

Dissertation ETH Nr. 13612

Anaerobic Biodegradation and Toxicity of Alcohol Ethoxylates

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCE

presented by
Markus Thomas Müller
Dipl. Natw. ETH
born March 16, 1967
citizen of Busswil (TG)

Prof. Dr. Alexander J. B. Zehnder, examiner
Dr. Marc Siegfried, co-examiner
Dr. Beate Escher, co-examiner

Zürich 2000

Zusammenfassung

Alkohol Ethoxylate (AEO) sind nicht-ionische Tenside und bestehen aus einem hydrophoben Fettalkohol und einer hydrophilen Ethylenoxidkette (EO). Normalerweise kommen AEO als technische Mischungen zum Einsatz. Weltweit werden jährlich etwa 750'000 Tonnen AEO produziert und verbraucht. In der Schweiz beträgt der AEO Verbrauch etwa 6000 – 7000 Tonnen pro Jahr.

Wegen ihrem lipophilen Charakter gelangt ein grosser Anteil der AEO - sorbiert an partikuläres organisches Material - in den Faulturn der Kläranlage, wo diese Substanzen anaeroben biologischen Abbauprozessen unterworfen sind. Bis heute wurde das Abbauverhalten nur für wenige, vor allem lineare AEO untersucht. In dieser Arbeit wird das Verteilungsverhalten von linearen AEO sowie die anaerobe biologische Abbaubarkeit und Toxizität für Ethoxylate von linearen, einfach- und mehrfach verzweigten Alkoholen untersucht.

Für die biologischen Abbauprozesse wurde das Anaerobe Screening Test System (ASTS) entwickelt und für geringe Konzentrationen bis zu 10 mg C/L optimiert. Bei den Untersuchungen der anaeroben biologischen Abbaubarkeit mit verschiedenen Faulschlämmen zeigte sich, dass Ethoxylate von linearen Alkoholen innert 10 – 40 Tagen vollständig abgebaut und mineralisiert wurden. Ethoxylate von einfach- und mehrfach verzweigten Alkoholen wurden hingegen nicht oder nur teilweise abgebaut. Die verschiedenen Faulschlämme zeigten ein unterschiedliches Abbauverhalten für AEO. Mit zunehmender Verzweigung des Fettalkohols nimmt die anaerobe biologische Abbaubarkeit der AEO ab.

Für die Abbauprozesse mussten Konzentrationen gewählt und bestimmt werden, die keinen toxischen Effekt auf den Faulschlamm verursachen. Die Faulschlammtoxizität nimmt mit zunehmender Hydrophobizität, resp. mit abnehmender Ethoxylatkettlänge der AEO, von 10 auf 100 mg/L zu (NOEC; Schlammkonzentration: 2 g TS/L). Der Verzweigungsgrad des Alkohols hat keinen signifikanten Einfluss auf die anaerobe Toxizität der AEO.

Die Membrantoxizität wurde mit reinen AEO untersucht. Zur Bestimmung der toxischen Membrankonzentration muss die Membran-Wasserverteilung bekannt sein. Diese wurde als Liposome-Wasser Verteilung (K_{lipw}) für 8 lineare AEO experimentell bestimmt und mit herkömmlichen K_{ow} -Abschätzungen verglichen. Die daraus berechneten Fragmente für $\log K_{lipw}$ betragen für eine zusätzliche CH_2 -Gruppe + 0.46 und für eine zusätzliche EO-Gruppe – 0.14. Die mit diesen Fragmenten berechneten K_{lipw} sind geeignete Parameter für QSARs für reine

AEO sowie für kommerziell erhältliche technischen Mischungen von AEO für die Abschätzung der Bioakkumulation, der Toxizität sowie des Sorptionsverhaltens an organisches Material. Die Membrantoxizität von AEO wurde mit einer in-vitro Methode, basierend auf zeitlich aufgelöster Spektrophotometrie an Energie übertragenden Membranen (Chromatophoren) untersucht. Die für AEO bestimmten Effektkonzentrationen korrelierten gut mit toxischen Effekten, die an verschiedenen lebenden Organismen gemessen wurden. Toxische Effekte traten für alle AEO unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) auf. Die toxischen Membrankonzentrationen für AEO mit 5 EO, resp. ≥ 8 EO, waren 0.2 und 0.06 mol pro kg Lipid. Sie entsprechen den kritischen Körperkonzentrationen von nicht-polaren und polaren Narkotica in Fischen. Zudem konnten die gemessenen toxischen Effekte von technischen AEO mit Hilfe der Summe der Aktivität der einzelnen Komponenten modelliert werden. Dies bestätigt das Konzept der Addition der toxischen Effekte der Einzelverbindungen mit der gleichen toxischen Wirkungsweise.

Summary

Alcohol ethoxylates (AEO) are nonionic surfactants composed of a long chain fatty alcohol (hydrophobic moiety) combined with one or more ethylene oxide (EO) units (hydrophilic moiety). Worldwide approximately 750'000 tons of AEO are produced per year. In Switzerland the AEO consumption amounts to 6000 - 7000 tons per year.

Due to their hydrophobicity, a substantial part of the AEO present in the waste water reach the anaerobic reactor in the wastewater treatment plant (WTP) either sorbed to primary or activated sludge. Until now, the anaerobic biodegradation and toxicity have only been studied for the most common linear alcohol ethoxylates. Therefore, the anaerobic degradation, the toxicity towards anaerobic sludge and the partitioning behavior of AEO were investigated in this thesis.

To determine the anaerobic biodegradability of AEO and other test chemicals, the Anaerobic Screening Test System (ASTS) was developed based on the ECETOC screening test and optimized to low, non-toxic test substance concentrations ($5 \text{ mg C}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).

The anaerobic biodegradation of AEO was investigated using sludge from three different wastewater treatment plants (WTP): Au-Bruggen, Wil, and Kloten/Opfikon. The linear AEO was completely degraded within 10 days by two sludges, but was not degraded by a third one within 30 days. Ethoxylates of single- and multiple branched alcohols were not or only partly degraded with the different sludges. The anaerobic biodegradability of technical AEO decreased with increasing branching of the alcohol moiety from linear to multiple-branched alcohols.

The toxicity towards anaerobic sludge, given as the no observed effect concentration (NOEC), increased with decreasing degree of ethoxylation from 10 to 100 mg/L at a sludge concentration of $2.0 \pm 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The degree of branching of the alcohol did not influence the toxicity significantly.

The mode of toxic action of various pure alcohol ethoxylates was investigated in detail with specific, membrane dependent toxicity tests. As a prerequisite the partitioning behavior between biological membranes and the water phase was experimentally determined for eight pure AEO. With these membrane-water partition coefficients it was possible to calculate the effect concentrations in the biological membrane, at which the membrane structure and functioning was non-specifically disturbed.

The membrane toxicity of AEO was investigated with an *in-vitro* method based on time-resolved spectrophotometry on energy transducing membranes. The effect concentrations obtained for this narcotic effect of AEO correlated well with the results from various toxicity tests on whole organisms. All AEO exhibited their toxic effect at concentrations well below the critical micelle concentration. The toxic membrane concentrations of AEO with 5 and ≥ 8 ethoxylate units were 0.2 and 0.06 mol per kg lipid, which correspond to the critical body residues of non-polar and polar narcotics in fish. In addition the toxic effects of mixtures of AEO were measured and could be modeled as the sum of activity of the single constituents, confirming the concept of concentration additivity of compounds with the same mode of toxic action.