir for lav i forhold til den målte. De utførte tester tyder imidlertid på at den hemmende virkning av tensidene er opphørt ved konsentrasjoner under 10 mg. O/l, slik at beregnede verdier kan antas å være reelle verdier.

Enten rengjøringsmidler analyseres for BOF som sammensatte produkter uten bakteriocider som klor og perborater, eller som enkeltkomponenter, må det sørges for at tensidinnholdet i testløsningen ikke overskrider 10 mg/l. Konsentrasjonsområdet 2 - 10 mg tensid pr. liter kan antydes som hensiktsmessig område. Dette fører videre til den konklusjon at slike analyser bør utføres etter den såkalte fortynningsmetode.