

Biorazgradnja uobičajenih tenzida u otpadnim vodama pravonika - pregled

Dr. **Brigita Altenbauer**, dipl.ing.¹

Red.prof.dr. **Sonja Šostar-Turk**, dipl.ing.²

Doc.dr. **Sabina Fijan**, dipl.ing.²

¹University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering

²University of Maribor, Faculty of Health Sciences

Maribor, Slovenija

e-mail: sabina.fijan@um.si

Prispjelo 14.11.2013.

UDK 677.042.2

Pregled

Zagađenje otpadnih voda u pravonicama ovisi o vrsti materijala, količini zaprljanja i procesima pranja. Ono je uzr okovano otapanjem organskih i anorganskih tvari, kao i sedimentiranim (istaloženim) te toksičnim tvarima. Deterdženti, odnosno sredstva za pranje sadrže različite kemikalije, upotrebljavaju se u velikim količinama koje utječu na okoliš, te je vrlo važno nakon upotrebe njihovo provođenje u sustav za obradu otpadnih voda. Budući da njihova prisutnost utječe na ukupnu toksičnost efluentata, u radu su predstavljene spoznaje iz različitih literaturnih izvora i prikazana svojstva biorazgradnje najčešće upotrebljavanih tenzida. Da bi se odredila njihova rizičnost za okoliš, potrebno je poznavati distribuciju, svojstva i razgradnju tenzida u različitim dijelovima postrojenja za obradu otpadnih voda.

Ključne riječi: aerobna biorazgradnja, anaerobna biorazgradnja, biorazgradnja bez kisika, tenzidi, toksičnost

1. Uvod

Danas se upotrebljavaju različite tehnike u obradama otpadnih voda pravonika, a svaka ima određene prednosti i nedostatke. Objavljeno je nekoliko radova iz područja istraživanja uspješnosti biološke metoda obrade otpadnih voda pravonika [1-4]. U prošlosti su najčešće metode za obradu otpadnih voda pravonika uključivale sedimentaciju, flokulaciju, neutralizaciju i flotaciju. Nakon njih su najviše upotrebljavane membranske filtracije (mikro-, ultra-, nanofiltracija i reverzna osmoza) kao i biološke obrade (aerobne i anaerobne) [5]. Evropska unija i njene države članice su sukcesivno tijekom posljednja tri desetljeća im-

plementirale šire mjere Evropske unije i nacionalne mjere kako bi se osigurao održivi proces upravljanja vodama, a njihov važan ishod je Okvirna direktiva o vodama 2000/60/EC Evropske komisije [6] u kojoj se definiraju određeni ciljevi zaštite okoliša koje moraju provoditi članice EU.

U sustavima bioloških obrada, biorazgradljiva frakcija otpadne vode može biti učinkovito otklonjena, ali frakcija koja nije biorazgradljiva prolazi kroz sustav nepromijenjena. U ovom radu su prikupljene sve spoznaje raznih istraživača i predstavljene mogućnosti biorazgradnje najviše upotrebljavanih anionskih, neionogenih, kationskih i amfoternih tenzida,

odnosno površinski aktivnih tvari. Ovim radom željelo se doprinijeti boljem razumijevanju ponašanja tenzida u različitim dijelovima postrojenja za obradu otpadnih voda (anoksidnih, aerobnih i anaerobnih) i njihovih mogućih prisutnosti u efluentu, gdje mogu imati negativne ili čak toksične učinke na okoliš.

2. Biološke obrade

Razgradnja tenzida djelovanjem mikroba je primarna transformacija koja se uočava u okolišu. Biorazgradnja je vrlo važan proces za tretiranje tenzida u sirovim (neobrađenim) otpadnim vodama i postrojenjima za obradu, a koji također potpomaže otklanjanje

tih tenzida iz okoliša, što smanjuje njihov utjecaj na život bilja i životinja.

Tijekom razgradnje, mikroorganizmi mogu iskoristiti tenzide kao supstrat za energiju i hranu ili metaboliziraju tenzide mikrobiološkim metaboličkim reakcijama [7].

Postoji mnogo kemijskih čimbenika i čimbenika okoliša koji utječu na biorazgradnju tenzida u okolišu. Najutjecajniji čimbenici su kemijska struktura i fizikalno-kemijski uvjeti medija okoliša [7]. Zhang i sur [8] su utvrdili da molekule tenzida s aromatskim prstenima ili strukture sa sekundarnim ugljikovim lancem imaju niži stupanj biorazgradljivosti u aerobnim uvjetima. Povećanjem koncentracije tenzida od subkritične do suprakritične koncentracije micela može značajno smanjiti biorazgradnju. Ovo smanjenje može se povezati s ograničenom biodostupnosti tenzida u micelarnoj fazi u usporedbi s monomernim tenzidima [8]. Prepostavlja se da tenzidi djeluju na strukturu aktiviranog mulja [9] i da su neki od njih toksični za vodene organizme.

Tenzidi koji sadrže benzenski prsten uglavnom pogoršavaju proces obrade otpadnih voda sustavom aktivnog mulja. Prisutnost povećane količine tenzida u otpadnoj vodi može smanjiti afinitet supstrata na biomasu [10]. Različite vrste tenzida imaju različito ponašanje u okolišu. Zbog toga se u ovom radu pažnja daje najviše upotrebljavanim tenzidima u industrijskom pranju teksta i pranju u domaćinstvima.

2.1. Anionski tenzidi

Anionski linearni alkilbenzensulfonatni tenzidi (LAS) mogu se razgraditi djelovanjem skupine aerobnih mikroorganizama i pripadajućih biofilmova u okolišu [11-13]. Primarna razgradnja LAS za vrijeme obrade u aktivnom mulju je veća od 99 %, nakon odgovarajućeg perioda prilagodbe (20 dana) [14, 15], tab.1. Temmink i sur. [16] u svom radu objavljaju da se velike frakcije (92-98 %) LAS –C12 u komunalnom aktivnom

mulju adsorbiraju na mulj i općenito više od 99 % opterećenja ulaznih otpadnih voda s LAS-C12 se može otkloniti biorazgradnjom, ističući da su i otopljeni i adsorbirani LAS-C12 lako dostupni za biorazgradnju (lako biorazgradljivi). Međutim, LAS se primarno može razgraditi pomoću prirodne mikrobiološke flore [17, 18]. Krueger i sur. [19] izvještavaju da se udio biorazgradljivosti LAS povećava s povećanjem koncentracije otopljenog kisika u podzemnoj vodi zagađenoj muljem, ali kod niskih koncentracija kisika (manjih od 1 mg/L), samo je jedan (manji) dio smjese LAS biorazgradljiv.

Inhibiciju anaerobne razgradnje LAS su proučavali Mösche i Meyer [20] te Hernandez i sur. [21]. Potonji izvještava da LAS ima svoj toksični učinak kroz neposrednu inhibiciju i dodatno daljnje smanjenje bakterijske aktivnosti. Osim slabog otklanjanja u anaerobnoj razgradnji, anionski tenzidi mogu inhibirati procese hidrolize [21]. Viša koncentracija tenzida uzrokuje brže gašenje aktivnosti, ali, s druge strane, niska koncentracija LAS (manja od 3 mg/L) može imati blago pozitivno djelovanje na bakterije [20].

Alkanski sulfonati, alfa-olefinski sulfonati, metil-ester sulfonati i sulfosukcinati (mono i dialkili) mogu se biološki razgraditi u aerobnim uvjetima [22]. No, sulfosukcinati mogu biti dijelom (razgranati alkil sulfosukcinati) ili u većoj mjeri (linearni alkil sulfosukcinati) mineralizirani u anaerobnoj razgradnji s obzirom na to da je esterska veza i njen položaj u odnosu na sulfonatnu skupinu naj značajnija za razgradnju molekule tenzida u anaerobnim uvjetima [22]. Npr. kod sličnih masenih postotaka sekundarnih alkanskih sulfonata (SAS) i LAS prenesenih u mulj, više je prenesenih hidrofobnih homologa i izomera pojedinih tenzida u mulju, te su obje vrste tvrdokorne na uvjete anaerobne razgradnje u mulju [23].

Alkoholni sulfati ili alkil sulfati (AS) mogu reagirati u sustavu obrade otpadne vode na mnogo načina. Sve

reakcije i interakcije ovise o duljini molekulnog lanca. Najvažnija interakcija odvija se s membranom stanica [24]. Ovisno o duljini molekulnog lanca i sastavu lipida stanične membrane i duljini lanaca nekih AS tenzida, razaranje membrane učinkovitije je u odnosu na druge tenzide. Prema [25] destrukcija stanične membrane uzrokovat će inhibiranje mikrobiološke aktivnosti te je taj efekt inhibiranja permanentan i nereverzibilan s razrjeđenjem [26]. Topljivost AS u vodi se smanjuje s povećanjem duljine hidrofobnog molekulnog lanca i ovaj efekt se smatra jednim razlogom manje toksičnosti AS duljih molekulnih lanaca za vrijeme anaerobne razgradnje [25].

2.2. Neionogeni tenzidi

Prisutnost neionogenih tenzida u otpadnoj vodi u koncentraciji od 50 mg/L u ulaznim vodama (dotoku) uzrokuje smanjenje veličine flokula kada je stupanj razrjeđenja jednak ili veći od $0,102 \text{ h}^{-1}$. Kod prisutnosti neionogenih i anionskih tenzida u otpadnim vodama pogoršava se kinetika bioloških procesa obrade otpadne vode [27]. Zbog toga se biorazgradljivi neionogeni tenzidi, kao što su alkilpoliglikozidi, sve češće upotrebljavaju [28].

Alkoholni etoksilati (AE ili AEO) smatraju se dobro biorazgradljivima i skupinom tenzida sigurnom za okoliš [17, 20, 30]. Prema objavljenim rezultatima istraživanja pokazalo se da biorazgradljivost alkoholnih etoksilata ovisi o molekulnoj strukturi [31]. Mezzanotte i sur. [31] su uočili da na biorazgradljivost alkoholnih etoksilata utječe njihov afinitet prema vodi (broj etoksilatnih skupina), duljina alkilnog lanca i molekulna masa. Visoka primarna biorazgradljivost (oko 95 %) također je uočena i kod AE u ispitivanju aktivnim muljem u kontinuiranom toku s visokim koncentracijama metaboličkih slobodnih masnih alkohola (FFA) i polietilen glikola (PEG) [32, 33]. Battersby i sur. [34] su ispitivali aerobnu biorazgradnju dvaju AE na

10 °C (kao zimska temperatura) i na 20 °C, te su došli do 97 %-tnog učinka uklanjanja. Uz aerobnu biorazgradnju, uočena je i brza anaerobna biorazgradnja AE [31, 35].

Za vrijeme obrade u mulju nonilfenol (NP) i otkilfenol (OP) mogu se učinkovito otkloniti iz efluenata obradom aktivnim muljem [13]. Prema Isobe i sur. [36] veće otklanjanje NP (u prosjeku 93 %) i OP (u prosjeku 84 %) je u skladu s njihovim svojstvima razgradnje molekula na manje dijelove u primarnim i sekundarnim efluentima. Ma i sur. [37] također su objavili da je 71 % NP i nonilfenol polietoksilata (NPnEO) otklonjeno u obradi u mulju i da adsorpcija na mulj doprinosi otklanjanju ovih komponenata iz otpadne vode. Biorazgradljivost NPnEO putem denitrizacije aktivnog mulja proučavali su Lu i sur. [38]. Rezultati su pokazali da se NPnEO dobro razgrađuje (gotovo 90 %).

Organske tvari i početne koncentracije imaju velik utjecaj na biorazgradnju NPnEO u procesu denitrifikacije u aktivnom mulju, dok utjecaj međuproducta biorazgradnje kao što je NP može biti zanemaren. Temperatura i aklimatiziranje biomase može također imati velik utjecaj na stupanj biorazgradnje NPnEO, kao što se pokazalo da je biotransformacija ovih komponenata veća kod više temperature [39] a da je efekt inhibicije manji

kad je biomasa aklimatizirana [40]. Izvještaji o razgradnji NPnEO u anaerobnim uvjetima su oskudni. Međutim, pokazalo se da je NPglavni produkt razgradnje, ne podliježe daljnjoj transformaciji i adsorbira se na krute čestice mulja [41-42]. Prema Luppi i sur. [43] anaerobna razgradnja (degradacija) NPnEO je najviše ovisna o prisutnosti nitrata. Ne postoje pokazatelji biorazgradnje NPnEO kada se nitrat zamjeni sulfatom, bikarbonatom ili u kontroli primatelja slobodnih elektrona. Suprotno tome, Lu i sur. [44] su izvjestili da anaerobna biorazgradnja NPhEO može biti poboljšana dodatkom sulfata ili nitrata. Langford i sur. [45] su objavili da je starost mulja također važna za biorazgradnju. Veća koncentracija aktivnog mulja i, moguće, veća raznolikost vrsta kod mulja veće starosti, omogućuje bržu razgradnju dugih molekulnih lanaca NPnEO. Međutim, akumulacija komponenata kratkih molekulnih lanaca i NPje primjećena kako njihov udio formiranja prekoračuje njihov udio razgradnje kod mulja svih ispitivanih starosti, posebno kod mulja veće starosti zbog brže razgradnje komponenata dugih molekulnih lanaca. U usporedbi s obradom u aktivnom mulju, obrada denitrificiranim aktivnim muljem ima znatno veći učinak otklanjanja NPnEO iz otpadnih voda [38].

Podaci biorazgradnje neionogenih tenzida koji se najčešće upotrebljavaju za pranje tekstila u domaćinstvima prikazani su u tab.2.

2.3. Kationski tenzidi

Tenzidi na bazi kvaternih amonijevih spojeva se najčešće upotrebljavaju u fazi ispiranja za omešavanje. U anaerobnim uvjetima, neki kvaterni amonijevi spojevi iskazuju slabu primarnu biorazgradnju i nema dokaza nekoj ili potpunoj biorazgradnji [46-48]. Međutim, u aerobnim uvjetima kationski tenzidi se smatraju biološki razgradljivim, iako je biorazgradnja pojedinih tenzida različita [49] i neki od njih mogu biti toksični [50]. Prema Garcia i sur. [51] s povećanjem duljine alkilnog lanca ili supstitucijom benzilnog prstena me tilnom skupinom smanjuje se učinkovitost aerobne biorazgradnje. Sütterlin i sur. [48] su istraživali biorazgradnju kvaternih amonijevih spojeva u prisutnosti različitih anionskih tenzida. Utvrđena je njihova mala biorazgradnja, bez prisutnosti i u prisutnosti različitih organskih negativnih iona. Biorazgradnja organskih negativnih iona je manja u prisutnosti kvaternih amonijevih spojeva u usporedbi s razgradnjom same supstance. Događa se primarna eliminacija kvaternih amonijevih spojeva sorpcijom. Kationski tenzidi imaju veliku sklon-

Tab.1 Biorazgradljivost anionskih tenzida najčešće upotrebljavanih u industrijskom pranju tekstila i pranju u domaćinstvima

Tenzid	Biorazgradnja	Uvjeti za uspješnost biorazgradnje	Literatura
Linearni alkilbenzenski sulfonati	aerobna	potrebitno 20 dana perioda adaptacije	[14,15]
Alkanski-, alfa-olefinski-, metil ester sulfonati	aerobna		[22]
Sulfosukcinati	aerobna	mono i dialkili	[22]
	parcijalno aerobna	razgranati alkali i izrazito linearni alkali	[22]
Alkoholni sulfati	parcijalno anaerobna	kratki alkilni lanac	[24]

Tab.2 Biorazgradljivost neionogenih tenzida najčešće upotrebljavanih u industrijskom pranju tekstila i pranju u domaćinstvima

Tenzid	Biorazgradnja	Uvjeti za uspješnost biorazgradnje	Literatura
Alkoholni etoksilati	aerobna	manji broj etoksilnih skupina dulji alkilni lanac	[31]
	anaerobna	veći broj etoksilnih skupina kraći alkilni lanac	
Polietoksilati	aerobna	/	[13]
	anaerobna	prisutnost nitrata	[43]

Tab.3 Biorazgradljivost kationskih tenzida najčešće upotrebljavanih u industrijskom pranju tekstila i pranju u domaćinstvima

Tenzid	Biorazgradnja	Uvjeti za uspješnost biorazgradnje	Literatura
Tenzidi na bazi kvaternih amonijevih spojeva	aerobna	kratki alkilni lanac	[48, 51]
Dietilester dimetil amonijev klorid	aerobna ili anaerobna	nije specificirano	[52]

Tab.4 Biorazgradljivost amfoternih tenzida najčešće upotrebljavanih u industrijskom pranju tekstila i pranju u domaćinstvima

Tenzid	Biorazgradnja	Uvjeti za uspješnost biorazgradnje	Literatura
Alkil betaini	aerobna	nije specificirano	[49, 53]
Derivati alkil imidazola, alkilamido betaini	aerobna ili anaerobna	nije specificirano	

ost sorpciji na suspendirane čestice i mulj, koje su većinom negativnog naboja [48]. Zbog slabe kinetike biodegradacije dialkil (C16-C18) dimetil amonijev klorid (engl. ditallow dimethyl ammonium chloride - DTD-MAC) [47], radi njegove za mjene uvodi se dietil ester dimetil amonijev klorid (DEEDMAC) [52]. DEED-MAC se strukturno razlikuje od DTD-MAC jer sadrži dvije esterske veze između etilnog i alkilnog (C16-C18) lanca. Ove esterske veze omogućuju brzu i potpunu biorazgradnju DEED-MAC u standardnim laboratorijskim ispitivanjima i u području medija iz okoliša kao što je mulj, tlo i riječna voda. DEEDMAC može biti razgrađena potpuno u aerobnim i anaerobnim uvjetima, i ima vrijeme poluras-pada oko 24 h u sirovim otpadnim vodama (kanalizaciji). Zbog toga je učinkovitost otklanjanja DEEDMAC tijekom obrade u kanalizacijskom sustavu veće od 99 % [52]. U tab.3 su prikazani podaci biorazgradnje kationskih tenzida koji se najčešće upotrebljavaju u industrijskom pranju tekstila ili u domaćinstvima.

2.4. Amfoterni tenzidi

Amfoterni surfaktanti predstavljaju dio specijalnih tenzida koji imaju svojstva da tvore, poboljšavaju ili oblikuju nove spojeve u ovisnosti o okolini, toksičnosti, sigurnosti i zahtjevima primjene. Alkil i alkilamido betaini te alkil imidazolinski derivati su najznačajniji predstavnici ove skupine tenzida. Međutim, o eko loškim svojstvima amfoternih tenzida dostu-

pan je ograničen broj informacija, tab.4. Što se tiče biorazgradnje, alkil betaini, alkil imidazolinski derivati i alkilamido betaini pokazali su da su dobro biorazgradljivi u aerobnim uvjetima [49, 53]. Alkil imidazolinski derivati i alkilamino betain su također dobro biorazgradljivi i u anaerobnim uvjetima dok alkil betaini pokazuju neznatnu biotransformaciju [53].

3. Zaključak

Prednosti fizikalno-kemijskih svojstava tenzida koji se upotrebljavaju u postupcima pranja rezultirali su njihovom industrijskom proizvodnjom i širokom primjenom. Osim korisnih efekata, imaju i svojstva toksičnosti i mogu uzrokovati značajno zagađenje okoliša. Iako se pokazalo da ih je većina biorazgradljiva, njihova potpuna mineralizacija ovisi o aktivitetu i uvjetima aktivnog mulja. U ovom radu dan je pregled stupnja biorazgradnje najčešće upotrebljavanih tenzida u industrijskom pranju tekstilijai pranju u domaćinstvu u različitim uvjetima biološke obrade i pruža korisne informacije za odgovarajući i uspješnu obradu različitih tipova tenzida. (Prevela A. Vinčić)

LITERATURA:

- [1] Andersen M., G.H. Kristensen, M. Brynjolf, H. Grüttner: Pilot-scale testing membrane bioreactor for wastewater reclamation in industrial laundry, Water Science and Technology 46 (2002) 67-76
- [2] Hoinkis J., V. Panten: Wastewater Recycling in Laundries – from Pilot to Large Scale Plant. Chem.
- [3] [4] engineering and Processing 47 (2008) 1159-1164
- [5] Altenbaher B., M. Levstek, B. Neral, S. Šostar Turk: Laundering wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor , Tekstil 59 (2010.) 8, 333-339
- [6] Altenbaher B., S. Šostar Turk, S. Fijan: Ecological parameters and disinfection effect of low-temperature laundering in hospitals in Slovenia. Journal of Cleaner Production 19 (2011) 253-258
- [7] Simonic M., I. Petrinić, S. Šostar-Turk: Čišćenje odpadnih voda iz industrijske pralnice z uporabo membranske tehnologije. Tekstilec 47 (2004) 167-174
- [8] 2000/60/EC Council Directive of 23 October 2000. Establishing a framework for Community action in the field of water policy (2000/60/EC). Official Journal of the European Communities, L327, 2000.
- [9] Ying G.: Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment, Environment international 32 (2006) 417-431
- [10] Zhang C., T. Kalliat, K.L. Valsaraj, W.D. Constant, D. Roy: Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations (cmcs), Water Research 33 (1999) 1, 115-124
- [11] Wang Z., B. Li, T. Zhang: Identification of surfactants emerged in aerobic granulation. Chemosphere 82 (2011) 535-540
- [12] Liwarska-Bizukojc E., R. Scheumann, A. Drews, U. Bracklow, M. Kraume: Effect of anionic and nonionic surfactants on the kinetics of the aerobic heterotrophic

- biodegradation of organic matter in industrial wastewater. *Water Research* 42 (2008) 923-930
- [11] Takada H., K. Mutoh, N. Tomita, T. Miyadzu, N. Ogura: Rapid removal of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) by attached biofilm in an urban shallow stream, *Water Research* 28 (1994) 9, 1953-1960
- [12] Yadav J.S., D.L. Lawrence, B.A. Nuck, T.W. Federle, C.A. Reddy: Biotransformation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by *Phanerochaete chrysosporium*: oxidation of alkyl side-chain, *Biodegradation* 12 (2001) 6, 443-453
- [13] Clara M., S. Scharf, C. Schef f-knecht, O. Gans: Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage, *Water Research* 41 (2007) 4339-4348
- [14] León V.M., López C., Lara-Martín P.A., Prats D., Varó P., E. González-Mazo: Removal of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during activated sludge treatment, *Chemosphere* 64 (2006) 1157-1166
- [15] Huelgas A., N. Funamizu: Flat-plate submerged membrane bioreactor for the treatment of higher - load greywater, *Desalination* 250 (2010) 162-166
- [16] Temmink H., B. Klapwijk: Fate of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in activated sludge plants. *Water Research* 38 (2004) 903-912
- [17] Perales J.A., M.A. Manzano, D. Sales, J.A. Quiroga: Biodegradation kinetics of LAS in river water International Biodeterioration & Biodegradation 43 (1999.) 155-160
- [18] Pérez-Carrera E., V.M. León, P.A. Lara-Martín, E. González-Mazo: Influence of the hydrophilic moiety of anionic and nonionic surfactants on their aerobic biodegradation in seawater. *Science of the Total Environment* 408 (2010) 922-930
- [19] Krueger C.J., K.M. Radakovich, T.E. Sawyer, L.B. Barber, R.L. Smith, J.A. Field: Biodegradation of the Surfactant LinearAlkylbenzenesulfonate in Sewage-Contaminated Groundwater: A Comparison of Column Experiments and Field Tracer Tests, *Environment & Science Technology* 32 (1998) 24, 3954-3961
- [20] Mörsche M., U. Meyer: Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic digestion: influence of exposure time, *Water Research* 36 (2002) 3253-3260
- [21] Hernández Leal, L. Temmink, H., Zeeman, G., C.J.N. Buisman: Characterization and anaerobic biodegradability of grey water , *Desalination* 270 (2011) 111-115
- [22] García M.T., E. Campos, A. Marsal, I. Ribosa: Biodegradability and toxicity of sulphonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments, *Water Research* 43 (2009) 295-302
- [23] Field J.I., T.M. Field, T. Poiger, H. Siegrist, W. Giger: Fate of secondary alkane sulfonate surfactants during municipal wastewater treatment, *Water Research* 29 (1995) 5, 1301-1307
- [24] Feitkenhauer H., U. Meyer: Anaerobic digestion of alcohol sulfate (anionic surfactant) rich wastewater – batch experiments. Part I: influence of the sludge loading, *Bioresearch and Technology* 82 (2002) 115-121
- [25] Feitkenhauer H., U. Meyer: Anaerobic digestion of alcohol sulfate (anionic surfactant) rich wastewater - batch experiments. Part II: influence of the hydrophobic chain length, *Bioresearch Technology* 82 (2002) 123-129
- [26] Angelidaki I., B.K. Ahring: Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion, *Applied Microbiology and Biotechnology* 37 (1992) 6, 808-812
- [27] Liwarska-Bizukoje E., M. Bizukoje: The influence of the selected nonionic surfactants on the activated sludge morphology and kinetics of the organic matter removal in the flow system, *Enzyme and Microbial Technology* 41 (2007) 26-34
- [28] Schwarz J.C., V. Klang, M. Hoppel, D. Mahrhauser, C. Valenta: Natural microemulsions: Formulation design and skin interaction, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 81 (2012) 557-56
- [29] Krogh K.A., Halling-Sørensen B., Mogensen B.B., K.V. Vejrup: Environmental properties and effects of non-ionic surfactant adjuvants in pesticides: a review , *Chemosphere* 50 (2003) 871-901
- [30] Wind T., R.J. Stephenson, C.V. Eadsforth, A. Sherren, R. Toy: Determination of the fate of alcohol ethoxylate homologues in a laboratory continuous activated-sludge unit study, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64 (2006) 42-60
- [31] Mezzanotte V., F. Castiglioni, R. Todeschini, M. Pavan: Study on anaerobic and aerobic degradation of different non-ionic surfactants. *Bioresource Technolology* 87 (2003) 87-91
- [32] Szymanski A., B. Wyrwas, Z. Swit, T. Jaroszynski, Z. Lukaszewski: Biodegradation of fatty alcohol ethoxylates in the continuous flow activated sludge test, *Water Research* 34 (2000) 4101-4109
- [33] Szymanski A., B. Wyrwas, E. Bubien, T. Kurosz, W. Hreczuch, W. Zembrzuski, Z. Lukaszewski: Biodegradation of oxo-alcohol ethoxylates in the continuous flow activated sludge simulation test, *Water Research* 36 (2002) 3378-3386
- [34] Battersby N.S., A.J. Sherren, R.N. Bumpus, R. Eagle, I.K. Molade: The fate of linear alcohol ethoxylates during activated sludge sewage treatment, *Chemosphere* 45 (2001) 109-121
- [35] Salanitro J.P., L.A. Diaz: Anaerobic biodegradability testing of surfactants, *Chemosphere* 30 (1995) 813-830
- [36] Isobe T., H. Nishiyama, A. Nakashima, H. Takada: Distribution and behaviour of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monooethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 6, 1041-1049
- [37] Ma X., B. Shao B., J. Hu, M.Yang: The transformation of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment, *Huan Jing Ke Xue* 23 (2002) 5, 80-83
- [38] Lu J., Q. Jin, Y. He, J. Wu, W. Zhang, J. Zhao: Biodegradation of

- nonylphenol polyethoxylates by denitrifying activated sludge, *Water Research* 42 (2008) 1075-1082
- [39] Manzano M.A., J.A. Perales, D. Sales, J.M. Quiroga: The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water, *Water Research* 33 (1999) 2593-600
- [40] Karahan Ö., T. Olmez-Hancı, I. Arslan-Alaton, D. Orhon: Modelling biodegradation of nonylphenol ethoxylate in acclimated and non-acclimated microbial cultures, *Bioresource technology* 101 (2010) 8058-8066
- [41] Schröder H.F.: Tracing of surfactants in the biological wastewater treatment process and the identification of their metabolites by flow injection–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry and –tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 926 (2001) 127-150
- [42] Nie Y., Z. Qiang, H. Zhang, W. Ben: Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process, *Separation and Purification Technology* 84 (2011) 9-15
- [43] Luppi L.I., I. Hardmeier , P.A. Babay, R.I. Itria, L. Erijman: An-aerobic nonylphenol ethoxylate degradation coupled to nitrate reduction in a modified biodegradability batch test, *Chemosphere* 68 (2007) 2136-2143
- [44] Lu J., Q. Jin, Y. He, J. Wu, W. Zhang, J. Zhao: Anaerobic degradation behavior of nonylphenol polyethoxylates in sludge, *Chemosphere* 71 (2008) 345-351
- [45] Langford K.H., M.D. Scrimshaw, J.W. Birkett, J.N. Lester: Degradation of nonylphenolic surfactants in activated sludge batch tests, *Water Research* 39 (2005) 870-876
- [46] Garcia M.T., E. Campos, J. Sanchez-Leal, I. Ribosa: Effect of the alkyl chain length on the anaerobic biodegradability and toxicity of quaternary ammonium based surfactants, *Chemosphere* 38 (1999) 15, 3473-3483
- [47] Garcia M.T., E. Campos, J. Sanchez-Leal, I. Ribosa: Anaerobic degradation and toxicity of commercial cationic surfactants in anaerobic screening tests, *Chemosphere* 41 (2000) 705-710
- [48] Sütterlin H., R. Alexy, A. Coker, K. Kümmeler: Mixtures of quaternary ammonium compounds and anionic organic compounds in the aquatic environment: Elimination and biodegradability in the closed bottle test monitored by LC-MS/MS, *Chemosphere* 72 (2008) 479-484
- [49] Madsen T., H.B. Boyd, D. Nylén, A. Rathmann-Pedersen, G.I. Petersen, F. Simonsen: Environmental and health assessment of substances in household deter gents and cosmetic detergent products. Environmental Project No. 615. Miljoproject, CETOX (2001)
- [50] Sarkar B., M. Megharaj, Y. Xi, G.S.R. Krishnamurti, R. Naidu: Sorption of quaternary ammonium compounds in soils: Implications to the soil microbial activities, *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 448-456
- [51] Garcia M.T., I. Ribosa, T. Guindlaine, J. Sanchez-Leal, J. Vives-Rego: Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment, *Environmental Pollution* 111 (2001) 169-175
- [52] Giolando S.T., R.A. Rapaport, R.J. Larson, T.W. Federle, M. Stalmans, P. Masscheleyn: Environmental fate and effects of DEED-MAC: A new rapidly biodegradable cationic surfactant for use in fabric softeners, *Chemosphere* 30 (1995) 6, 1067-1083
- [53] García M.T., E. Campos, A. Mar sal, I. Ribosa: Fate and ef fects of amphoteric surfactants in the aquatic environment, *Environment International* 34 (2008) 1001-1005

SUMMARY

Biodegradation of typical laundry wastewater surfactants - a review

B. Altenbacher¹, S. Šostar-Turk², S. Fijan²

The pollution of laundry wastewater is dependent on the origin of the linen, soil degree of the linen and the laundering process. It is caused by dissolved organic and inorganic substances, as well as sedimented and toxic substances. Washing detergents contain various chemicals used in great quantities whose influence on the environment is very important as they are transferred into wastewater treatment plants after use and are, therefore, also present in effluent, where they add their contribution to the total toxicity of the effluent. This review paper summarizes the findings of various literature and presents the biodegradation of most often used surfactants. In order to assess their environmental risks, we need to understand the distribution, behaviour and degradation of surfactants in the different parts of a wastewater treatment plant.

Key words: aerobic biodegradation, anaerobic biodegradation, anoxic biodegradation, surfactants, toxicity

¹*University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering*

²*University of Maribor, Faculty of Health Sciences*

Maribor, Slovenia

e-mail: sabina.fijan@um.si

Received November 14, 2013

Biologischer Abbau von typischen Abwassertensiden beim Waschen - ein Überblick

Die Verschmutzung des Wäschereiabwassers ist von der Herkunft des Textilmaterials, vom Verschmutzungsgrad des Textilmaterials und vom Waschprozess abhängig. Sie wird durch aufgelöste organische und anorganische Substanzen sowie sedimentierte und giftige Substanzen verursacht. Waschreinigungsmittel enthalten verschiedene Chemikalien, die in großen Mengen, wessen Einfluss auf die Umgebung sehr wichtig ist, weil sie nach Verwendung in Abwasserreinigungsanlagen übertragen werden, und deshalb sind sie im Abwasser enthalten, wo sie zur Toxizität des Abwassers beitragen. Diese Übersicht fasst die Ergebnisse der verschiedenen Literaturquellen zusammen und beschreibt den Bioabbau von am meisten verwendetem Tensiden. Um deren Umweltgefahren zu bewerten, müssen wir den Vertrieb, das Verhalten und den Abbau von Tensiden in verschiedenen Teilen einer Kläranlage verstehen.