



O-90079

Økotoksikologisk karakterisering av tøyvaskemidler



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.:	Undemr.:
O-90079	
Løpenr.:	Begr. distrib.:
3106	

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen	Akvaplan-NIVA A/S
Postboks 173, Kjelsås	Televeien 1	Rute 866	Thormøhlensgt 55	Søndre Tollbugate 3
0411 Oslo	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5008 Bergen	9000 Tromsø
Telefon (47) 22 18 51 00	Telefon (47) 37 04 30 33	Telefon (47) 62 57 64 00	Telefon (47) 55 32 56 40	Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 22 18 52 00	Telefax (47) 37 04 45 13	Telefax (47) 62 57 66 53	Telefax (47) 55 32 88 33	Telefax (47) 77 68 05 09

Rapportens tittel:	Dato:	Trykket:
Økotoksikologisk karakterisering av tøyvaskemidler		NIVA 1994
	Faggruppe:	
	Miljøtoksikologi	
Forfatter(e):	Geografisk område:	
Torsten Källqvist		
	Antall sider:	Opplag:
	41	30

Oppdragsgiver:	Oppdragsg. ref.:
Statens Institutt for Forbruksforskning	

Ekstrakt:

I forbindelse med en forbruksundersøkelse av fosfatfrie vaskemidler er vaskevann fra maskinvask med 22 vaskemidler undersøkt m.h.t. nedbrytbarhet av organisk stoff samt giftighet overfor alger og vannlopper. Giftigheten er også undersøkt med de rene vaskemidlene før vask. Resultatene viser at mesteparten av det organiske stoffet i vaskevann er lett nedbrytbart. Det var store forskjeller i vaskevannenes giftighet (70-80 ganger). Tilsvarende variasjon ble også funnet ved testene av de rene vaskemidlene før vask. En normal dosering av de mest giftige vaskemidlene måtte fortynnes med ca. 90 000 liter vann for å fjerne gifteffekten på alger. Giftigheten skyldes hovedsakelig innholdet av tensider. Det var ikke noen klar sammenheng mellom giftighet og vaskeeffekt. Det bør derfor være mulig å redusere vaskemidlenes potensielle giftvirkning ved å endre sammensetningen av tensider uten at vaskeeffekten reduseres. Tensidenes giftvirkning reduseres ved vask, ved blandning med kloakkvann og i kjemiske og biologiske renseanlegg. Hvor effektiv fjerningen av tensider og toksisitet er i norske avløpssystemer er imidlertid ikke kjent.

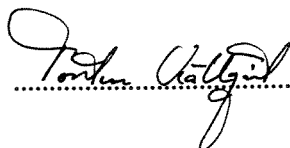
4 emneord, norske

1. Vaskemidler
2. Biologisk nedbrytbarhet
3. Giftighet
4. Tensider

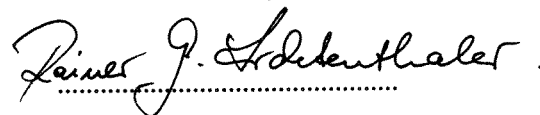
4 emneord, engelske

1. Detergents
2. Biodegradability
3. Toxicity
4. Tensides

Prosjektleder


.....

For administrasjonen


.....

ISBN 82-577-2588-9

Norsk Institutt for Vannforskning NIVA

O-90079

Økotoksikologisk karakterisering av tøyvaskemidler

Prosjektleder: Torsten Källqvist

Medarbeidere: Harry Efraimsen

Randi Romstad

Åse Bakketun

Forord

Statens Institutt for Forbruksforskning, SIFO, henvendte seg i 1989 til NIVA med en forespørsel om karakterisering av tøyvaskemidler med hensyn til miljøeffekter. SIFO skulle selv gjennomføre en forbrukstest av de vanligste fosfatfrie tøyvaskemidlene på markedet og ønsket karakteriseringen utført på det oppsamlete vaskevannet fra tøyvask med de ulike vaskemidlene etter modell fra en lignende undersøkelse utført i Østerrike (Sedy 1986).

Et program for en enkel karakterisering m.h.t. nedbrytbarhet og gifteffekter på akvatiske organismer ble utarbeidet og gjennomført i løpet av 1990-91. Senere er også de rene vaskemidlene testet m.h.t. gifteffekter på alger og vannløpper. Resultatene av undersøkelsene av miljøegenskaper hos vaskemidler og vaskevann er sammenstilt i foreliggende rapport.

*16. mai 1994
Torsten Källqvist*

Innholdsfortegnelse

1. Sammendrag	3
2. Bakgrunn	5
3. Program for karakterisering m.h.t. miljøeffekter	6
4. Materiale og metoder	8
4.1 Vaskemidler	8
4.2 Undersøkelse av vaskeeffekt	8
4.3 Nedbrytbarhetstester	11
4.4 Giftighetstester av vaskevann.....	11
4.5 Giftighet etter nedbrytning	12
4.6 Giftighet etter kjemisk felling.....	12
4.7 Giftighet av rene vaskemidler.....	12
5. Resultat.....	13
5.1 Nedbrytbarhet	13
5.2 Giftighet av vaskevannene	15
5.3 Giftighet etter nedbrytning.....	21
5.4 Giftighet etter kjemisk felling.....	22
5.5 Giftighet av rene vaskemidler (før vask).....	23
6. Konklusjoner	29
7. Referanser.....	31
 VEDLEGG - konsentrasjon/responskurver for effekt av vaskemidler på <i>Selenastrum capricornutum</i>	 32

1. Sammendrag

I forbindelse med en forbruksundersøkelse av fosfatfrie tøyvaskemidler gjennomført av Statens Institutt for Forbruksforskning er det utført en karakterisering av vaskemidlene med hensyn til økotoksikologiske effekter. Undersøkelsen omfattet giftighetstester og nedbrytbarhetstester av vannprøver oppsamlet fra maskinvask med de ulike vaskemidlene etter en standardisert prosedyre. Giftigheten av de rene vaskemidlene på alger (*Selenastrum capricornutum*) og vannlopper (*Daphnia pulex*) ble også gjennomført.

Ved nedbrytbarhetstestene ble oksygenforbruket og fjerningen av løste organiske forbindelser ved mikrobiell nedbrytning i løpet av 28 døgn undersøkt. I 20 av 23 vaskevann var DOC-reduksjonen over 70%. Det betyr at mesteparten av de løste organiske forbindelsene i vaskevannene var lett nedbrytbare. Nedbrytningen av organisk materiale kan også beregnes fra forholdet mellom det biologiske og det kjemiske oksygenforbruket (BOF/KOF). Denne beregningsmåte omfatter også organisk materiale i partikkelform. Også BOF/KOF-verdiene tyder på høy nedbrytbarhet av organisk materiale i de fleste vaskevannene (21 av 23 over 60%). Det var lite samsvar mellom de to beregningsmetodene for nedbrytbarhet. Dette skyldes store forskjeller i fordelingen av det organiske materialet mellom den løste og partikulær fase i de ulike vaskevannene. Det biologiske oksygenforbruket (BOF₂₈) varierte fra 200-1200 mg O/l.

Samtlige vaskevann var giftige for alger og vannlopper. Det var imidlertid stor forskjell på graden av giftighet. Dette fremgår av LC₅₀-verdiene for dafnier som var fra 0.84 til 65 volum %. Tilsvarende varierte EC₅₀-verdiene for effekt på veksten av alger fra 0.75 til 50 volum %. Forskjellen i giftighet mellom det minst giftige og det mest giftige vaskevannet var altså 70-80 ganger. Resultatene viser at vaskevannet fra en normalvask (ca. 80 l) må fortynnes i opp til 30 000 l vann for å komme ned til den konsentrasjon som tilsvarer LC₅₀ eller EC₅₀ verdien. Det var overveiende god overensstemmelse mellom de to giftighetstestene. De mest giftige vaskevannene var fra vask med Omo flytende, Wisk og Minirisk bas. Det såpebaserte vaskemidlet Sonett var blant de mest giftige for dafnier, men var lite giftig for alger.

Undersøkelsene viste at biologisk nedbrytning og kjemisk felling sammen med kloakkvann reduserte vaskevannenes giftighet. Dette indikerer at giftigheten av vann fra tøyvask vil bli redusert i et avløpssystem med kjemisk felling.

Giftighetstestene av vaskemidler før vask viste LC_{50} -verdier for vannlopper fra 3.7 til 95 mg/l og EC_{50} verdier for alger fra 2.2 til 190 mg/l. De giftigste vaskemidlene var de samme som de som ga de giftigste vaskevannene, dvs. Wisk, Omo flytende og Minirisk bas. Dessuten var Sonett bland de giftigste midlene for vannlopper, mens det var lite giftig for alger.

De store forskjeller i giftighet mellom ulike vaskemidler som er funnet kan ikke knyttes til innhold av blekemidler eller enzymer. Det var heller ikke noen entydig sammenheng mellom giftighet og vaskeeffekt i vasketesten. Mengde og sammensetning av tensider synes å være avgjørende for vaskemidlenes giftvirkning på vannlevende organismer. Det bør derfor være mulig å redusere vaskemidlenes potensielle giftvirkning ved å endre sammensetningen av tensider uten at vaskeeffekten reduseres.

2. Bakgrunn

Husholdningsvaskemidlenes miljøeffekter har ved flere anledninger vært gjenstand for debatt. Bruken av syntetiske tensider som erstatning for såpe øket raskt etter den andre verdenskrigen og de første miljøproblemene meldte seg allerede i 50-årene. Årsaken var at de mest brukte tensidene på den tiden var av typen propylen tetramer benzen sulfonat som brytes langsomt eller ufullstendig ned av mikroorganismer. Dette førte til så høye restkonsentrasjoner i enkelte resipienter for husholdningsavløpsvann at det oppsto skumdannelse.

Den første vaskemiddeldebatten førte til krav om "bløte", dvs. lett nedbrytbare tensider og fra begynnelsen av 60-årene har lineære alkylbensensulfonater vært dominerende på markedet.

Vaskemidlene kom igjen i fokus p.g.a. innhold av fosfater, som blir brukt som kompleksbyggere. Problemet med fosfat er at den er et viktig næringssalt som ofte er begrensende for algeveksten i elver og innsjøer. Utslipp av fosfater bl. a. fra husholdningsavløpsvann fører til overgjødning (eutrofiering) av vassdragene med algeoppblomstringer og andre, sekundære forurensningsvirkninger som resultat. Det ble beregnet at ca. 25% av husholdningsavløpsvannets fosforinnhold skyldes fosfatholdige vaskemidler. Ved å forby vaskemidlene kunne man m.a.o. oppnå en vesentlig reduksjon av fosforutslippene. Dette var bakgrunnen for forbudet mot fosfatholdige vaskemidler i Norge.

Forbudet mot fosfat i vaskemidlene har ført til utvikling av nye vaskemidler hvor sammensetningen er endret og nye ingredienser er kommet til som erstatning for fosfater. Den seneste debatten om vaskemidlenes miljøeffekter har fokusert på disse erstatningsstoffene som kan tenkes å ha andre miljøskadelige effekter enn de som fosfatene var årsak til.

Forbruket av tøyvaskemidler i Norge er på til 25 000 tonn/år. Dette er produkter som til største delen havner i husholdningsavløpsvannet og vaskemidlene utgjør dermed et betydelig utslipp av kjemikalier.

Fokuseringen på miljø gjør forbrukerne stadig mer opptatt av å velge miljøvennlige produkter. Det er derfor naturlig at miljøeffekter vurderes sammen med andre egenskaper i en forbrukstest av vaskemidler.

Foreliggende rapport er en sammenstilling av resultatene av en enkel undersøkelse av vaskemidlenes miljøeffekter utført i forbindelse med en forbrukstest av vaskemidler gjennomført av Statens Institutt for Forbruksforskning.

3. Program for karakterisering m.h.t. miljøeffekter

Når miljøeffekter av avløpsvann skal vurderes er giftighet og biologisk nedbrytbarhet av de inngående forurensningskomponenter sentrale egenskaper. Giftighetens betydning er innlysende, men den bør også vurderes i forhold til nedbrytbarheten. Lett nedbrytbare men giftige stoffer kan være et mindre problem enn mindre giftige stoffer som er stabile.

Egenskapene giftighet og nedbrytbarhet kan belyses ved biologiske tester, s.k. toksisitet- og nedbrytbarhetstester. Slike standardiserte tester er utviklet for karakterisering og klassifisering av kjemikalier. Bl. a. har OECD utgitt retningslinjer for testing av kjemikalier (OECD 1981). Disse omfatter en rekke tester for å beskrive kjemikalienes fysisk/kjemiske egenskaper og biologiske effekter. På grunnlag av den informasjon som disse testene gir er det mulig å gjøre en grov vurdering av kjemikalienes opptreden og effekter i miljøet. De samme prinsippene og testene som brukes for karakterisering av kjemikalier kan med noen forbehold brukes også for undersøkelser av sammensatte kjemiske produkter og avløpsvann.

Nedbrytbarhetstester gir informasjon om hvor lett organiske forbindelser brytes ned av mikroorganismer i vann. Prøven fortynnes til en passende konsentrasjon av organisk stoff og podes med et mikrobefunn. Ved testen registreres oksygenforbruket regelmessig over 28 døgn. Det totale oksygenforbruket benevnes BOF₂₈ (BOF = Biokjemisk oksygenforbruk). Samtidig analyseres innholdet av løst organisk karbon (DOC). Nedbrytbarheten beregnes fra reduksjonen av DOC i løpet av testen. Dersom den kjemiske sammensetningen til det organiske stoffet er kjent kan nedbrytbarheten også beregnes som forholdet mellom BOF og det teoretiske oksygenforbruket ved fullstendig oksidasjon av det organiske stoffet til CO₂. Dersom den kjemiske sammensetningen av det organiske materialet er ukjent kan man i stedet beregne forholdet BOF/KOF, hvor KOF står for kjemisk oksygenforbruk. Det kjemiske oksygenforbruket måles med dikromat som oksidasjonsmiddel.

BOF og KOF-verdiene er i seg selv interessante i en miljøvurdering fordi de gir et mål på den organiske belastning som prøvene representerer i en resipient eller et biologisk renseanlegg. Den organiske belastningen medfører et forbruk av oksygen, som kan føre til oksygenvinn i sterkt belastede vassdrag eller i områder med begrenset vannutskifting, f. eks. dypvann i fjorder.

De forholdsvis enkle nedbrytbarhetstestene som er nevnt ovenfor er først og fremst utviklet med tanke på klassifisering og rangering av kjemikalier m.h.t. nedbrytbarhet, og har begrenset verdi for å forutsi hvor raskt et kjemikalie omsettes i ulike naturlige systemer. I naturen vil forhold som temperatur, oksygenkonsentrasjon, næringsalkonsentrasjoner, mikrobiell aktivitet samt konsentrasjonen av kjemikaliet påvirke muligheten for, og hastigheten av nedbrytning. I nedbrytbarhetstestene er disse forholdene mest mulig standardisert for å gi sammenlignbare data for nedbrytbarhet av ulike stoffer.

Vanlig brukte kriterier for klassifisering av kjemikalier som lett nedbrytbare er at DOC-fjerningen

skall være >70% eller BOF > 60% av teoretisk oksygenforbruk ved en 28 døgns nedbrytbarhetstest ved 20 °C (OECD 1981).

Ved testing av sammensatte kjemiske produkter, eller avløpsvann er de ovenfor nevnte kriteriene mindre egnet til å vurdere miljøeffekter. Det skyldes at man ikke sikkert vet hvilket eller hvilke stoffer som er igjen etter nedbrytning. Hvis man som et tenkt eksempel tester et produkt som inneholder 80% av et lett nedbrytbart stoff, og 20% av et persistent miljøgift, vil nedbrytbarhetstesten vise 80% nedbrytning og klassifiseringen skulle i følge vanlige kriterier bli "lett nedbrytbart".

Nedbrytbarhetstester av sammensatte produkter eller avløpsvann blir mer meningsfulle hvis man går videre med en karakterisering av den fraksjon som gjenstår etter nedbrytning. Karakteriseringen kan gjøres enten som en kjemisk identifikasjon av gjenværende stoffer, eller ved toksisitetstester. En fullstendig kjemisk identifikasjon er imidlertid meget komplisert og kostnadskrevenende. Med enkle toksisitetstester kan det være mulig å konstatere hvorvidt, og hvor mye, giftigheten minker ved nedbrytning eller om det dannes giftige nedbrytningsprodukter som gjør at giftigheten isteden øker.

Ved undersøkelser av giftvirkning av kjemikalier og avløpsvann brukes som regel et batteri av flere organismer som representerer ulike viktige organismegrupper. Dette blir gjort fordi mange stoffer har selektiv virkning på bestemte typer av organismer. Det betyr at man ikke kan forutsi gifteffekten på en bestemt organisme på grunnlag av testresultater fra en annen organisme. Utsagnskraften vedrørende giftvirkning i naturen øker derfor med antallet toksisitetstester som er utført.

I de tidligere nevnte retningslinjene for kjemikalietesting utgitt av OECD (1981), inngår giftighetstester med alger, vannlopper (dafnier) og fisk som et første trinn i klassifiseringen. På samme måte som for nedbrytbarhetstestene er hensikten med disse testene ikke primært å forutsi effekter i ulike naturlige økosystemer, men å gi grunnlag for å rangere/klassifisere kjemikalier m.h.t. potensial for toksiske effekter i vannmiljøet.

I den foreliggende undersøkelsen ble karakteriseringen av vaskevann med ulike tøyvaskemidler delvis utformet etter mønster fra en lignende undersøkelse utført i Østerrike (Konsument 3/87). Karakteriseringen omfattet kjemiske analyser av løst organisk karbon (DOC) og kjemisk oksygenforbruk (KOF). Videre ble det utført giftighetstester med alger og dafnier. Nedbrytbarheten ble undersøkt i et 28 døgns nedbrytbarhetstest ved 20 °C. Giftighetstestene ble gjentatt etter nedbrytning for å undersøke om eventuelle gifteffekter ble fjernet.

Det ble også undersøkt hvorvidt giftigheten ble endret ved kjemisk felling sammen med råkloakk .

Når det ble valgt å foreta karakterisering av vaskevann i stedet for de rene vaskemidlene var det for å få et mer realistisk bilde av miljøeffektene ved bruk av vaskemidler. Ulempen med denne fremgangsmåte er at de egenskaper som blir påvist ikke uten videre kan føres tilbake til produktet.

Undersøkelsen ble derfor senere utvidet til å omfatte også giftighetstester av de rene produktene før vask. Dette har også gjort det mulig å vurdere hvordan vaskemidlenes effekter endres i selve vasken.

4. Materiale og metoder

Testene ble utført på prøver av vaskevann fra vasketester i maskin utført ved SIFO. Ved alle vasketestene ble det brukt samme mengde tøy, som var tilsmusset etter en standardisert metode. Doseringen av vaskemidler ble gjort etter anbefalinger på pakkene. Alt vaskevann inkludert skyllevann ble samlet opp og prøver av dette oppbevart frosset inntil testene ble gjort.

4.1 Vaskemidler

Undersøkelsen omfattet 21 vaskemidler som kan deles inn i fire grupper alt etter hvilke hjelpemidler de inneholder:

- Gruppe A: Pulver med enzymer og blekemidler;
- Gruppe B: Pulver med blekemidler;
- Gruppe C: Pulver eller flytende med enzymer
- Gruppe D: Vaskemidler uten blekemiddel og enzymer

Vaskemidlene som inngikk i undersøkelsen er listet i tabell 1.

4.2 Undersøkelse av vaskeeffekt

Vasketestene skjedde som normalvask uten forvask ved temperaturen 60 °C. Kunstig tilsmussete bomullslapper ble brukt til å bedømme blekeeffekt, enzyeffekt og fett-og oljefjerning. I tillegg ble frottehåndklær tilsmusset med ni forskjellige flekker av mat og drikke: rødvin, te, kaffe, kakao, spinat, tomatpuré, banan, sennep og matolje. En mer detaljert beskrivelse av vasketestene med resultater er rapportert av Klonteig 1992.

Tabell 1. Oversikt over undersøkte vaskemidler

Gruppe	Nr.	Navn	Pulver/Flytende	Kompakt	Blekemidler	Enzymer
A	1	Blenda	P		B	E
A	2	Felicia	P		B	E
A	3	G 1	P		B	E
A	4	Omo	P		B	E
-	5	Omo med fosfat	P		B	E
A	6	Tend 99	P		B	E
B	7	Ecover	P		B	
B	8	Minirisk	P		B	
B	9	Prana	P		B	
B	10	Royal d'Or	P		B	
B	11	Smili	P		B	
B	12	Sonett MPK	P		B	
B	13	Blå/hvit	P		B	
C	14	Biotex	P			E
C	15	Omo flyt.	F			E
C	16	Rex	P			E
C	17	Wisk	F			E
D	18	Conlei	F			
D	19	G 50	P			
A	20	Ajax compact	P	K	B	E
D	21	Sonett	F			
D	22	Minirisk bas	F			
-	23	Natriumkarbonat				

Dosering av vaskemidlene ved vasketesten ble gjort i henhold til anvisningene på respektive pakke. Dette er vist i tabell 2, sammen med vaskemidlenes pH-verdi og egenvekt.

Tabell 2. Dosering av vaskemidlene ved vaskeforsøket, samt pH-verdi i vaskevannet

nr	Produkt	pH i vaskevann	Vann/vask (l)	Dosering dl/vask	Dosering g/vask	Egenvekt
1	Blenda	10.3	83	2.5	92	36.7
2	Felicia	10.3	76	2.0	72	35.8
3	G1	9.6	83	0.75	36	48.5
4	Omo pulver	9.6	82	2.5	99	39.3
5	Omo m. fosfat	9.6	75	2.5	113	45.2
6	Tend 99	9.9	79	2.0	74	36.8
7	Ecover	10.8	76	2.0	137	68.4
8	Minirisk	10.0	83	2.0	75	37.5
9	Prana	10.2	80	2.5	79	31.5
10	Royal d`or	10.5	84	3.25	114	35.0
11	Smili	10.5	80	2.5	96	38.6
12	Sonett	10.6	68	1.12	66*	66.4
13	Blå/hvitt	10.0	83	1.75	66	37.9
14	Biotex maskin	8.5	80	1.00	58	57.5
15	Omo flyt.	8.7	84	1.00	100	flytende
16	Rex	10.1	81	2.00	74	36.9
17	Wisk	8.4	85	1 mål	60	flytende
18	Conlei	6.9	80	0.50	48	flytende
19	G 50	10.4	82	0.50	82	41.0
20	Ajax compact	10.3	80	1.00	71	71.1
21	Sonett flytende	10.4	61	1.00	66	66.4
22	Minirisk flytende	7.7	68	1.00	100	flytende

* i tillegg tilsattes 35 g perkarbonat

4.3 Nedbrytbarhetstester

Nedbrytbarhetstestene ble utført i lukkede respirometre (ISO/DIS 9408, OECD 301 F). Prøvene ble fortynnet til en konsentrasjon av løst organisk karbon (DOC)= 2-20 mg/l i et nedbrytningsmedium som inneholder fosfatbuffer og næringssalter. Podematerialet ble hentet fra kommunalt avløpsvann og et laboratorie- aktivslamanlegg. Mengden podemateriale var ca. 15-30 mg suspendert stoff/l, som tilsvarer et kimtall på ca. 10^5 /ml. Prøvene ble overført til lukkede flasker med vann og gassfase, hvor gassfasen sto i forbindelse med et kvikksølvmanometer. Karbondioksid som ble utviklet ved nedbrytningen ble absorbert i en beholder med lut i toppen av flasken slik oksygenforbruket kunne registreres som et trykkfall på manometrene. Etter 28 døgn ble oksygenkonsentrasjonen i væskefasen kontrollert med en oksygenelektrode og restmengden av løst organisk karbon (DOC) ble målt.

4.4 Giftighetstester av vaskevann

I den nevnte Østerrikske undersøkelsen av husholdningsvaskemidler ble giftvirkningen undersøkt på bakterier, alger, vannlopper (krepsdyr), fisk og karse. Resultatene viste at responsmønsteret til de ulike testorganismene varierte. Generelt var det algene som ble påvirket ved de laveste konsentrasjonene, men konsentrasjonen som ga 50% effekt var som regel lavest for fisk.

På grunn av begrensede ressurser ble det i denne undersøkelsen utført giftighetstester med bare to organismer; grønnalgen *Selenastrum capricornutum* og krepsdyret *Daphnia pulex*.

Algetesten ble utført på mikrottestplater av polystyren med 24 brønner Disse ble fylt med 2 ml av algevekstmedium (10% Z8) podet med 10 mill. celler/l av testalgen, og tilsatt ulike konsentrasjoner av vaskevann, fra 0.21-46%. Platene ble inkubert i kontinuerlig belysning ved 20 °C. Etter 3 døgn ble antallet algeceller bestemt ved telling med elektronisk partikkelteller. Veksthastigheten ble beregnet fra økningen i celledetthet fra 0-3 døgn. Veksthastigheten ved ulike konsentrasjoner av vaskevann ble plottet som % av veksthastigheten i kontrollkulturer mot logaritmen av konsentrasjonen og en dose/responskurve tilpasset punktene. EC_{50} -verdien ble avlest fra kurven (EC_{50} = den konsentrasjon som gir 50% effekt, i dette tilfelle 50% reduksjon av veksthastigheten).

Også giftighetstesten med *Daphnia pulex* ble gjort på mikrottestplater. Vaskevannene ble fortynnet med vann fra Maridalsvatn, Oslo til konsentrasjoner mellom 0.1 og 50% og fordelt i brønnene (2 ml i hver). 2-3 vannlopper som var mindre enn 48 timer gamle ble satt til hver brønn. Det ble satt opp to parallelle serier for hver prøve slik at antallet forsøksdyr for hver konsentrasjon var 4-6. Platene ble inkubert ved 20 °C. Antallet levende og døde dyr ble bestemt etter 24 og 48 timer. Dødeligheten etter 48 timer ble plottet mot logaritmen for konsentrasjon og en dose/responskurve konstruert manuelt. LC_{50} -verdien ble bestemt fra kurven. (LC_{50} = den konsentrasjon som gir 50% dødelighet)

4.5 Giftighet etter nedbrytning

Giftighetstestene med alger og vannlopper ble gjentatt etter 28 døgns biologisk nedbrytning for å undersøke om eventuelle giftige komponenter var blitt fjernet ved nedbrytningen. Testopplegget for algetestene var det samme som er beskrevet ovenfor, men testene ble bare utført ved konsentrasjonene 100 og 50% av vaskevannet etter nedbrytning. P.g.a. fortynningen av vaskevannet ved nedbrytbarhetstestene var imidlertid de virkelige konsentrasjonene lavere. Testene med vannlopper ble gjort uten fortynning av prøvene etter nedbrytning, med 8-10 forsøksdyr for hver prøve.

4.6 Giftighet etter kjemisk felling

Endringen i giftighet ved rensing i et konvensjonelt kjemisk renseanlegg for kloakkvann ble undersøkt ved testing av vannprøver som hadde gjennomgått kjemisk felling med jernklorid i s.k. Jar-tester ved VEAS renseanlegg. 350 ml vaskevann og 650 ml råkloakk tilsattes 30 ml sjøvann og 0.14 ml konsentrert jernklorid. Jernkloriden var optimalisert for råkloakkens fosformengde. Etter 30 min. ventetid etter lik omblending ble prøver tatt ut for analyse av fosfor og karbon og for giftighetstester. Tester med alger og dafnier ble utført i konsentrasjonene 100, 50, 33 og 10% av vaskevann etter kjemisk felling. P.g.a. tilsetningen av råkloakk ved Jar-testen var konsentrasjonen av vaskevann 1/3 av disse konsentrasjonene.

4.7 Giftighet av rene vaskemidler

Giftigheten av de rene vaskemidlene ble undersøkt på *Daphnia pulex* og *Selenastrum capricornutum*. Daphnia-testen ble utført som beskrevet for vaskevannene, i en konsentrasjonsserie av vaskemidlene fra 1000-32 mg/l fortynnet i vann fra Maridalsvatn og med 10-12 dyr for hver konsentrasjon. Testene med alger ble utført i henhold til OECD Guideline 201 og ISO 8692. Testprinsippet var det samme som ved ble brukt ved testene av vaskevannet, men testene ble utført med større volum i glasskolber og algene ble telt hver dag i tre døgn. EC₅₀-verdiene ble beregnet etter probit-transformering av responsen (veksthastighet) og lineær regresjon av probitverdiene mot logaritmen for konsentrasjon.

5. Resultat

5.1 Nedbrytbarhet

Resultatene av nedbrytbarhetstestene er stilt sammen i tabell 3.

Tabell 3. Resultat av nedbrytbarhetstester av vaskevann. KOF = kjemisk oksygenforbruk (dikromatmetode), DOC_0 = løst organisk karbon ved start, DOC_{28} = løst organisk karbon etter 28 døgn, BOF_{28} = biokjemisk oksygenforbruk i løpet av 28 døgn.

nr.	Vaskevannprøve	KOF mg O ₂ /l	DOC ₀ mg C/l	DOC ₂₈ mg/l	DOC- red. %	BOF ₂₈ mg O ₂ /l	BOF/KOF %
1	Blenda	540	76	18	76	340	63
2	Felicia	450	45	2	95	330	73
3	G1	280	17	8	51	240	86
4	Omo pulver	590	122	16	87	520	88
5	Omo m. fosfat	570	82	20	75	390	68
6	Tend 99	430	61	18	70	360	84
7	Ecover	520	78	1	99	460	88
8	Minirisk	360	54	20	63	280	78
9	Prana	450	70	21	70	360	80
10	Royal d'or	350	46	8	83	200	57
11	Smili	450	92	15	83	280	62
12	Sonett mpk.	730	194	10	95	950	130
13	Blå/hvitt	270	52	21	60	250	93
14	Biotex maskin	310	44	5	88	200	71
15	Omo flyt.	1050	188	40	79	1020	97
16	Rex	430	57	11	81	220	51
17	Wisk	470	110	4	96	450	96
18	Conlei	340	47	8	84	200	59
19	G 50	290	51	9	83	195	67
20	Ajax compact	430	64	4	90	400	93
21	Sonett flytende	850	94	14	85	1200	141
22	Minirisk flyt.	1230	197	18	91	1100	89
	Bl. pr.	110	21	4	79	70	63

Nedbrytningsgraden kan beregnes enten på grunnlag av reduksjonen av DOC eller som forholdet mellom BOF/KOF. DOC reduksjonen varierte fra 51% for nr. 3, G1, til 99% for nr. 7, Ecover. Forholdet BOF/KOF var lavest for nr. 12, Sonett og høyest for Omo flyt. (97%). Verdien for nr. 21, Sonett flytende (141%) er ulogisk og må skyldes feil i bestemmelsen av en av de to parametrene. Det fremgår av tabellen at det stort sett er dårlig samsvar mellom nedbrytningsgraden beregnet som DOC-reduksjon og som forhold BOF/KOF. Årsaken til dette er først og fremst at BOF/KOF-beregningen omfatter både løst og suspendert organisk materiale, mens DOC bare omfatter den løste fraksjonen. Innholdet av suspendert materiale var høyt i de fleste prøvene. Glødetapet, dvs. forskjellen i vekt av det suspenderte organiske materialet før og etter gløding gir et mål på hvor mye som er organisk stoff. Dette varierte fra 12 til 139 (mv. 48 mg/l), dvs. av samme størrelsesorden som innholdet av løst organisk karbon.

Det er viktig å være klar over at den nedbrytbarhet som er målt gjelder for det organiske innholdet som helhet i vaskevannene. Dette er sammensatt av dels tensider og andre organiske tilsetninger i vaskemidlene, og dels organisk stoff som stammer fra tøyet og den smuss som var tilsatt tøyet. Resultatene kan derfor ikke brukes som et direkte mål på vaskemidlenes nedbrytbarhet. Teoretisk kan man tenke seg å beregne bidraget fra vaskemidlene ved å trekke fra verdiene fra testen av blindprøven (nr. 23), som var et vaskevann fra vask med natriumkarbonat, dvs. uten organiske tilsetninger fra vaskemidlet. Dette vil imidlertid ikke være korrekt fordi utvaskingen av smuss fra tøyet ikke nødvendigvis var like effektiv i "karbonatvasken" som med de andre vaskemidlene. Dessuten kan forholdet mellom løst og suspendert organisk materiale ha variert mye i de ulike vaskevannene, avhengig av vaskemidlenes egenskaper. Det fremgår imidlertid av tabell 3, at både KOF og DOC verdiene i blindprøven var mindre enn 50% av verdiene i de fleste av øvrige vaskevannene, noe som tyder på at vaskemidlene sto for mesteparten av det organiske innholdet i vaskevannene og at en mindre del kom fra tøy/smuss. I noen tilfelle (Omo flyt. og Minirisk bas) var innholdet av organisk stoff ca. 10 ganger høyere enn i blindprøven.

Ved tester av rene kjemikalier er det vanlig å bruke 70% reduksjon av DOC som nedre grense for klassifisering som "lett nedbrytbart". (OECD 1981). Som nevnt tidligere er det ikke så meningsfylt å bruke slike kriterier for klassifisering av sammensatte produkter som f. eks. vaskemidler. I dette tilfelle er testene heller ikke utført direkte på vaskemidlene, men på vaskevannene, som inneholder en kompleks blanding av organiske forbindelser fra vaskemidlene og fra tøyet. Likevel, siden vaskemidlene bidrar med mesteparten av det organiske materialet i vaskevannet, vil den målte nedbrytbarheten gi en indikasjon på hvor lett nedbrytbare restproduktene fra vaskemidlene er. Det er trolig at disse hovedsakelig er å finne i den løste fraksjonen og DOC-reduksjonen bør derfor være det mest relevante målet på vaskemiddelrestenes nedbrytbarhet.

En klassifisering av nedbrytbarheten i fire kategorier er foretatt på grunnlag av DOC-reduksjonen. (Se tabell 4)

Tabell 4. Klassifisering av vaskemidlene på grunnlag av nedbrytning av løst organisk karbon (DOC) i vaskevann.

Nedbrytbarhet	DOC-reduksjon	Vaskemiddel nr.
Meget bra	85-100 %	2, 4, 7, 12, 14, 17, 20, 21, 22
Bra	70-84 %	1, 5, 6, 9, 10, 11, 15, 16, 18, 19, 23
Mindre bra	55-69 %	8, 13
Dårlig	<55 %	3

5.2 Giftighet av vaskevannene

De beregnede EC₅₀-verdiene for *Selenastrum capricornutum* og LC₅₀-verdiene for *Daphnia pulex* er stilt sammen i tabell 5. På grunnlag av doseringen av vaskemiddel og vannmengden som ble brukt til vask og skylling er også LC- og EC₅₀-verdiene beregnet som mg/l av de forskjellige vaskemidlene.

I figur 1, vises resultatene for de enkelte vaskevannene sortert etter økende giftighet for alger (laveste EC₅₀-verdi = høyeste giftighet). En klassifisering av vaskevannene m.h.t. giftighet er foretatt ut fra samme kriterier som ble brukt i den Østerrikske undersøkelsen (se tabell 6).

EC₅₀-Verdiene varierer fra 0.75-50% konsentrasjon av vaskevann. Vaskemiddel nr. 15, Omo flyt., ga det mest giftige vaskevannet, fulgt av 22, Minirisk bas og 20, Ajax compact. Disse hadde EC₅₀-verdier under 2% og klassifiseres som sterkt eller meget sterkt giftige. Blindprøven, dvs. vann fra vask med natriumkarbonat og 11 av vaskemidlene ble klassifisert som lite giftige, med EC₅₀-verdier over 10%. Mellom disse kategorier fins en gruppe av 8 vaskemiddel som ga middels giftige vaskevann. Blant disse er Omo med fosfat (nr. 5).

Tabell 5. Resultat av giftighetstester med *Selenastrum capricornutum* og *Daphnia pulex* i vaskevann angitt som konsentrasjon av avløpsvann (%) som gir 50% effekt resp. dødelighet (EC₅₀ resp. LC₅₀). Tabellen viser også giftigheten av vaskemiddel på vektbasis, beregnet på grunnlag av toksisiteten i vaskevannet og dosering av vann og vaskemidler ved vasken.

nr.	Vaskemiddel navn	Daphnia LC ₅₀ %	Selenast. EC ₅₀ %	Vaskem. g	Vannvol. l	Vektbasis (mg/l)	
						Daphnia LC ₅₀ mg/l	Selenast. EC ₅₀ mg/l
1	Blenda	2.3	3.8	92	83	25	42
2	Felicia	50	50	72	76	474	474
3	G 1	63	50	36	83	273	217
4	Omo	5.9	5.5	99	82	71	66
5	Omo fosfat	23	8	113	75	347	121
6	Tend 99	7	50	74	79	66	468
7	Ecover	2.3	2.8	137	76	41	50
8	Minirisk	65	50	75	83	587	452
9	Prana	23	50	79	80	227	494
10	Royal d'Or	7	8.6	114	84	95	117
11	Smili	10	50	96	80	120	600
12	Sonett MPK	2.3	19	101	68	34	282
13	Blå/hvit	23	50	66	83	183	398
14	Biotex	23	22	58	80	167	160
15	Omo flyt.	0.84	0.75	100	84	10	9
16	Rex	23	5.5	74	81	210	50
17	Wisk	23	3.2	60	85	162	23
18	Conlei	2.3	4.4	48	80	14	26
19	G 50	23	42	82	82	230	420
20	Ajax compact	2.3	1.8	71	80	20	16
21	Sonett	1.7	25	66	61	18	270
22	Minirisk bas	1.7	1.0	100	68	25	15
23	NaHCO ₃	80	15	25	88	227	43
Middelverdi *		17	23	82	79	155	217
Min. *		0.84	0.75	36	61	10	9
Maks. *		65	50	137	85	587	600

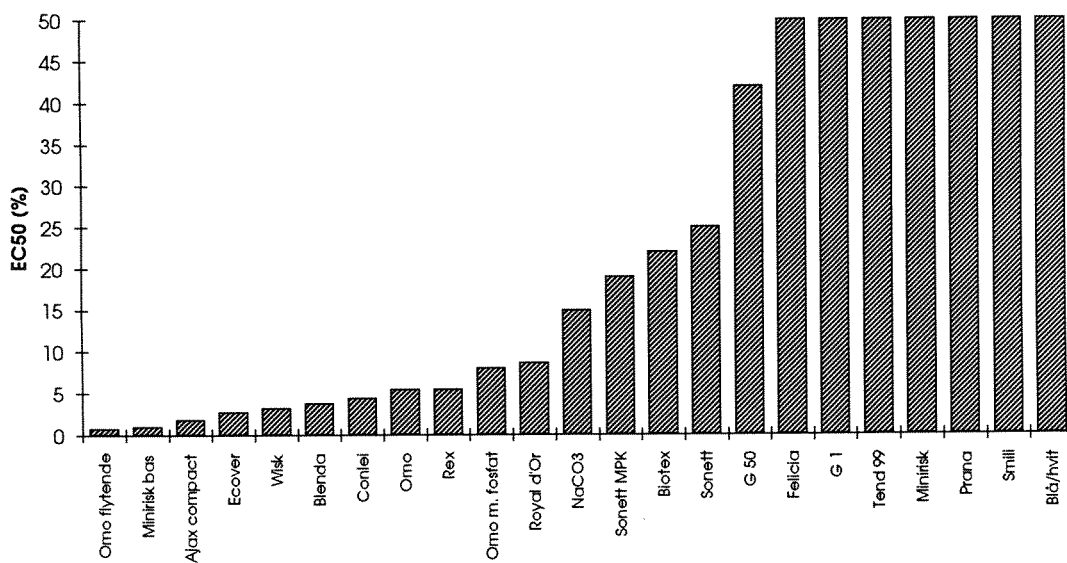
* Nr 23, NaHCO₃ er ikke tatt med ved beregningen

Tabell 6. Klassifisering av vaskemidlene på grunnlag av vaskevannets giftighet for alger (*Selenastrum capricornutum*).

Giftighet	EC ₅₀	Vaskemiddel nr.	Antall/gruppe			
			A	B	C	D
meget svak	>10	2,3,6,8,9,11,12,13,14,19,21,23*	3	5	1	2
svak	6-10	5**,10		1		
middels	2-6	1,4,7,16,17,18	2	1	2	1
sterk	1-2	20,22	1			1
meget sterk	<1	15			1	

* Vaskemiddel nr. 23 er natriumkarbonat som ikke inngår i kategoriene A-D

**Vaskemiddel nr 5 er Omo med fosfat som ikke inngår i kategoriene A-D.



Figur 1. Rangering av vaskemidler m.h.t. vaskevannenes gifteffekt på *Selenastrum*. (Økende EC₅₀-verdi = minkende giftvirkning).

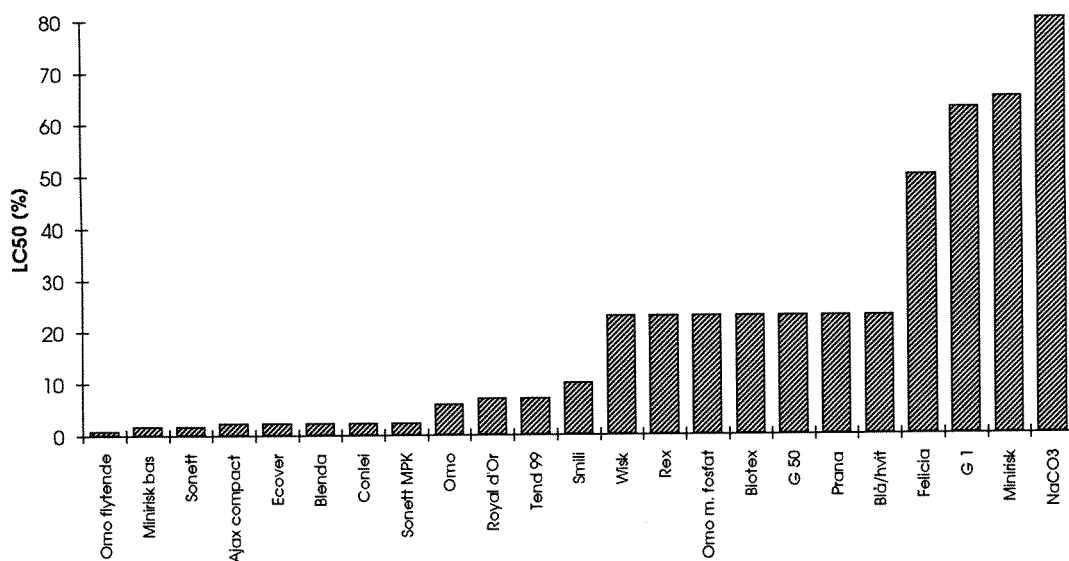
De beregnede LC₅₀-verdiene for *Daphnia pulex* er vist i figur 2. Klassifisering av giftighet etter samme kriterier som for algene gir følgende resultat (tabell 6).

Tabell 6. Klassifisering av vaskemidlene på grunnlag av vaskevannets giftighet for dafnier (*Daphnia pulex*).

Giftighet	LC ₅₀	Vaskemiddel nr.	Antall/gruppe			
			A	B	C	D
meget svak	>10	2,3,5*,8,9,13,14,16,17,19,23**	2	3	3	1
svak	6-10	6,10,11	1	2		
middels	2-6	1,4,7,12,18,20	3	2	1	
sterk	1-2	21,22				2
meget sterk	<1	15			1	

* Vaskemiddel nr. 5 er Omo med fosfat som ikke inngår i kategoriene A-D

** Vaskemiddel nr. 23 er natriumkarbonat, som ikke inngår i kategoriene A-D



Figur 6. Klassifisering av vaskemidler m.h.t. vaskevannenes gifteffekt på *Daphnia pulex*. (Økende LC₅₀-verdi = minkende giftighet).

Også dafnie-testen klassifiserer nr. 15, Omo flyt. som meget sterkt giftig, med LC₅₀-verdien 0.84%. Vaskemidlene nr. 21 og 22, Sonett og Minirisk bas kommer i kategorien sterkt giftige. Ajax compact (nr. 20) som også var sterkt giftig for alger har LC₅₀-verdien 2.3%, som er like over grensen for sterkt giftig. Det er altså godt samsvar mellom de to testene når det gjelder de mest giftige vaskevannene, med unntak for nr. 21, Sonett, som var sterkt giftig for dafnier, men meget svakt giftig for alger. Åtte av de 11 vaskevannene som var meget svakt giftige for dafnier (LC₅₀>10%) fikk samme klassifisering i algetesten.

Siden det ikke er grunn til å legge mer vekt på den ene enn den andre av toksisitetstestene bør

klassifiseringen av vaskevannene med hensyn til giftighet gjøres på grunnlag av den for hvert vaskevann mest følsomme testen, dvs. den som viser den laveste EC₅₀-eller LC₅₀ verdien. Klassifiseringen blir da som vist i tabell 7.

Tabell 7. Klassifisering av vaskemidlene på grunnlag av vaskevannets giftighet for alger og dafnier (laveste EC(LC)₅₀-verdi).

Giftighet	EC(LC) ₅₀	Vaskemiddel nr.	Antall/gruppe			
			A	B	C	D
meget svak	>10	2,3,8,9,13,14,19,23*	2			
svak	6-10	5**,6,10,11	1	2		
middels	2-6	1,4,7,12,16,17,18	2	2	2	1
sterk	1-2	20,21,22	1			2
meget sterk	<1	15			1	

* Vaskemiddel nr. 23 er natriumkarbonat som ikke inngår i kategoriene A-D

**Vaskemiddel nr 5 er Omo med fosfat som ikke inngår i kategoriene A-D.

Resultatene av giftighetstestene kan også beregnes på basis av konsentrasjonen av vaskemiddel ved å ta hensyn til doseringen av vaskemiddel ved vasken og den totale vannmengden brukt til vask og skylling. I tabell 5 er konsentrasjonen av vaskemiddel ved LC₅₀ og EC₅₀-verdiene for dafnier og alger beregnet. Det må imidlertid understrekes at dette ikke skal tolkes som LC-og EC₅₀-verdier for de rene vaskemidlene. De ulike komponentene i vaskemidlene blir endret både kvalitativt og kvantitativt i forbindelse med vasken ved reaksjoner med tøy og smuss. Gifteffekter kan også ha tilkommet ved utløsning av stoffer fra tøyet. Likevel kan de beregnede giftighetsnivåene være interessante som tillegg til giftighetstallene for vaskevannene fordi de tar hensyn til de forskjeller i giftighet som skyldes forskjeller i dosering av de ulike vaskemidlene.

Rangering av vaskemidlene ut fra de beregnede EC₅₀-verdiene for alger vises i figur 3 og tilsvarende for dafnier i fig. 4

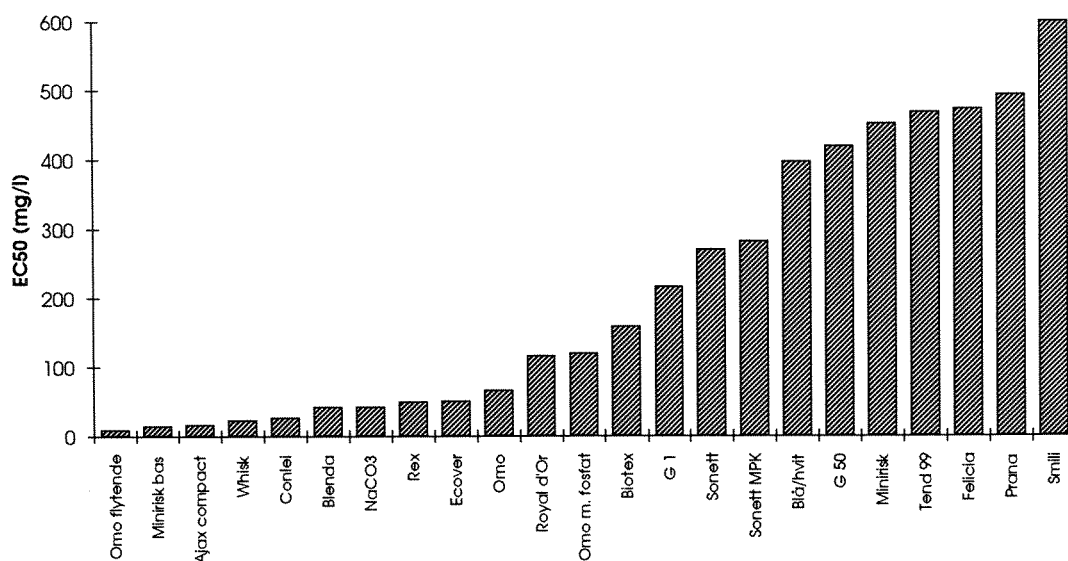


Fig. 7. Beregnede EC₅₀-verdier (vektbasis) for vaskemidlenes effekt på *Selenastrum capricornutum*.

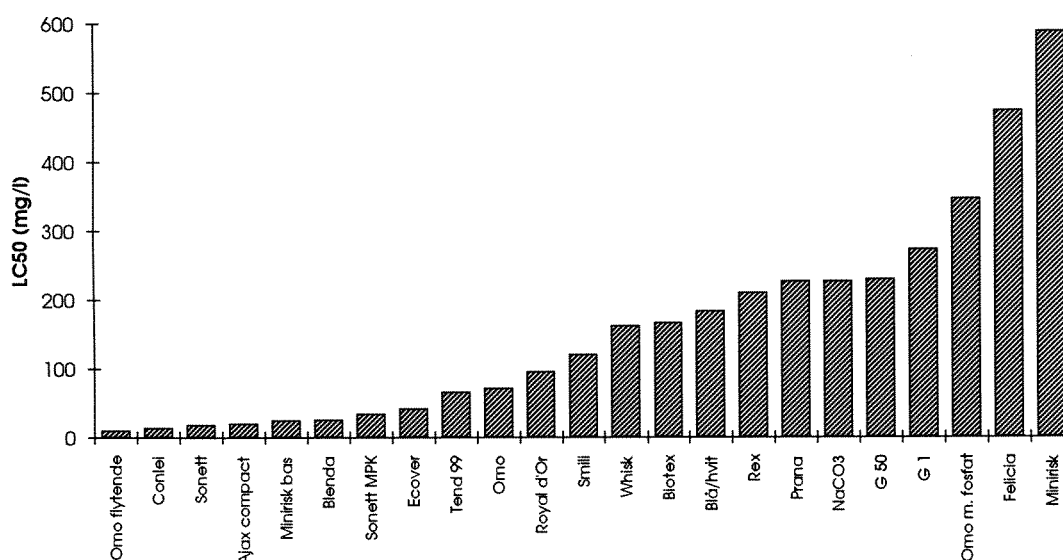


Fig. 8. Beregnede LC₅₀-verdier (vektbasis) for vaskemidlenes effekt på *Daphnia pulex*.

Også når gifteffektene relateres til doseringen av vaskemiddel er nr. 15, Omo flyt. det mest giftige for både dafnier og alger. EC₅₀-verdien for effekten på alger var ved 9 mg/l og LC₅₀-verdien for dafnier 10 mg/l.

5.3 Giftighet etter nedbrytning

Det ble ikke påvist veksthemming av alger i noen av vannprøvene etter nedbrytning. I stedet var veksthastigheten i samtlige prøver av nedbrutt vaskevann høyere enn i kontrollkulturene. Dette skyldes trolig vekststimulerende effekter av næringssalter fra nedbrytningsmediet. I de fleste tilfelle er det ikke grunn til å vente gifteffekter etter nedbrytning fordi vaskevannet ved nedbrytningstesten ble fortynnet under den konsentrasjon som var veksthemmende for alger. I 6 av prøvene (nr. 1,9,15,17,18 og 20) ble imidlertid nedbrytbarhetstesten gjort ved en konsentrasjon som ga mer enn 50% hemming av algenes vekst ved testen før nedbrytning. I disse ble altså giftvirkningen fjernet ved 28 døgns biologisk nedbrytning.

I de fleste prøvene etter nedbrytning ble det ikke observert dødelighet av vannlopper. Enkelte dyr døde imidlertid i 4 av vaskevannene, men dødeligheten var som mest 28% i vaskevann nr. 15 (Omo flyt.). Ved et første test var dødeligheten 50%, men ved gjentatt test var dødeligheten mindre. 28% dødelighet er basert på totalt 18 dyr. Konsentrasjonen ved nedbrytbarhetstesten var høyere enn LC_{50} -verdien for dafnier før nedbrytning. Resultatet kan tyde på en viss gjenværende giftighet i denne prøven etter nedbrytning. Også for 10 andre vaskevannprøver ble nedbrytbarhetstesten utført ved en konsentrasjon som var over LC_{50} for vannlopper. For disse prøvene kunne ikke gifteffekter påvises etter 28 døgns nedbrytning.

5.4 Giftighet etter kjemisk felling

Resultatene av giftighetstestene med *Daphnia pulex* av vaskevannene etter kjemisk felling er vist i tabell 8.

Bare for 6 av vaskemidlene ble det oppnådd mer enn 50% dødelighet slik at LC₅₀-verdien etter kjemisk felling kunne bestemmes. Dette gjaldt Ajax compact, Minirisk bas, Omo flyt., Ecover, Smili og Royal d'Or. Med unntak for Smili og Royal d'Or var de samme vaskemidlene blant de mest giftige i vaskevannene før kjemisk felling. Giftigheten ble redusert med en faktor fra 1.4 (Ajax compact) til 13 (Omo flyt.) ved den kjemiske fellingen. Gjennomsnitt reduksjon av giftigheten for de 6 vaskemidlene var 5.8 ganger.

Tabell 8. Overlevelse av *Daphnia pulex* etter kjemisk felling av vaskevann fortynnet 1/3 i kloakkvann. LC₅₀-verdien er angitt som % av fortynnet og ufortynnet vaskevann.

Nr.	Vaskemiddel	% overlevende etter felling (kons. 1/3)	LC ₅₀ (%) fortynnet	LC ₅₀ (%) ufortynnet
1	Blenda	63	>100	>33
2	Felicia	100	>100	>33
3	G 1	100	>100	>33
4	Omo	88	>100	>33
5	Omo med fosfat	100	>100	>33
6	Tend 99	67	>100	>33
7	Ecover	0	44	15
8	Minirisk	100	>100	>33
9	Prana	100	>100	>33
10	Royal d'Or		100	33
11	Smili	33	85	28
12	Sonett MPK	63	>100	>33
13	Blå/hvit	87	>100	>33
14	Biotex	100	>100	>33
15	Omo flyt.	0	32	11
16	Rex	-	-	-
17	Wisk	-	-	-
18	Conlei	63	>100	>33
19	G 50	100	>100	>33
20	Ajax compact	0	10	3.3
21	Sonett	54	>100	>33
22	Minirisk bas	0	32	11

5.5 Giftighet av rene vaskemidler (før vask)

Resultatene av toksisitetstestene med *Selenastrum capricornutum* av de rene vaskemidlene er vist i vedlegg. EC₅₀-verdiene sammenstilt i tabell 9. Gifteeffekten varierte med en faktor ca. 80 mellom de ulike produktene. En rangering av vaskemidlene etter gifteeffekt på *Selenastrum* er vist i figur 5.

Tabell 9. Giftighet av vaskemidler før vask, angitt som EC₅₀-verdier for *Selenastrum capricornutum* og LC₅₀-verdier for *Daphnia pulex*, samt fortynningsbehovet, dvs. mengden vann som den anbefalte vaskemiddeldosen ved normalvask må fortynnes med for å komme ned til EC₅₀ eller LC₅₀-konsentrasjonen.

nr.	Vaskemiddel	EC ₅₀ Selenastrum	LC ₅₀ Daphnia	Fortynningsbehov	
		mg/l	mg/l	Selen. liter	Daphnia liter
1	Blenda	14	32	6571	2875
2	Felicia	170	95	424	758
3	G1	12	32	3000	1125
4	Omo	7.6	15	13026	6600
5	Omo fosfat		11		10273
6	Tend 99	49	28	1510	2634
7	Ecover	11	18	12455	7611
8	Minirisk	42	50	1786	1500
9	Prana	55	43	1436	1837
10	Royal d'Or	24	80	4750	1425
11	Smili	38	75	2526	1280
12	Sonett MPK	69	6	957	11000
13	Blå/hvit	64	65	1031	1015
14	Biotex	14	22	4143	2636
15	Omo flyt.	3.3	3.7	30303	27027
16	Rex	21	36	3524	2056
17	Wisk	2.2	5.5	27273	10909
18	Conlei	3.8	14	12632	3429
19	G50	40	65	2050	1262
20	Ajax compact	5.8	6.0	12241	11833
21	Sonett	190	4.2	347	15714
22	Minirisk bas	3	6	33333	16667
	Middelverdi	40	33	8350	6430
	Minimum	2.2	3.7	347	758
	Maksimum	190	95	33333	27027

Nr. 17, Wisk var den mest giftige for alger, med EC_{50} -verdien 2.2 mg/l. Også Minirisk bas, Omo flyt. og Conlei hadde EC_{50} -verdier under 5 mg/l. Lavest giftvirkning på algene hadde 21, Sonett og 2, Felicia.

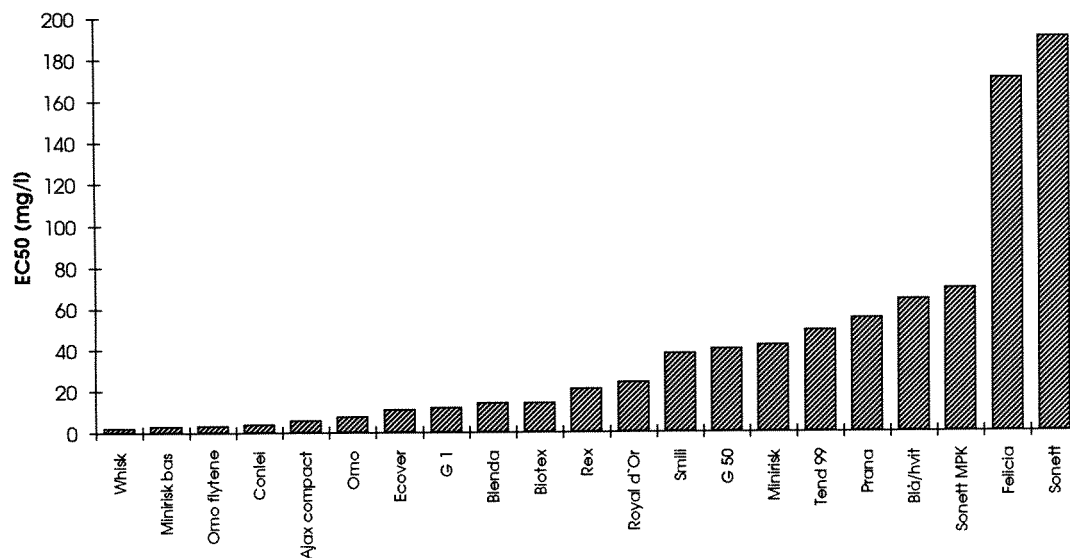


Fig. 5. Rangering av de rene vaskemidlene før vask m.h.t. gifteffekt på *Selenastrum capricornutum*. (Økende EC_{50} -verdi = minkende giftvirkning).

En oppstilling som viser hvordan giftvirkningen for alger fordeler seg bland de ulike kategoriene av vaskemidler er gjort i tabell 10. Det gjøres oppmerksom på at klassifiseringen fra "meget sterk" til "meget svak" er gjort skjønnsmessig for å dekke det aktuelle området. Av de fire mest giftige vaskemidlene er to fra hver av gruppene C og D. Vaskemidlene i gruppe B har gjennomgående forholdsvis lav giftighet for *Selenastrum*.

Tabell 10. Klassifisering av de rene vaskemidlene før vask m.h.t. giftvirkning på *Selenastrum capricornutum*.

Giftighet	EC_{50}	Vaskemiddel nr.	Antall/gruppe			
			A	B	C	D
meget sterk	<5	15, 17, 18, 22			2	2
sterk	5-10	4, 20	2			
middels	10-20	1, 3, 7, 14,	2	1	1	
svak	20-50	6, 10, 11, 16, 19	1	2	1	1
meget svak	>50	2, 9, 12, 13, 21	1	3		1

En rangering av vaskemidlene etter effekt på dafnier er vist i figur 6. LC_{50} -verdiene varierte fra 3.7-95 mg/l. De mest giftige var 15, Omo flyt. og 21, Sonett. Minst giftige var Royal d'Or, Smili og Felicia. Fordelingen av LC_{50} -verdier på kategorier er vist i tabell 11. Giftigheten varierer mye innen de enkelte gruppene og noen klar tendens kan ikke spores. Ved bruk av de samme grenseverdiene for klassifisering for alger og dafnier fremstår algetesten som mer følsom.

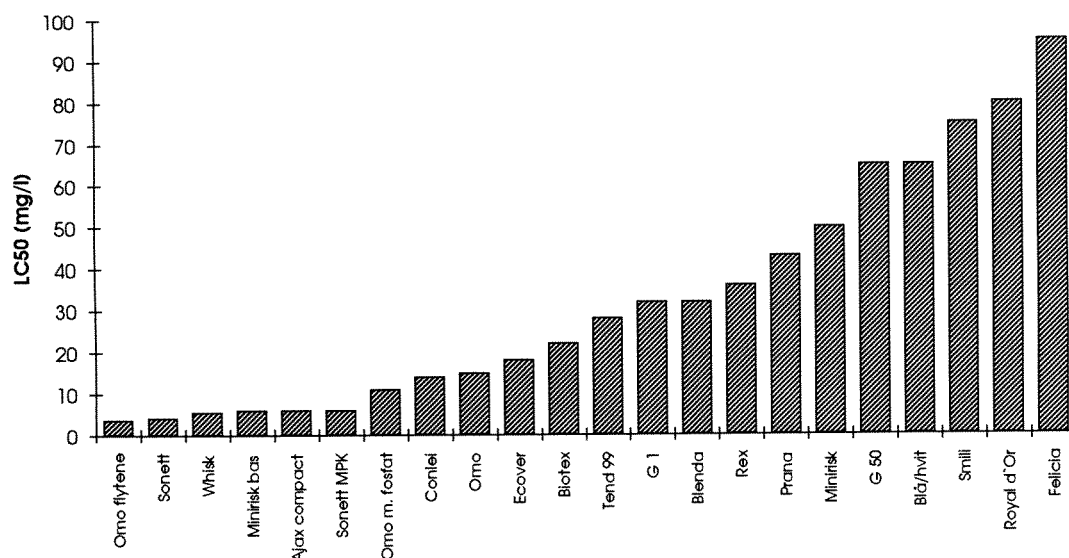


Fig. 6. Rangering av de rene vaskemidlene før vask m. h. t. gifteffekt på *Daphnia pulex*. (Økende LC_{50} -verdi = minkende giftvirkning).

Tabell 11. Klassifisering av de rene vaskemidlene før vask m.h.t. giftvirkning på *Daphnia pulex*.

Giftighet	LC_{50}	Vaskemiddel nr.	Antall/gruppe			
			A	B	C	D
meget sterk	<5	15, 21			1	1
sterk	5-10	12, 17, 20, 22	1	1	1	1
middels	10-20	4, 5, 7, 18	1	1		1
svak	20-50	1, 3, 6, 8, 9, 14, 16	3	2	2	
meget svak	>50	2, 10, 11, 13, 19	1	3		1

Når den potensielle toksiske belastningen som de enkelte vaskemidlene representerer ved praktisk bruk bør man også ta hensyn til forskjellene i dosering ved vask. Dette er gjort i de to siste kolonnene i tabell 9, hvor det er beregnet hvor mye vann en normaldose av vaskemidlene må fortynnes med for å komme ned i en konsentrasjon som gir 50% effekt på alger resp. dafnier. Rangeringen av vaskemidlene etter fortynningsbehov er vist i figur 7 (alger) og 8 (dafnier). Det er meget stor forskjell i fortynningsbehov (ca. 100 ggr.) mellom de ulike vaskemidlene. En normaldosering av det såpebaserte vaskemidlet Sonett må fortynnes med ca. 350 l vann for å nå ned til EC_{50} for alger. For Minirisk bas og Omo flyt. er tilsvarende fortynningsbehov ca. 30 000 l/normaldosering ved vask. Som fremgår av responskurvene i vedlegg, må disse vaskemidlene fortynnes til ca. 1/3 av EC_{50} -verdien for helt å fjerne veksthemmingen. En normaldose av de mest giftige vaskemidlene må derfor fortynnes med ca. 90 000 liter vann for å unngå veksthemming av *Selenastrum capricornutum*.

Den mest markerte forskjellen i fortynningsbehov for alger og dafnier gjelder for såpevaskemidlene. For Sonett, som hadde det laveste fortynningsbehovet i algetesten var fortynningsbehovet 45 ganger høyere (15700 l) for å komme ned til LC_{50} i dafnietesten. Forskjellen mellom laveste og høyeste fortynningsbehov for dafniene blir derfor mindre enn for alger (ca. 35 ggr.). Det høyeste fortynningsbehovet (ca. 27000 l) ble beregnet for Omo flyt.

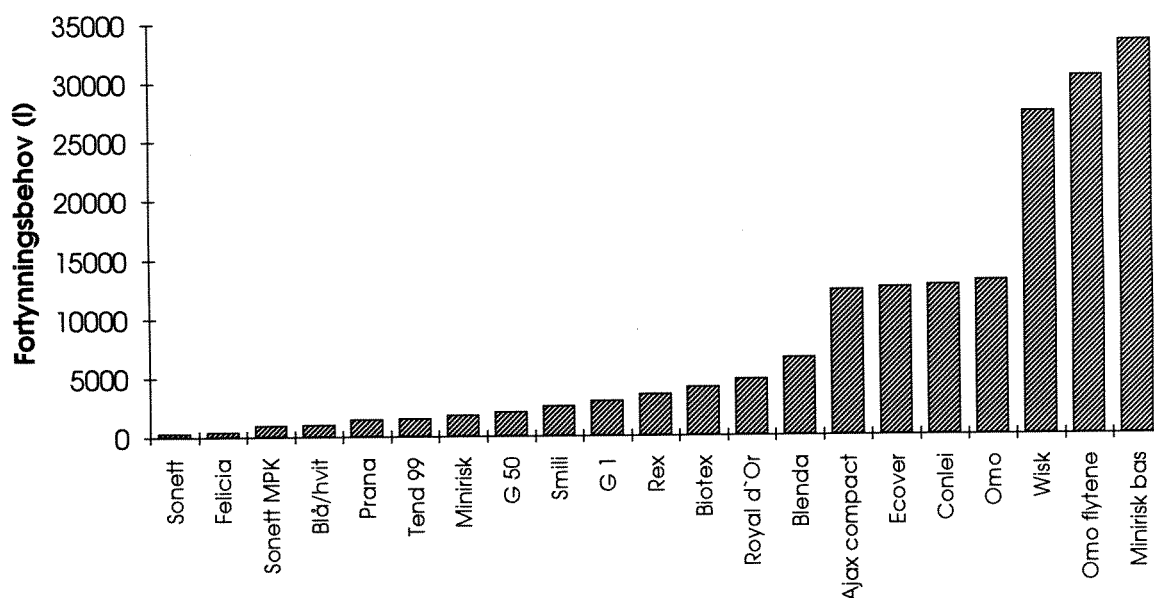


Fig. 7. Ranging av de rene vaskemidlene før vask m.h.t. fortynningsbehov for å nå ned til EC_{50} -verdien for *Selenastrum capricornutum*.

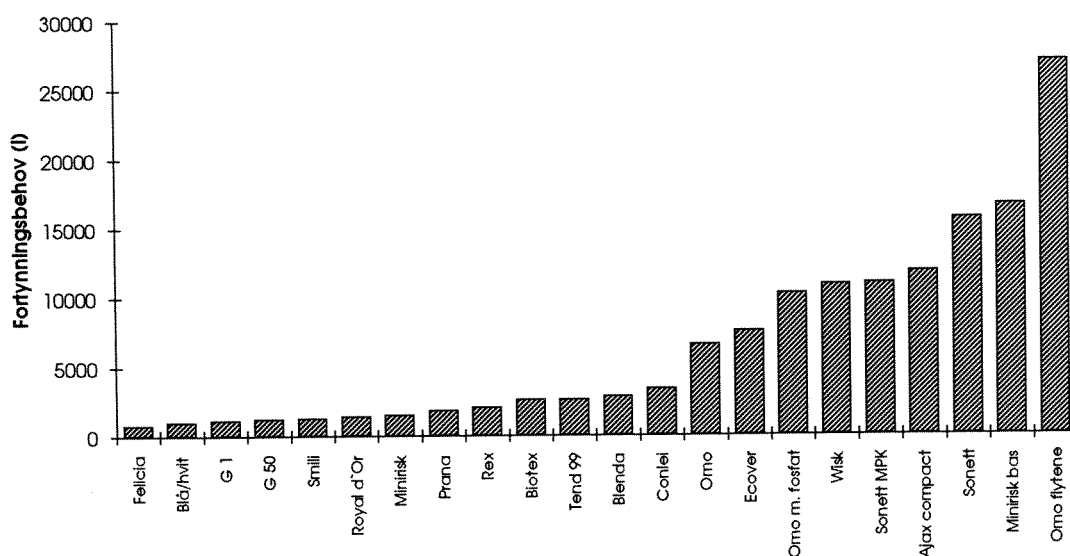


Fig. 8. Rangering av de rene vaskemidlene før vask m.h.t. fortynningsbehov for å nå ned til LC_{50} -verdien for *Daphnia pulex*.

Hvis man sammenligner giftigheten av de rene vaskemidlene med de beregnede EC_{50} - og LC_{50} -verdiene for vaskemidler i vaskevannene (kolonnene lengst t.h. i tabell 5), finner man som ventet at giftigheten reduseres i vaskeprosessen. I gjennomsnitt reduseres giftvirkningen ca. 7 ganger, men variasjonen bland vaskemidlene er stor. I fig. 9 er EC_{50} -verdiene for alger i de rene vaskemidlene før vask plottet mot EC_{50} -verdiene etter vask, beregnet fra vaskevannenes EC_{50} -verdier og dosering av vaskemidler. Det fremgår av figuren at giftigheten av samtlige vaskemidler ble redusert ved bruk i vask ved at samtlige punkter ligger under linjen som representerer uforandret giftighet. Videre er det tydelig at de giftigste vaskemidlene også er giftigst etter vask.

I fig. 7 er LC_{50} -verdiene for dafnier plottet mot EC_{50} -verdiene for alger fra testene av rene vaskemidler. De ulike gruppene av vaskemidler (A-D) er vist med ulike symboler. Figuren viser at det er forholdsvis godt samsvar mellom effektene på de to testorganismene for de fleste vaskemidlene. To vaskemidler skiller seg imidlertid ut fra dette bildet (markert med piler i figuren) ved at de er mye giftigere for dafnier enn for alger. Disse er nr. 12, Sonett MPK og nr. 21, Sonett flytende, som er såpebaserte vaskemidler. Dette tyder på at dafniene er spesielt følsomme for såpe. Det samme forholdet går igjen i testene av vaskevann, hvor Sonett-produktene ga vaskevann som var betydelig mer giftige for dafnier enn for alger.

Giftighetstestene av de rene vaskemidlene og vaskevannene viser store variasjoner innen hver av gruppene A-D. Det betyr at de forhold som ligger til grunn for gruppeinndelingen har liten betydning for giftvirkningen, og således at innholdet av blekemidler og enzymer ikke synes å ha avgjørende innvirkning. Den viktigste komponenten med hensyn til gifteffekter er trolig tensidene og den store variasjonen i giftighet skyldes sannsynligvis forskjeller i mengde og type tensider. Det foreligger

ikke tilstrekkelig detaljert informasjon om innhold av ulike typer tensider i vaskemidlene for å kunne spore sammenhengen mellom tensidsammensetning og giftighet, men for noen av vaskemidlene er det gitt informasjon om innhold av ulike hovedgrupper (såpe, syntetiske og ikke-ioniske). Dette materialet viser ingen klare sammenhenger med giftigheten, men for følgende kombinasjoner fins svake sammenhenger:

- sum tensider / LC_{50} dafnier
- nonioniske tensider / LC_{50} dafnier
- såpe / LC_{50} dafnier
- nonioniske tensider / EC_{50} alger

Ved EC_{50} - og LC_{50} -verdiene varierte tensidinnholdet i de vaskemidler hvor dette er kjent fra 0.8 til 110 mg/l. Det er således stor forskjell på hvor giftige tensider som inngår i de ulike vaskemidlene. At sammenhengen mellom tensidinnhold og giftvirkning ikke er klarere skyldes trolig at gifteffekten varierer sterkt også innen de ulike hovedgruppene av tensider. Det er f. eks. kjent at giftigheten av lineære alkylbensensulfonater, som er den vanligste typen anioniske tensider, er avhengig av karbonkjedelengden (Maki 1979).

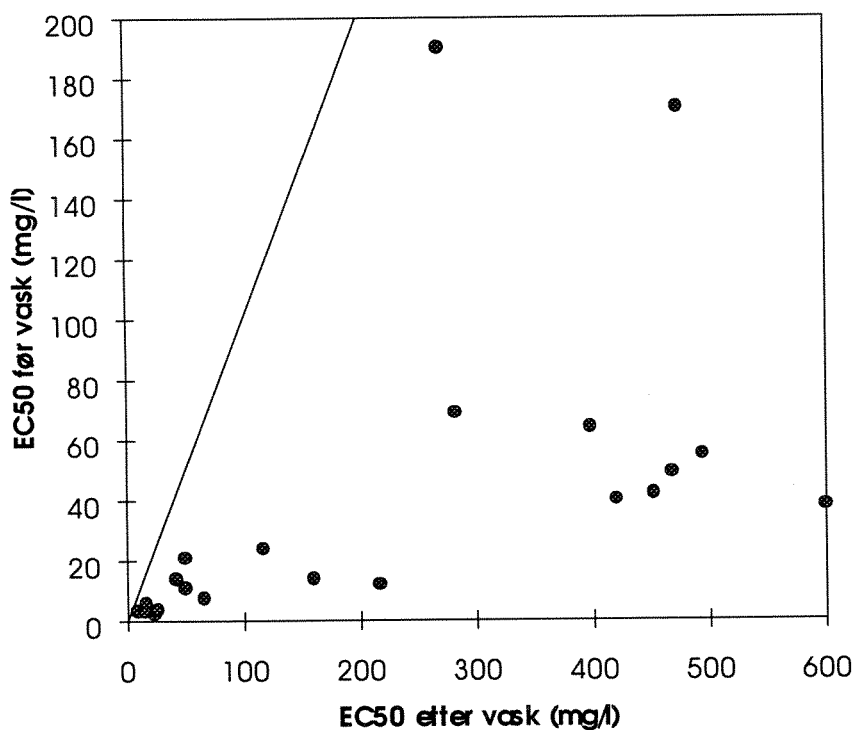


Fig. 9 EC_{50} -verdier for effekt på *Selenastrum capricornutum* av vaskemidlene før vask (y-akse) og etter vask (x-akse). EC_{50} -verdien etter vask er beregnet fra Vaskevannets EC_{50} -verdi og doseringen av vaskemidler ved vask. Samtlige punkter ligger under den linje som markerer uforandret giftighet. Det betyr at giftigheten er blitt redusert ved vask.

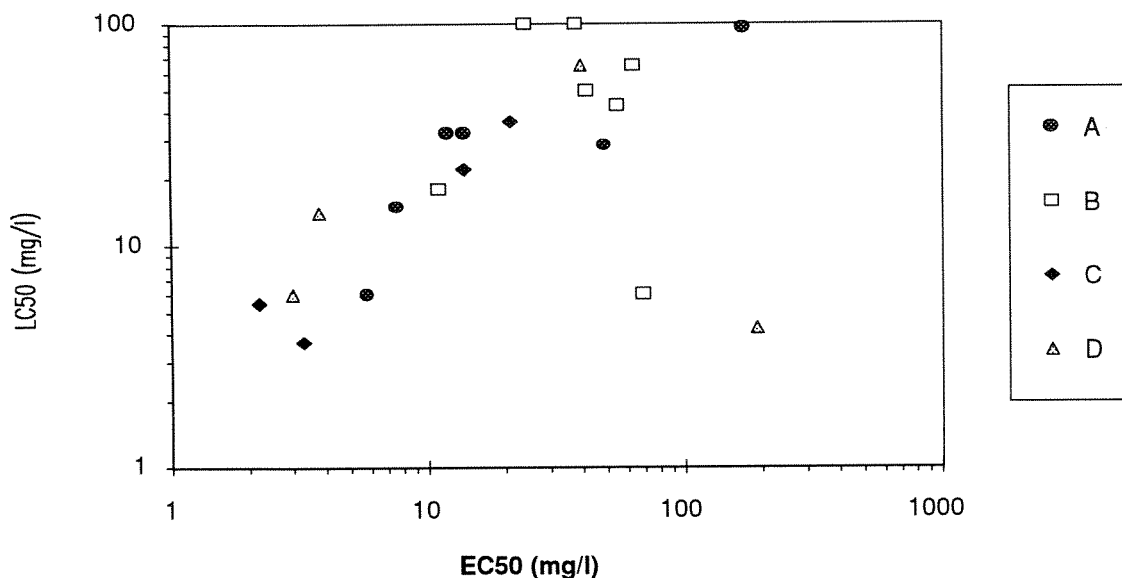


Fig. 10. Sammenheng mellom vaskemidlenes giftighet for alger og dafnier. Hvert punkt representerer ett vaskemiddel. De ulike gruppene av vaskemidler er vist med forskjellige symboler. Gruppebetegnelsene A-D er forklart på side 8.

6. Konklusjoner

Tøyvaskemidler inneholder forbindelser som er akutt giftige for vannlevende organismer. Det er imidlertid stor forskjell i giftighet mellom de ulike vaskemidlene. De giftigste vaskemidlene må fortynnes ned til ca. 1 mg/l for å fjerne den akutte giftvirkningen. Det betyr at doseringen ved en normalvask (ca. 100 g) må fortynnes i 100 m³ vann. Forskjellen i giftvirkning kan ikke knyttes til innhold av blekemidler eller enzymer. Giftvirkningen skyldes trolig hovedsakelig vaskemidlenes innhold av tensider og forskjellene i giftighet kan forklares med ulik sammensetning og mengde av tensider.

Vaskemidlenes gifteffekt kan i noen grad koples til vaskeeffekten ved at de vaskemidler som ble vurdert å gi best vaskeeffekt (Ajax compact, Blenda, Omo og Ecover) også var blant de mest giftige både som rene vaskemidler og i det oppsamlete vaskevannet. Wisk, Omo flyt. og Minirisk bas var imidlertid giftigere enn de fire mest effektive vaskemidlene. Det er også vert å merke seg at de to såpebaserte vaskemidlene (Sonett og Sonett MPK) var blant de mest giftige vaskemidlene for dafnier, men ikke for alger. De antatt minst miljøbelastende vaskemidlene uten spesielle hjelpestoffer (gruppe D) skiller seg ikke ut som spesielt lite giftige. Faktisk finner man noen av de mest giftige

vaskemidlene i denne kategorien. Det bør dog bemerkes at miljøbelastningen ikke er bestemt av gifteffekten alene.

Ved bruk av vaskemidlene til tøyvask i maskin inaktiveres giftstoffene delvis slik at giftvirkningen reduseres med i gjennomsnitt 85%. Det oppsamlete vaske-og skyllevannet fra en normalvask må fortynnes med opp til 25 m³ vann for å fjerne den akutte giftvirkningen av de mest giftige vaskemidlene. Forskjellen i giftighet som ble funnet ved testing av vaskemidlene gjenspeilet seg også i vaskevannene. Fortynningsbehovet for å fjerne gifteffekten varierte med ca.100 ganger fra de giftigste til de minst giftige vaskevannene. Ved en lignende dansk undersøkelse ble det funnet forskjeller på opp til 250 ganger (Madsen og Pedersen 1993).

For de fleste vaskemidlene er mesteparten av det løste organiske materialet i vaskevannet biologisk lett nedbrytbart, og nedbrytningen vil føre til en reduksjon av gifteffekten over tid. Noe nedbrytning kan ventes å skje i avløpssystemet, men effektiv fjerning av de giftige komponentene vil trolig kreve et biologisk rensetrinn. Det er kjent bl a. fra undersøkelser i Sveits (Brunner et al. 1988) at den mest benyttede tensiden i husholdningsvaskemidler, LAS, fjernes effektivt i biologiske rensenanlegg, hvor biologisk nedbrytning står for mesteparten av fjerningen, mens en mindre del ender opp i slammet. I en dansk utredning konkluderes at utslipp av urensset avløpsvann kan medføre toksiske konsentrasjoner av tensider i resipienten (Damborg og Thygesen 1991). I Norge er 43% av befolkningen ikke tilknyttet avløpsnett eller tilknyttet avløpsnett med direkte utslipp. Resterende avløp er tilknyttet avløpsnett med rensenanlegg. Av dette renses omtrent halvparten (51%) ved kjemisk felling og bare 18% i biologiske eller kjemisk/biologiske anlegg (SFT 1991). Totalt blir altså mindre enn 10% av kloakkvannet i Norge biologisk rensset.

Undersøkelser i Sverige viser at innholdet av anioniske tensider i innløp til rensenanlegg var 0.86-3.2 mg/l (Göteborg) og 1.3-7.0 mg/l (Stockholm) (Nordisk Ministerråd 1992). Dette er konsentrasjoner som kan ventes å gi akutte gifteffekter på akvatiske organismer. Hvor effektivt tensider fjernes i kloakkrensanlegg basert på kjemisk felling er lite kjent, men forsøkene med felling av vaskevann blandet med kloakkvann tyder på at kjemisk felling, som er den vanligste renseteknikken i norske kloakkrensanlegg, reduserer vaskevannets giftighet, trolig ved at tensidene adsorberes til slammet.

Det er ikke foretatt undersøkelser av tensidinnhold avløpssystemer eller tensidutslipp fra rensenanlegg i Norge. Behovet for en slik undersøkelse er også påpekt i en utredning om tensider i vaske-og rengjøringsmidler utført på oppdrag av SFT (Tryland og Haraldstad 1991).

7. Referanser

Brunner, P.H., Capri, S., Marcomini, A. and Giger, W. (1988): Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulfonates, nonylphenyl, nonylphenol mono-and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Water Research* 22, no. 12, 1465-1472.

Damborg, A. og Thygesen, N. 1991: Overflateaktive stoffer - spredning og effekter i miljøet. Miljøstyrelsen, Miljøprosjekt 166, 114 s.

ISO/DIS 9408. Water Quality - Evolution in a aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds - Method by determining the oxygen demand in a closed respirometer.

Klonteig, V. 1992: Fosfatfrie vaskemidler. Vaskeeffekt og virkninger på miljøet. SIFO Rapport nr. 2 1992.

Lewis, M.A. 1991: Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: A review and risk assessment. *Water Research* 25, no. 1, 101-113.

Madsen, T. og Pedersen, F, 1993: Vaskemidlers miljøpåvirkning. Forbrugerstyrelsen, Tekniske Meddelelser Vol. 33, nr. 4.

Maki, A.W. 1979: Correlations between *Daphnia magna* and fathead minnow (*Pimephales promelas*) chronic toxicity values for several classes of test substances. *Fisheries Research Board of Canada* 36, 411-421.

Nordisk Ministerråd 1992: Miljøfremmende stoffer i kommunalt spildevann - stoffer, kilder og begrensningmuligheter. Nordiske seminar-og arbeidsrapporter 1993:515, 105 s.

OECD 1981: Guidelines for Testing of Chemicals, Paris 1981 (med revisjoner 1984, 1993).

Sedy, H. 1986: Konsument-Test Waschmittel. Eine ausführliche Erläuterung der Testmetodik. Wien, Verein für Konsumentinformation.

SFT 1991. Kommunale utslipp i Norge. Status 1.1. 1991. Statens Forurensningstilsyn Rapport 91:08, 20 s.

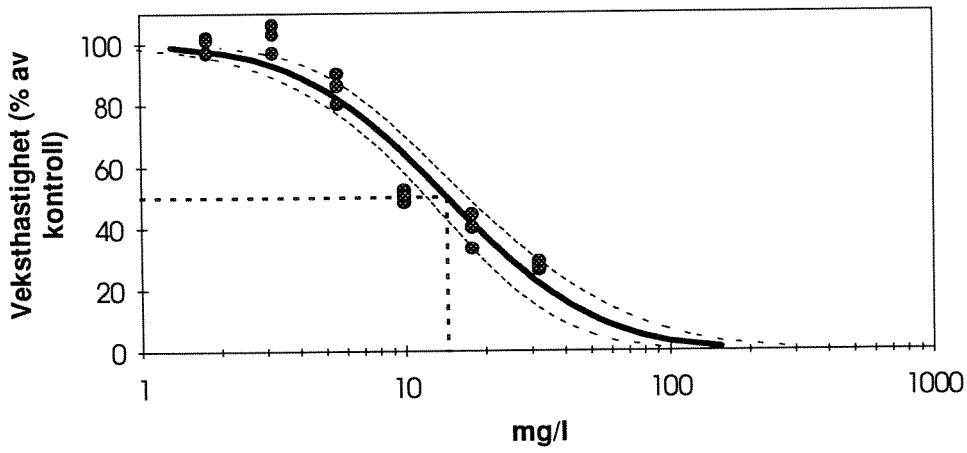
Tryland Ø. og Ø. Haraldstad 1991: Tensider i vaske-og rengjøringsmidler. Statens Forurensningstilsyn, Rapport 91:06C.

VEDLEGG

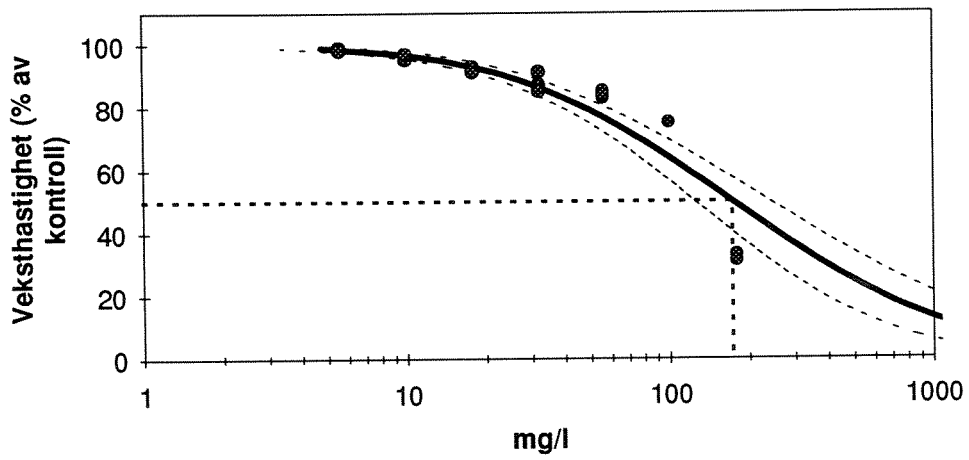
**Toksisitetstester av vaskemidler med *Selenastrum capricornutum*;
konsentrasjon/responskurver**

OECD 201

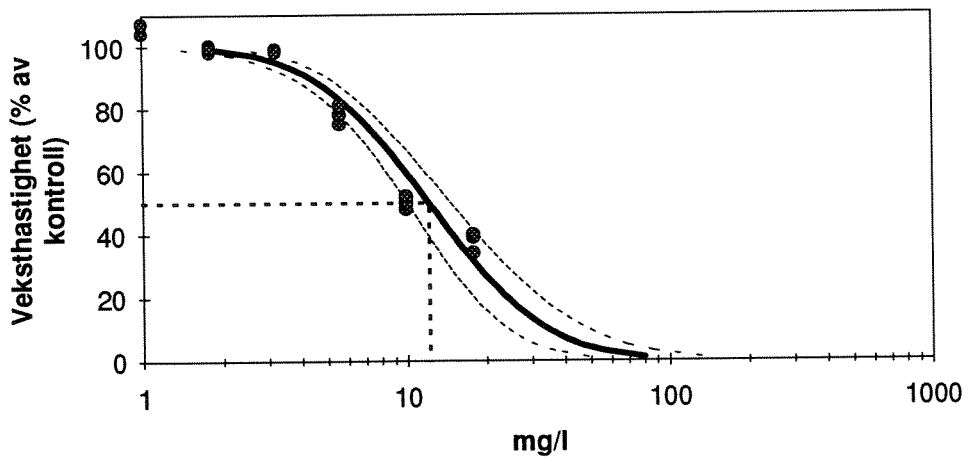
Blenda



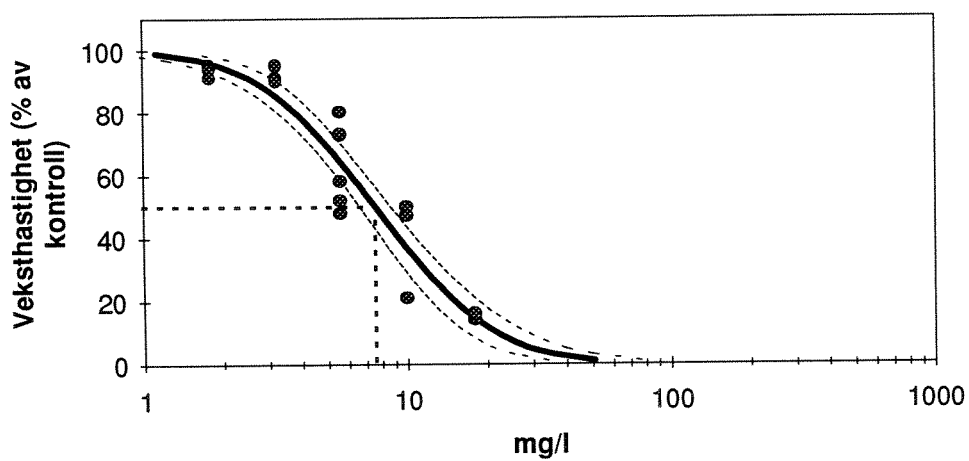
Felicia



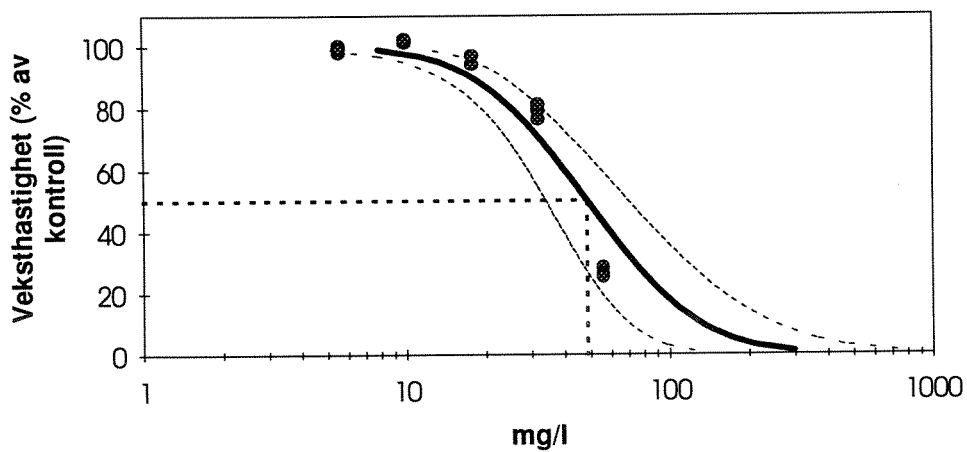
G 1



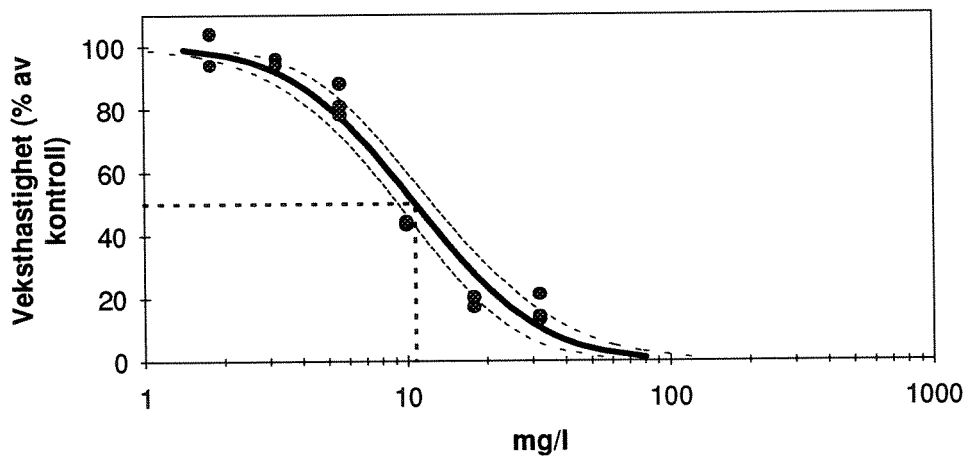
Omo



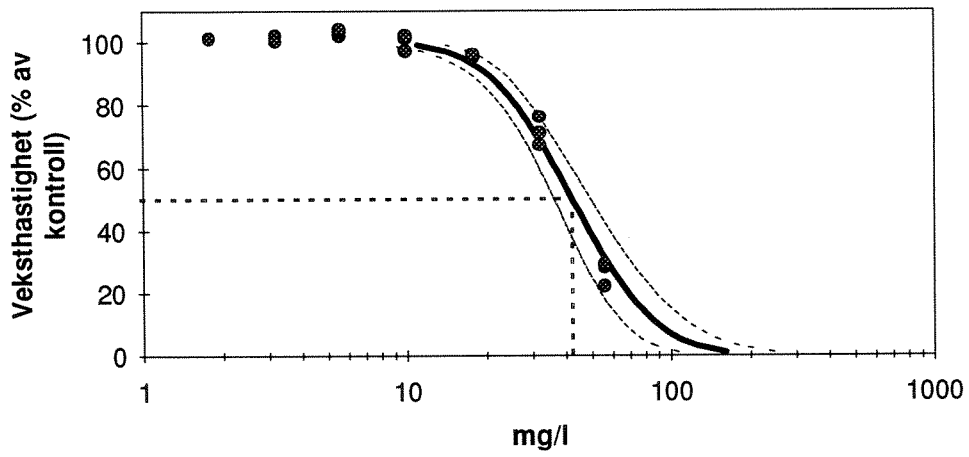
Tend 99



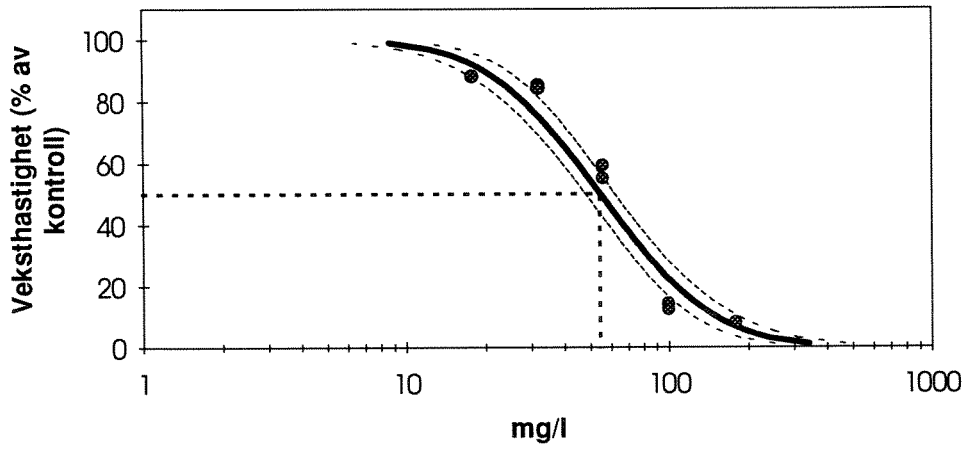
Ecover



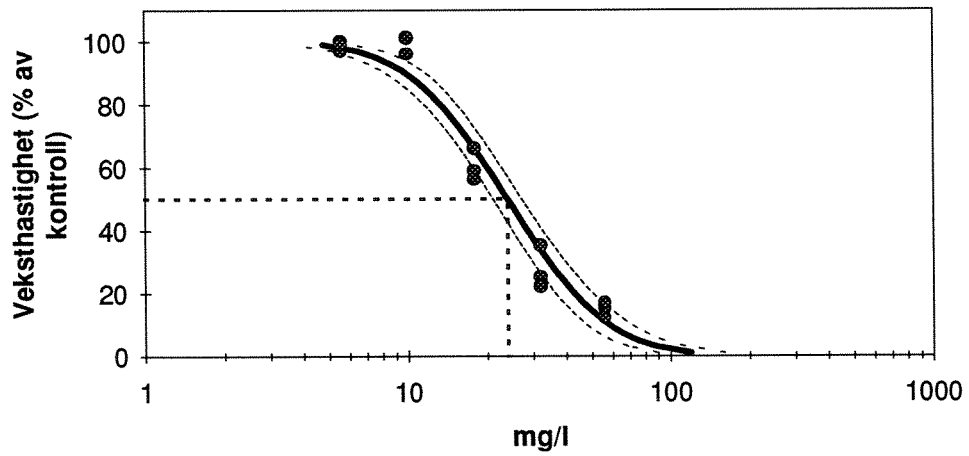
Minirisk



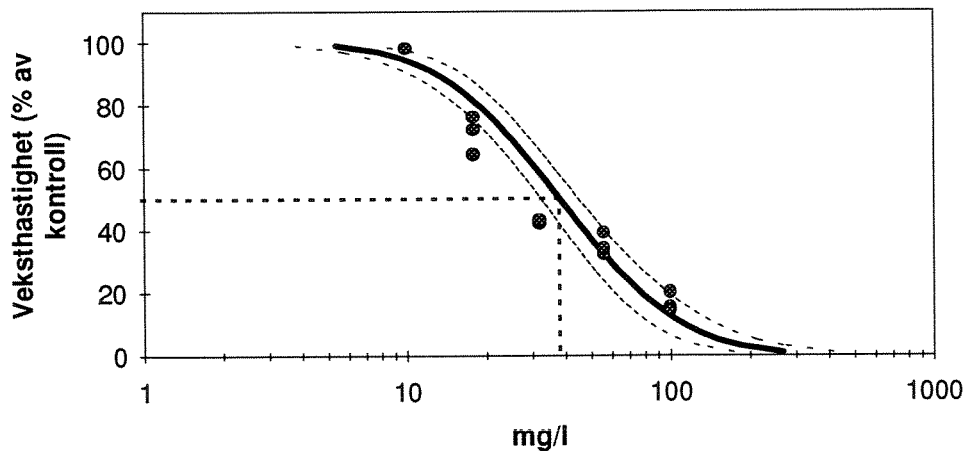
Prana



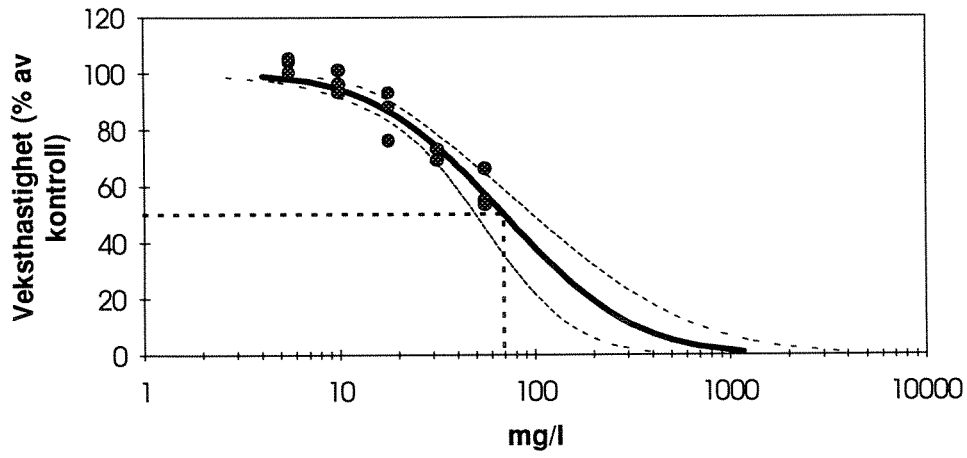
Royal d'Or



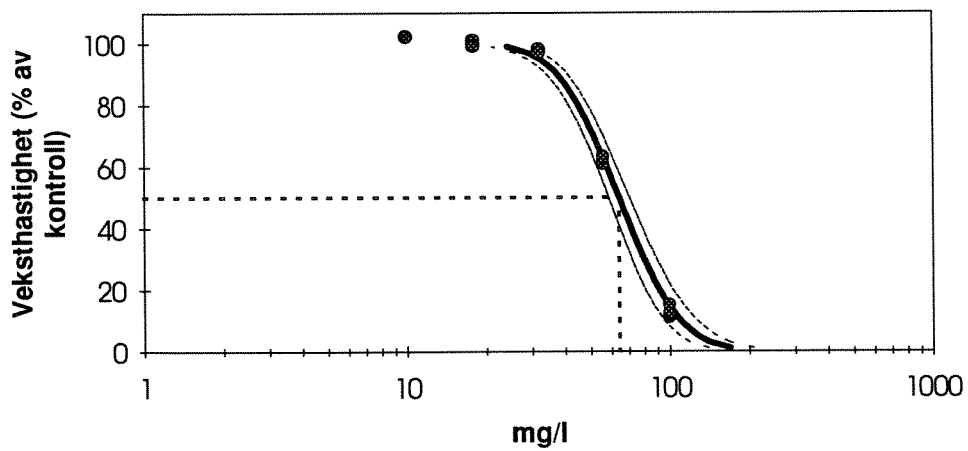
Smili



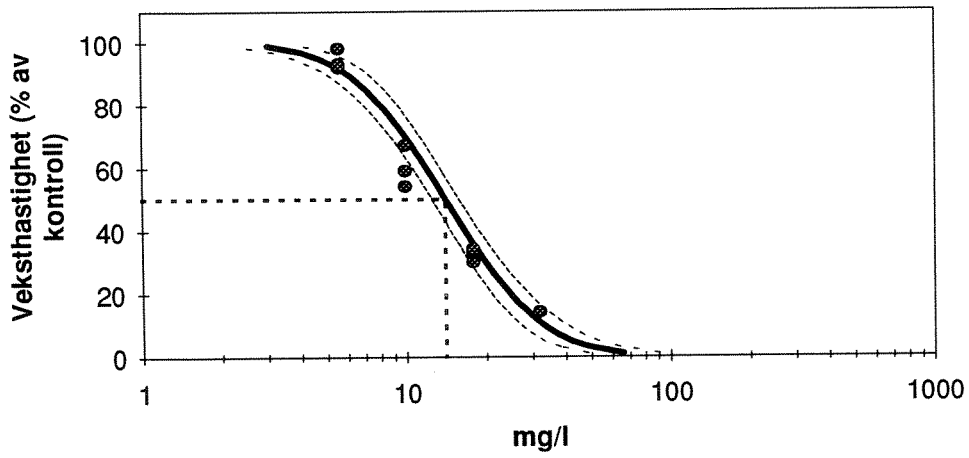
Sonett MPK



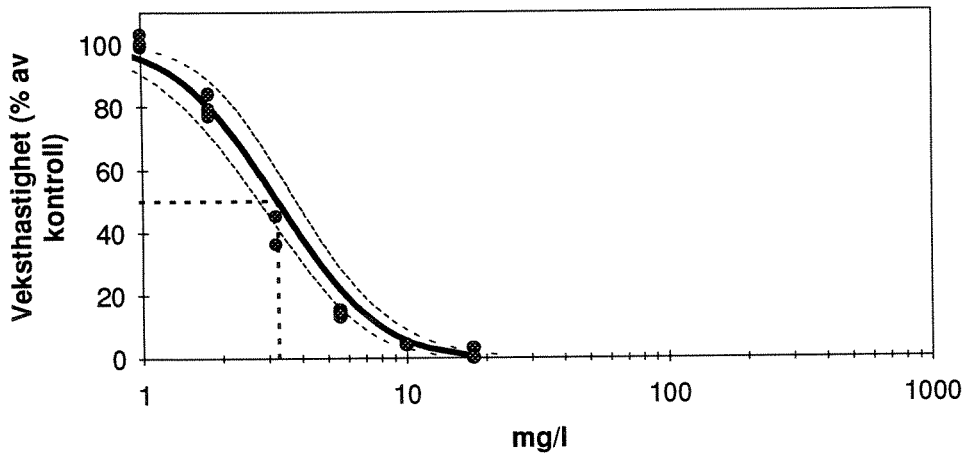
Blå/hvit



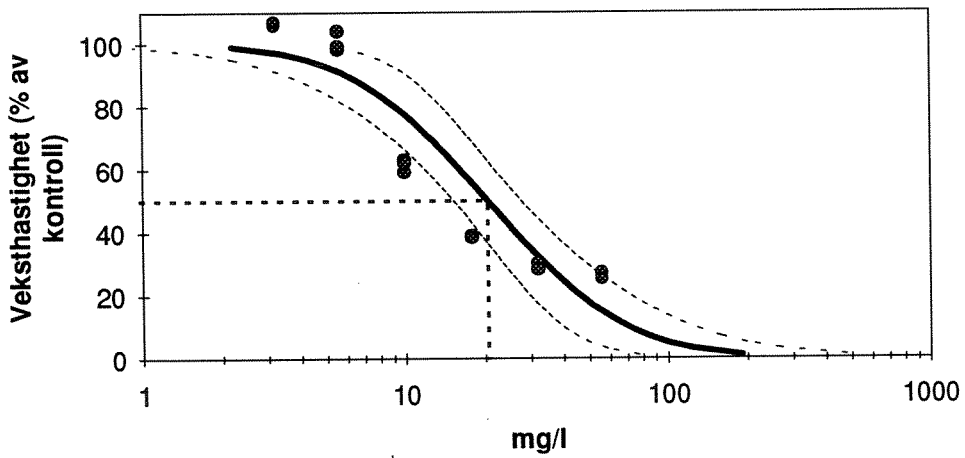
Biotex



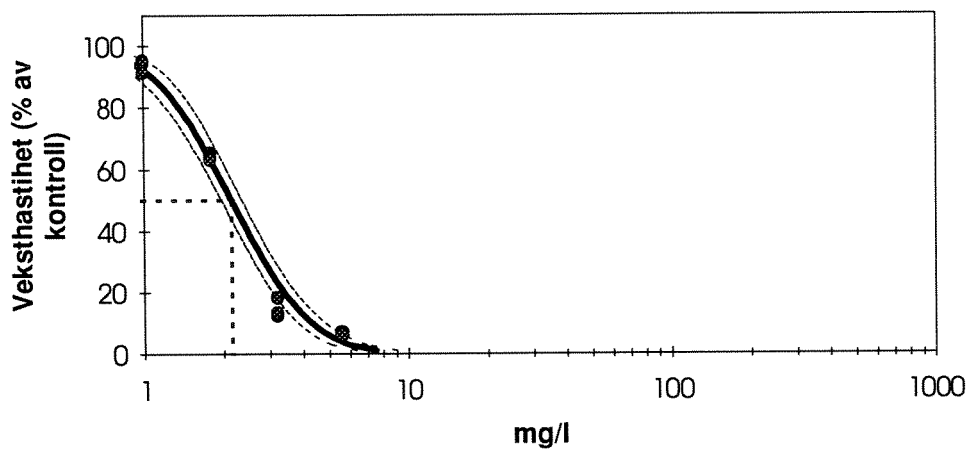
Omo flytende



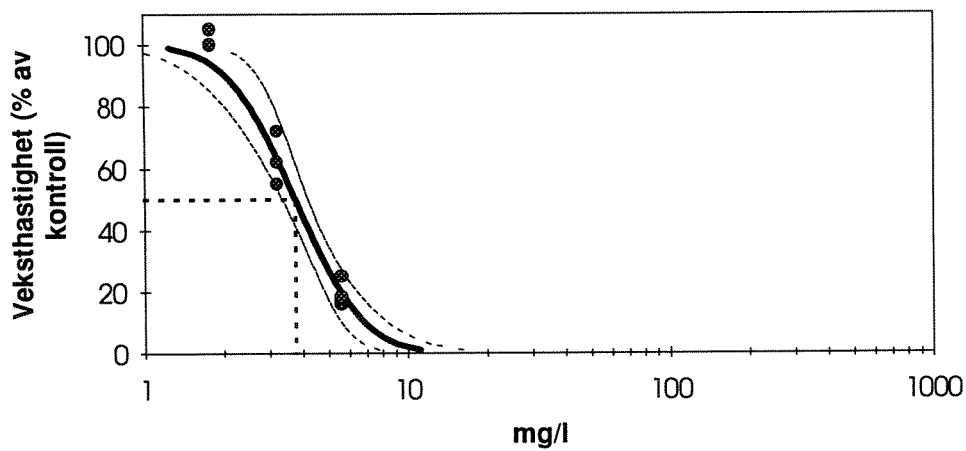
Rex



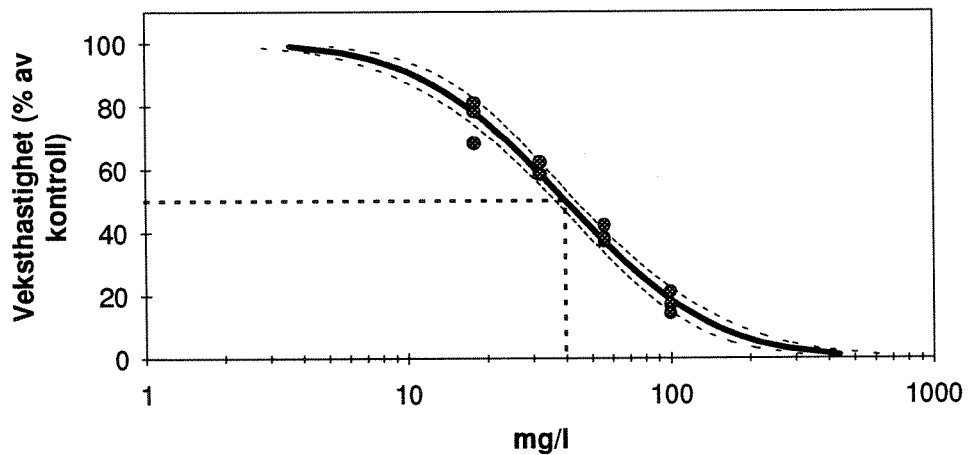
Wisk



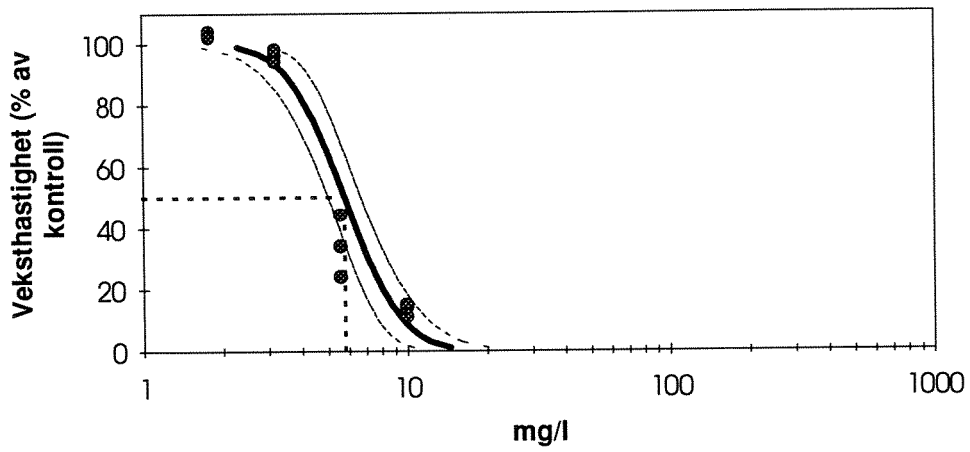
Conlei



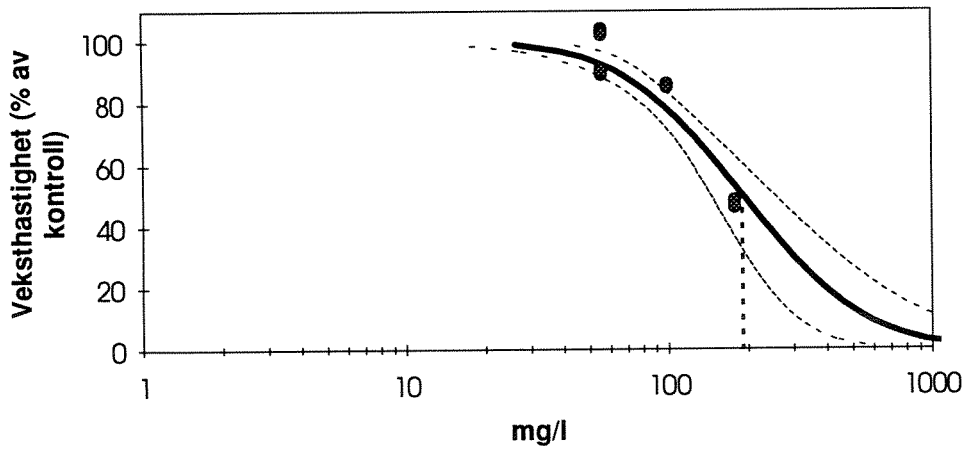
G 50



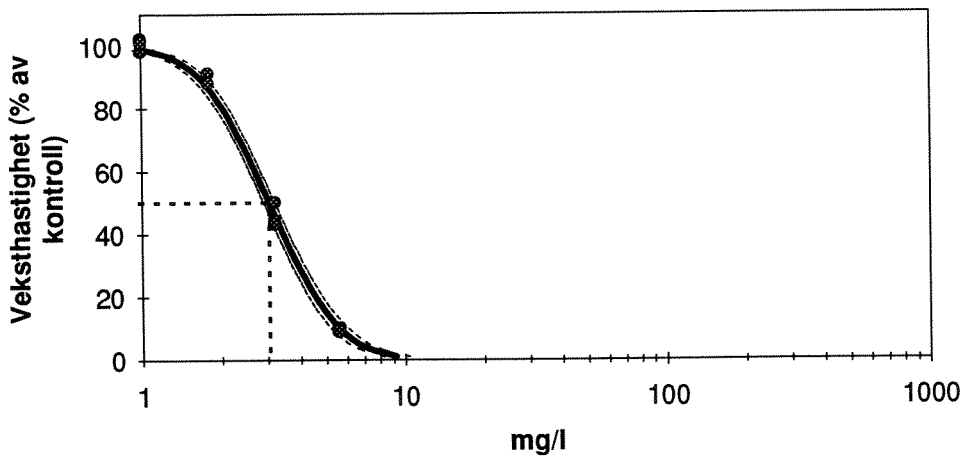
Ajax compact



Sonett



Minirisk bas



NIVA



Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås, 0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2588-9