

Factsheet Vuile Was - over nonylfenoethoxylaten en nonylfenolen

Resultaten van een beknopt literatuuronderzoek

W.A.M. van Emmerik
Sportvisserij Nederland
juni 2012

1. Inleiding

Aanleiding voor dit literatuuronderzoek zijn vragen vanuit het bestuur met betrekking tot berichten in de media van Greenpeace over hormoonverstorende stoffen die gebruikt worden voor kleding en die vrijkomen bij het wassen. Het gaat om nonylfenol-ethoxylaten, afkorting NFE. Naar aanleiding hiervan zijn op 27 april 2012 door D66 ook Kamervragen gesteld aan de staatssecretaris van Infrastructuur en Milieu (zie voor deze en antwoorden: Tweede Kamer, 2012).

Het doel van de voorliggende factsheet is om op basis van literatuuronderzoek in kaart te brengen:

- de chemische eigenschappen, werkingsmechanisme en toepassingen van nonylfenoethoxylaten;
- toxiciteit en normen;
- gemeten concentraties en effecten (in water, bij vis, mens en andere organismen);
- voor zover mogelijk inschatting van risico en noodzaak tot actie.

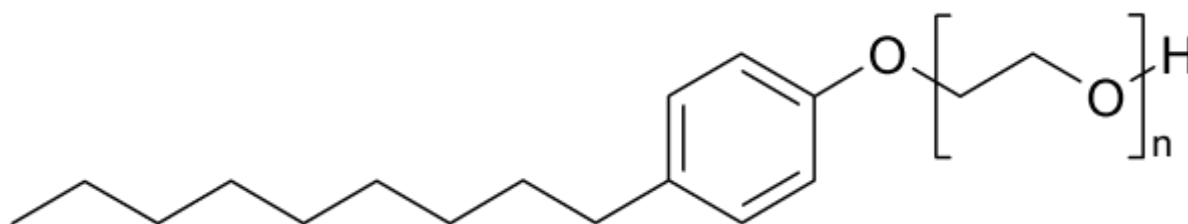
Werkwijze en resultaten van de search

In ASFA (Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts) is een literatuursearch gedaan m.b.v. combinaties van de trefwoorden nonylphenol*, nonylphenol ethoxylate* of nonoxynol* (en fish*). Op Internet is met google en met google scholar met dezelfde trefwoorden (in Nederlands en Engels) een literatuursearch gedaan. Hieraan zijn direct en indirect data ontleend. Van de treffers werden de abstracts gescreend, waardoor een aantal relevante artikelen overbleven die verder zijn gebruikt.

Chemische eigenschappen en toepassingen

Naamgeving en molecuulstructuur

Nonylfenoethoxylaten (NFE, Engels: nonylphenol ethoxylates - NPE) of nonoxynolen zijn de bekendste stoffen uit de groep van alkylfenoethoxylaten. Dit zijn verbindingen die bestaan uit een fenol en een alkylgroep met een aantal C's (nonyl staat voor 9 C's, octyl voor 8C's, er komen ook vertakte C groepen voor) met een ethoxylaat groep, zie de onderstaande figuur.



Figuur 1 Molecuulstructuur van nonylfenoethoxylaten. Links de nonylstaart (nonyl staat voor een groep van 9 koolstofatomen), in het midden de fenolring en rechts de ethoxylaatgroep.

Nonylfenolen (NF, Engel nonylphenols – NP) zijn dezelfde stoffen maar zonder de ethoxylaatgroep.

Toepassing en werking

NFE zijn niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen die veel gebruikt worden als detergent in was- en reinigingsmiddelen, als emulgeermiddel en schuimonderdrukker, zowel in industriële als huishoudelijke producten. Nonoxynol-9 is daarnaast ook een spermicide (zaaddodend middel) dat als anticonceptiemiddel gebruikt wordt. Daarnaast hebben NFE nog een aantal toepassingen in de industrie en het huishouden.

Een oppervlakte-actieve stof, ook wel tenside of surfactant genoemd, is een stof die de oppervlaktespanning van een vloeistof kan verlagen. Een vloeistof met verlaagde oppervlaktespanning kan gemakkelijker grote oppervlakken vormen. Dit heeft tot gevolg dat de vloeistof gemakkelijker schuim vormt. Door een beetje oppervlakte-actieve stof, bijvoorbeeld afwasmiddel toe te voegen aan water, kan men dit water gebruiken om te bellen blazen. Een meer praktische toepassing is in zeep, waar het wordt gebruikt om het water en de zeep makkelijker in de textiel te laten dringen. NFE kunnen irritaties van de longen, spijsverteringssysteem, huid en ogen veroorzaken (ref. in Cox, 1996).

In opdracht van Greenpeace werd in 2011 een onderzoek gedaan naar het voorkomen van NFE in een groot aantal bekende merken voor sport- en recreatiekleding en -schoeisel. In tweederde van de 78 onderzochte artikelen bleken NFE boven de detectielimiet van 1 mg/kg materiaal aanwezig te zijn (soms veel meer). Het betrof bijna alle merken, gefabriceerd in 12 van de 13 onderzochte productielanden, en verkocht in 17 van de 18 landen waar de artikelen verkocht werden (Greenpeace, 2011).

Uit een daarop volgend onderzoek bleek dat bij het wassen van deze kledingstukken een groot deel van de NFE al bij de eerste wasbeurt vrijkomt (Greenpeace, 2012).

De NFE komen bij wassen vrij in het water en breken dan snel af tot nonylfenolen (in verschillende chemische vormen). In 1984 werden in het slib van rioolwaterzuiveringsinstallaties hoge concentraties van nonylfenolen vastgesteld (Giger *et al.*, 1984). NF hopen zich in het slib op. Als dat slib in de landbouw wordt gebruikt, kunnen NF in het milieu terecht komen.

Nonylfenol is een hormoonverstorende stof die kan leiden tot gewijzigde seksuele ontwikkelingen van (o.a.) vissen. Nonylfenol bootst namelijk het natuurlijke hormoon 17 β -oestradiol na door dezelfde plaats van de receptor van natuurlijk oestrogeen te bezetten. Door Soares *et al.*, 2008 worden nog een aantal effecten en werkingsmechanismen van NF beschreven.

Hormoonverstorende stoffen (EDCs (endocrine disrupting chemicals))

Hormoonverstoring bij mens en dier kan worden veroorzaakt door, meestal organische, microverontreinigingen. De stofgroep is zeer heterogeen, met als gemeenschappelijke eigenschap dat ze de hormonale werking kunnen verstoren. Ze kunnen aanzienlijke schade aanrichten aan de voortplantingsorganen van organismen, maar kunnen ook gedragsveranderingen veroorzaken. Een onderscheid kan gemaakt worden tussen de kunstmatige, synthetische hormoonverstoorders, de zogenaamde xeno-oestrogenen. Dit kunnen allerlei stoffen zijn zoals: brandvertragers, landbouwchemicaliën, oplosmiddelen en weekmakers (met name ftalaten en nonylfenolen). Daarnaast zijn dit de van nature voorkomende hormonen zoals oestrogenen, het daarvan afgeleide synthetische ethynylestradiol ("de pil") en oestrogenen gevormd door planten en schimmels. De natuurlijke hormonen hebben in vergelijking met de kunstmatige hormoonverstorende stoffen echter een veel sterkere werking. Voor het vrouwelijk geslachtshormoon oestradiol geldt bijvoorbeeld een 'no-effect level' van 0,7 nanogram (10^{-9} ofwel 0,00000009 gram) per liter. Bij de kunstmatige hormoonverstoorders liggen de 'no-effect levels' eerder in de orde van grootte van microgrammen (10^{-6} gram) per liter. Voor die natuurlijke hormonen zijn daarom extreem gevoelige

analysemethoden nodig. De huidige toegepaste methoden zijn voor die natuurlijke hormonen meestal te ongevoelig.

NFE vallen vrij snel uit elkaar, maar NF zijn, wanneer gebonden aan slib of sediment, nogal stabiel (peristent): de geschatte halfwaardetijd is meer dan 60 jaar (ref. in Soares *et al.* 2008). De afbraak ervan kan plaatsvinden door sommige bacteriën, maar is afhankelijk van de temperatuur, de beschikbaarheid van zuurstof en de aanwezigheid van deze bacteriën.

Nonylfenol kan ook in de lucht/aerosolen terecht komen en dan via regenwater overal neerkomen. Daarnaast kan het in drinkwater terechtkomen, omdat de hoeveelheid NF die er bij waterzuivering wordt uitgehaald zeer variabel is (11-99%, ref. in Soares *et al.*, 2008).

Normen en toxiciteit

In tabel 1 is informatie over de acute en chronische toxiciteit van nonylfenol op enkele vissoorten weergegeven. Macrofauna en groenalgen lijken nog gevoeliger te zijn voor NF (niet weergegeven).

Tabel 1. Toxiciteitsdata van nonylfenol in water voor vissen (Van Vlaardingen *et al.*, 2003; RIVM).

Soort	Ned. naam	type toxiciteit	parameter	duur (dagen)	concentratie (µg/l)
<u>Acute data, zoet water</u>					
<i>Pimephales promelas</i>	dikkopelrits	LC50	letaliteit	4	128
<u>Acute data, zout water</u>					
<i>Cyprinodon variegatus</i>	edelsteentandkarper	LC50	letaliteit	4	310
<u>Chronische data, zoet water</u>					
<i>Pimephales promelas</i>	dikkopelrits	NOEC	letaliteit	33	7,4
<u>Chronische data, zout water</u>					
geen gegevens					

Effecten bij vissen

- Bij in vitro experimenten met hepatocyten (levercellen) van regenboogforel die behandeld werden met alkylfenolen, bleken deze een oestrogeenachtig effect te hebben (Jobling & Sumper, 1993 in Van Vlaardingen *et al.*, 2003).
- Bij in vivo onderzoek bij verschillende vissoorten werd ook een oestrogeenachtig effect gerapporteerd voor o.a. karper, dikkopelrits, medaka (*Oryzias latipes*), summer flounder (*Paralichthys dentatus*), kanaalmeerval en zebravis (refs. in Van Vlaardingen *et al.*, 2003). Het ging daarbij om verschillende afwijkende seksuele ontwikkelingen.
- Petrovic *et al.* (2002) vonden een relatie tussen het gehalte van diverse hormonen en hormoonverstorende stoffen in water en sediment en het vitellogenine (zie ook onderstaand kader) in mannelijke wilde karpers, stroomafwaarts van een RWZI in een Spaanse rivier.
- In een review van Soares *et al.* (2008) komt naar voren dat nonylfenol al vanaf een concentratie van 8,2 µg/l effecten kan hebben, zoals feminisatie van aquatische organismen, afname van de mannelijke vruchtbaarheid en verminderde overleving van de juvenielen.
- Na het besproeien van een bos met insecticide dat nonylfenol bevatte, bleek de terugkeer van zalmen in nabijgelegen rivieren af te nemen, waarschijnlijk door de triggering van smoltsterfte tijdens het sproeien (Fairchild *et al.*, 1999).

Vitellogenine (VTG) is een precursor (voorloper) eiwit van een aantal stoffen in de eidooier, dat in vrouwtjes van eileggende soorten, zoals vissen, voorkomt. In de aanwezigheid van hormoonverstorende stoffen kunnen mannelijke vissen dit eiwit ook gaan aanmaken.

Normen

De Europese Commissie heeft de verkoop en het gebruik van nonylfenoethoxylaten en van nonylfenol in de Europese Unie sterk beperkt: het mag alleen nog in uitzonderlijke gevallen worden gebruikt, waarbij de stoffen niet in het milieu terechtkomen. Het gebruik als spermicide is nog toegelaten (Europees Parlement, 2003).

NF is vanwege de schadelijke eigenschappen aangewezen als prioritair gevaarlijke stof onder de Kader Richtlijn Water. Volgens de Richtlijn 2008/105/EC (Europees Parlement, 2008) is de veilige concentratie voor het ecosysteem 0,3 µg/l (jaargemiddelde concentratie). De maximaal aanvaardbare piekconcentratie is 2 µg/l (zie ook tabel 2). Zolang deze normen niet worden overschreden, worden geen onaanvaardbare effecten voor mens of milieu verwacht.

Tabel 2. Milieukwaliteitsnormen voor de prioritare stoffen nonylfenolen. JG= jaargemiddelde, MAC= maximaal aanvaardbare concentratie (bron: Europees Parlement, 2008).

	jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm oppervlaktewateren	maximaal aanvaardbare concentratie milieukwaliteitsnorm oppervlaktewateren
Nonylfenolen	0,3 µg/l	2,0 µg/l

PS. ik ben er niet helemaal zeker van of dit de nieuwste normen zijn. Er is ook nog een nieuwe factsheet van het RIVM, waarin de normen zijn opgesplitst naar afzonderlijk chemische vormen van nonylfenol, dit is heel complex.

Gemeten concentraties in het milieu en effecten

Door Sheahan et al (2002, ref. in Soares *et al.*, 2008) werd laten zien dat het effluent van een RWZI op een rivier in Engeland, die textielafvalwater verwerkte, een oestrogeen-achtig effect had op vissen die in een kooi in de rivier zwommen. Dit effluent bevatte relatief hoge concentraties NFE en FE, maar ook natuurlijke hormonen.

In 2004 werd in regenwater in Duitsland en België 0,06 tot 0,53 µg NF/l aangetroffen en in sneeuw gemiddeld 0,24 µg/l met hoge waarden voor de stad van 0,48 µg/l (ref. in Soares *et al.*, 2008).

Sinds 2002 wordt in Nederland het voorkomen van NF(E) in effluenten van RWZI's en oppervlaktewater onderzocht door de waterschappen en de RIWA. Uit recente meetgegevens is gebleken dat NF wordt aangetroffen in effluenten van RWZI's in concentraties van 0 tot maximaal 1,2 µg/l. Op één locatie is in 2010 NF aangetroffen boven de norm, de andere locaties waren onder de norm (Tweede Kamer der Staten-Generaal, 2012).

In 2007 is NF gemeten in meer dan 100 rivieren in 27 Europese landen. NF werd in 29% van de monsters aangetroffen waarvan 10% boven de Europese jaargemiddelde norm van 0,3 µg/l (Loos *et al.*, 2009). In een recente publicatie zijn meetgegevens van de Elbe en Schelde vanaf 2004 gebruikt voor het identificeren van mogelijke probleemstoffen. In 95% van de monsters was de gemeten concentratie hoger dan 0,14 µg/l, dit betrof 15% van de meetlocaties (Von der Ohe *et al.*, 2011).

Blootstelling en effecten bij de mens

NF blijkt alomtegenwoordig in voedingsmiddelen in concentraties van 0,1 tot 19,4 µg/kg, met een geschatte inname van 7,5 µg/dag voor een volwassene (ref. in Soares *et al.* 2008). NF komt vooral in voedsel terecht door het gebruik van schoonmaakmiddelen in de voedselverwerkingsindustrie, het gebruik van pesticiden en verpakkingsmaterialen. Bij proefpersonen bleek circa 10% van het NF weer uitgescheiden te worden, de rest wordt blijkbaar opgenomen in het spijsverteringsstelsel (ref. in Soares *et al.* 2008).

Van effecten op de gezondheid is (nog) niet veel bekend. Mogelijk dragen NF bij aan de afname van de mannelijke vruchtbaarheid, die een dalende trend vertoont als gevolg van hormoonverstorende stoffen zoals pesticiden, oplosmiddelen etc. (refs. in Soares *et al.*, 2008).

In een recent onderzoek in Spanje is aangetoond dat nonylfenol (en aanverwant 4-octylfenol) opslaat in menselijk vetweefsel (Lopez-Espinosa *et al.*, 2009).

Menselijke trofoblasten (cellen die de foetus omringen tijdens de vroege zwangerschap) lijken in *in vitro* experimenten heel gevoelig voor de oestrogene effecten van NF (Bechi 2006).

Maatregelen

Verwijderen van NF uit afvalwater kan door toevoegen van actieve koolfilters, UV behandeling, ozonisatie, maar dit is erg duur en het lost het probleem van de ophoping in zuiveringsslib niet op. Behandeling van NF vervuild zuiveringsslib zou mogelijk kunnen door composteren met voldoende zuurstof, maar weglekken of verdamping van NF is een risico. Bovendien kost het veel energie.

Vervangende stoffen

NFE worden nu in o.a. Europa vervangen door andere surfactanten, vooral alcohol-ethoxylaten. Deze zijn minder effectief dan NFE, maar worden gezien als minder schadelijk voor het milieu. Er is echter nog weinig onderzoek gedaan naar de afbraak van deze alcoholethoxylaten en hun afbraakstoffen (refs. in Soares *et al.*, 2008).

Resume en conclusies

Uit het bovenstaande komt naar voren dat NFE en vooral NF gevaarlijke stoffen zijn, die ophopen in het milieu en in het dierlijke/menselijke lichaam. Hoewel het gebruik in Europa grotendeels verboden is komen de stoffen toch nog via import van kleding hier terecht.

Worden de normen overschreden?

In de eerdere studies waar metingen aan oppervlaktewateren zijn gedaan, worden geen jaargemiddelde concentraties gerapporteerd. Het is dus niet bekend of de concentraties langere tijd boven de norm zijn geweest. Gezien de hoeveelheid monsters waarin de stof wordt aangetroffen is dat niet uit te sluiten en is dus niet uit te sluiten dat het een bedreiging is voor sommige ecosystemen in Europese wateren (Tweede Kamer der Staten Generaal, 2012).

Is er gevaar? Moet er ingegrepen worden?

Het gevaar is niet heel direct aanwezig, maar wel sluipend. NF wordt opgenomen in vissen en andere aquatische organismen en ook in de mens. Hormoonverstoring vormt een bedreiging. Ingrijpen (vanuit Europa) lijkt noodzakelijk.

Dat dan zou dat moeten gebeuren via REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals). REACH is een systeem voor registratie, evaluatie en toelating van chemische stoffen die in de Europese Unie geproduceerd of geïmporteerd worden. De regelgeving is vanaf 1 juni 2007 van kracht geworden. Binnen de REACH-wetgeving is het mogelijk om beperkingen te stellen aan bijvoorbeeld de import van producten met NFE.

Op dit moment is er nog geen wetsvoorstel voor een Europees verbod op de import van producten die NFE bevatten. Zweden heeft aangekondigd voor dit onderwerp een dossier te willen maken dat naar verwachting in 2012 zal worden ingediend. Waarschijnlijk zal dit niet eerder dan eind 2013 leiden tot een voorstel tot wetgeving. Gezien het belang van een goede waterkwaliteit wordt dit nauwlettend gevolgd door het Ministerie van

Infrastructuur en Milieu, maar men wacht de Europese besluitvorming af (Tweede Kamer 2012).

Referenties

- Bechi, N., F. Ietta, R. Romagnoli, S. Focardi, I. Corsi, C. Buffi & L. Paulesu. 2006. Estrogen-like response to p-nonylphenol in human first trimester placenta and BeWo choriocarcinoma cells. *Toxicology Science* 93(1): 6.
- Cox, C. 1996. "Inert" Ingredient Factsheet Nonyl phenol and related chemicals. *Journal of Pesticide reform/spring 1996*. Vol 16 (1) (corrected 4/2003). <http://www.pesticide.org/get-the-facts/pesticide-factsheets/factsheets/nonyl>.
- European Chemicals Bureau (ECB), 2002. European Union Risk Assessment Report 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol . CAS Nos: 84852-15-3 and 25154-52-3 EINECS Nos: 284-325-5 and 246-672-0. http://www.bfr.bund.de/cm/343/4_nonylphenol_und_nonylphenol.pdf
- European Commission – Joint Research Centre / Institute for Health and Consumer Protection Europees Parlement. 2003. Richtlijn 2003/53/EG van 18 juni 2003. Zesentwintigste wijziging van Richtlijn 76/769/EEG van de Raad betreffende beperkingen op het in de handel brengen en het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten (nonylphenol, nonylphenolethoxylaate en cement) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:178:0024:0027:nl:PDF>
- Europees Parlement. 2008. Richtlijn 2008/105/EG van 16 december 2008, inzake milieukwaliteitsnormen op het gebied van het waterbeleid tot wijziging en vervolgens intrekking van de Richtlijnen 82/176/EEG, 83/513/EEG, 84/156/EEG, 84/491/EEG en 86/280/EEG van de Raad, en tot wijziging van Richtlijn 2000/60/EG. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:NL:PDF>
- Fairchild, W.L., E.O. Swansburg, J.T. Arsenault & S.B. Brown. 1999. Does an association between pesticide use and subsequent declines in catch of Atlantic salmon (*Salmo salar*) represent a case of endocrine disruption? *Environmental Health Perspectives* 107 (5): 349-357. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1566411/pdf/envhper00510-0059.pdf>
- Giger, W., P. H. Brunner & C. Schaffner, 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science*, 225(4662), 1984: 623-625.
- Greenpeace. 2011. Dirty Laundry 2: Hung out to dry. Unravelling the toxic trail from pipes to products. <http://www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/toxics/Water%202011/dirty-laundry-report-2.pdf>
- Greenpeace. 2012. Dirty laundry: Reloaded. <http://www.greenpeace.nl/Global/nederland/2012/publicaties/Dirty%20Laundry%20Reloaded%20-%20Full%20Version.pdf>
- Jobling S. & Sumpter J.P. 1993. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquatic Toxicology* 27: 361-372.
- Loos, R., B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini & G. Bidoglio. 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* 157: 561-568.
- Lopez-Espinosa, M.J., Freire, C., Arrebola, J.P., Navea, N., Taoufik, J., Fernandez, M.F., Ballesteros, O., Prada, R. & Olea, N. 2009. Nonylphenol and octylphenol in adipose tissue of women in Southern Spain. *Chemosphere* 76(6): 847-852.
- Naylor, C.G. 1995. Environmental fate and safety of nonylphenol ethoxylates. *Text Chem. Color* 27: 29-33.
- Petrovic, M., Solé, M., López De Alda, M. J. & Barceló, D., 2002. Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 2146-2156.
- Soares, A., B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell & J.N. Lester. 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International* 34(7): 1033-1049.
- Tweede Kamer der Staten Generaal. 2012. <http://www.rijksoverheid.nl/onderwerpen/waterkwaliteit/documenten-en-publicaties/kamerstukken/2012/05/14/antwoorden-kamervragen-lid-van-veldhoven-d66-over-het-artikel-gif-in-kleding-is-verboden-maar-komt-toch-in-grondwater-terecht.html>
- Van Vlaardingen, P.L.A., R. Posthumus & T.P. Traas. 2003. Environmental Risk Limits for Alkylphenols and Alkylphenol ethoxylates. RIVM report 601501019/2003.
- Von der Ohe, P.C., V. Dulio, J. Slobodnik, E. De Deckere, R. Kühne, R.-U. Ebert, A. Ginebreda, W. De Cooman, G. Schüürmann & W. Brack. 2011. A new risk assessment approach for the

prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. Science of the Total Environment 409: 2064-2077.

Websites

Wikipedia <http://en.wikipedia.org/wiki/Nonylphenol>, <http://en.wikipedia.org/wiki/Nonoxynols>
<http://www.ewg.org/sites/humantoxome/chemicals/chemical.php?chemid=100371>

juni 2012

Willie van Emmerik (Sportvisserij Nederland)



Bron: Greenpeace