

Persoonlijke verzorgingsproducten in het aquatisch milieu

Sieto Bosgra

P-UB-2002-08

Wetenschapswinkel Biologie
IRAS

Persoonlijke verzorgingsproducten in het aquatisch milieu

Een verkenning van het milieurisico van componenten in shampoo en tandpasta in het huishoudelijk afvalwater

Sieto Bosgra

*Wetenschapswinkel Biologie, Universiteit Utrecht
Institute for Risk Assessment Sciences (IRAS), Universiteit Utrecht*

December 2002

P-UB-2002-08

Colofon

- Rapportnummer:* P-UB-2002-08
ISBN: 90-5209-130-7
Prijs: 8,30 euro
Verschenen: December 2002
Druk: Eerste
Titel: **Persoonlijke verzorgingsproducten in het aquatisch milieu**
Een verkenning van het milieurisico van shampoo en tandpasta in het
huishoudelijk afvalwater
- Auteur:* S. Bosgra
Uitgever: Wetenschapswinkel Biologie
Begeleider: Dr. J. Tolls, Institute for Risk Assessment Sciences (IRAS), Universiteit Utrecht
Projectcoördinator: Ir. M. Vaal, Wetenschapswinkel Biologie, Universiteit Utrecht
Opdrachtgever: Milieu Centraal, Utrecht
Illustratie omslag: M. Lürsen
Repro: Repro FSB, Universiteit Utrecht

Inhoudsopgave

	Voorwoord	5
	Samenvatting	7
1	Inleiding	9
2	Methoden	11
2.1	<i>verzameling data</i>	11
2.2	<i>wetgeving</i>	11
2.3	<i>methode risicoanalyse</i>	12
2.4	<i>schattingen en berekeningen</i>	12
2.5	<i>risicoanalyse</i>	15
3	Resultaten	16
4	Surfactanten	20
4.1	<i>inleiding</i>	20
4.2	<i>anionische surfactanten</i>	20
4.3	<i>kationische surfactanten</i>	23
4.4	<i>amfotherische surfactanten</i>	24
4.5	<i>nonionische surfactanten</i>	25

5	Conserveermiddelen	28
5.1	<i>inleiding</i>	28
5.2	<i>alkylparabens</i>	28
5.3	<i>isothiazolinon</i>	29
5.4	<i>bronopol</i>	29
5.5	<i>methyldibromogluaronitriël</i>	30
5.6	<i>DMDM Hydantoïne</i>	30
6	Overige componenten	31
6.1	<i>ethyleendiaminetetra-acetylzuur</i>	31
6.2	<i>zinkpyrithion</i>	32
7	Risicoanalyse	33
7.1	<i>surfactanten</i>	33
7.2	<i>conserveermiddelen</i>	35
7.3	<i>overige componenten</i>	36
8	Discussie	37
8.1	<i>risicoanalyse</i>	37
8.2	<i>nauwkeurigheid</i>	37
8.3	<i>overige implicaties</i>	39
9	Conclusies	40
	Verklarende woordenlijst	43
	Referenties	45
	Bijlagen	51

Voorwoord

De afgelopen maanden heb ik bij de Wetenschapswinkel Biologie gewerkt aan een risicoanalyse voor persoonlijke verzorgingsproducten in het aquatisch milieu. Het werken aan deze opdracht van Milieu Centraal heeft mij inzicht gegeven in de waarde van mijn studie Milieubiologie voor het beantwoorden van vragen uit de maatschappij. Met name het formuleren van een methode voor ecologische risicobeoordeling op basis van de beschikbare data en het doel van de studie heb ik als zeer leerzaam ervaren.

Ik bedank Manon Vaal, Johannes Tolls en Inge Verhoef voor hun begeleiding en nuttige suggesties. Verder bedank ik het overige personeel van de Wetenschapswinkel Biologie en iedereen die verder aan dit rapport heeft bijgedragen.

Sieto Bosgra

Utrecht, december 2002

Samenvatting

Milieu Centraal is een consumentenorganisatie die de consument onder andere wil informeren over de milieubelasting van persoonlijke verzorgingsproducten en advies wil geven over de minst belastende producten. Hiervoor moet worden onderzocht welke componenten in persoonlijke verzorgingsproducten mogelijk schadelijk zijn voor het milieu. Een van de belangrijkste milieueffecten van het gebruik van persoonlijke verzorgingsproducten is waterverontreiniging. Producten als shampoo, zeep, badschuim en tandpasta komen na gebruik bijna geheel in het afvalwater terecht. Een deel wordt verwijderd in rioolwaterzuiveringsinstallaties, een ander deel eindigt in het oppervlaktewater. De Wetenschapswinkel Biologie van de Universiteit Utrecht heeft van Milieu Centraal de opdracht gekregen een verkenning uit te voeren van het risico van persoonlijke verzorgingsproducten in het aquatisch milieu. Badschuim lijkt qua samenstelling veel op shampoo, zeep bestaat voornamelijk uit goed afbreekbare componenten. Daarom beperkt dit onderzoek zich tot shampoo en tandpasta.

Van 26 willekeurige soorten shampoos en 14 soorten tandpasta's is een lijst van ingrediënten gemaakt. Voor die componenten zijn in de literatuur toxiciteits- en afbreekbaarheidsgegevens verzameld. Op basis van hun chemische kenmerken en functie zijn de componenten ingedeeld in groepen, zoals oplosmiddelen, surfactanten (oppervlakte-actieve stoffen), conserveermiddelen, parfum en kleurstoffen. Onder de surfactanten en conserveermiddelen bleken mogelijk slecht afbreekbare, toxische componenten te zitten. Voor die groepen, en voor twee specifiek werkende componenten, is een risicoanalyse uitgevoerd.

De risicoanalyse is gebaseerd op een risicogetal: een vergelijking tussen de voorspelde concentratie van een component in het afvalwater na rioolwaterzuivering en de voorspelde concentratie van een component waarbij geen effect optreedt bij waterorganismen. Voor berekening van beide concentraties is een worst-case-scenario gehanteerd. De verdunning van afvalwater met rivierwater is niet meegenomen. Voor schatting van de concentratie waarbij geen effect optreedt is de gevoeligste soort genomen.

Voor de meeste surfactanten is het risicogetal veel kleiner dan één, dat wil zeggen dat de concentratie in het milieu veel kleiner is dan de effectconcentratie. Alleen de kationische surfactanten ATMAC en DADMAC, die in respectievelijk vier en twee van de onderzochte shampoos voorkwamen, hadden een risicogetal dicht bij één. Dat impliceert dat een nadelig effect in het aquatisch milieu op basis van deze studie niet kan worden uitgesloten. Van de onderzochte conserveermiddelen hadden alleen alky-parabens een risicogetal veel kleiner dan één. Deze componenten hebben op basis van het geschatte verbruik van shampoo en tandpasta een laag milieurisico. Voor de overige conserveermiddelen lagen de

risicogetallen te dicht bij één om een schadelijk effect uit te sluiten. Deze werden echter in shampoos veel minder frequent aangetroffen dan parabens en niet in de onderzochte tandpasta's. De specifiek werkende componenten zinkpyrithion en EDTA bereiken naar verwachting geen toxische concentratie vanwege respectievelijk een snelle afbraak en een lage toxiciteit.

Van enkele surfactanten en conserveermiddelen waren te weinig data beschikbaar, of waren de data te onzeker om uitsluitel te geven over het milieurisico. Van het veel in shampoo voorkomende conserveermiddel DMDM hydantoïne bijvoorbeeld is te weinig bekend om het risico te beoordelen. Om van deze componenten het milieurisico te schatten moeten data worden gegenereerd waar die ontbreken en de effect- en milieuconcentraties nauwkeuriger worden geschat waar het risicogetal dicht bij één ligt.

Inleiding

In 1998 liet het Ministerie van VROM een aantal verkenningen uitvoeren om de milieubelasting van verschillende consumptiedomeinen in kaart te brengen. Met deze informatie moet een nieuwe aanpak worden ontwikkeld om ondanks toename van bevolking, huisvesting en welvaart een absolute daling van de miliedruk, zoals geformuleerd in het Nationaal Milieubeleidsplan (NMP-3), te bewerkstelligen. Voor het domein consumptie van persoonlijke verzorgingsproducten voerde TNO een verkenningsonderzoek uit waarvan in het jaar 2000 het eindrapport “Duurzaam consumeren: verkenning persoonlijke verzorging” verscheen [Edelenbosch *et al.*, 2000].

Als een van de belangrijkste milieueffecten wordt in dat rapport de waterverontreiniging genoemd. De gebruiksfase van persoonlijke verzorgingsproducten draagt in relatief belangrijke mate bij aan de Nederlandse milieubelasting. Persoonlijke verzorgingsproducten als shampoo, tandpasta, zeep en badschuim komen na gebruik vrijwel geheel in het afvalwater terecht. Een groot deel van de stoffen zal in rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI) worden afgebroken, maar een deel eindigt in het milieu [Edelenbosch *et al.*, 2000; Schröder, 1993].

In het rapport van TNO wordt in het Actieplan van Poelgeest een aantal actiepunten voor de realisatie van duurzame consumptie van persoonlijke verzorgingsproducten genoemd. Een belangrijk actiepunt is het informeren van de consument. Door het mijden van producten die schadelijke componenten bevatten kan de consument de producent dwingen die producten uit de handel te nemen. Meer algemeen kan het milieubewustzijn druk uitoefenen op de producenten om de producten zo milieuvriendelijk mogelijk te maken. Op die manier worden schadelijke componenten langzaam vervangen door mildere alternatieven.

Milieu Centraal, een landelijke organisatie die consumenten praktische milieu-informatie biedt, wil informatie gaan verstrekken over de milieubelasting van persoonlijke verzorgingsproducten en advies geven over de minst belastende producten. Deze informatie wordt niet verstrekt op het niveau van producten of merken, maar op het niveau van ingrediënten. Daarvoor moet worden onderzocht welke componenten in persoonlijke verzorgingsproducten, die via het huishoudelijk afvalwater worden afgevoerd, mogelijk schadelijk zijn voor het aquatisch milieu en hoe groot het risico is. De Wetenschapswinkel Biologie is de opdracht gegeven hiertoe een verkenning uit te voeren.

In deze studie is een verkenning gedaan naar de milieurisico's van componenten in shampoos en tandpasta's. Het doel daarvan is informatie te verschaffen over de componenten in persoonlijke verzorgingsproducten, op basis waarvan door Milieu Centraal een milieutoxicologisch gefundeerd advies

aan de consument gegeven kan worden. Aan deze productgroepen wordt het meeste geld uitgegeven. Ze hebben, met zeep en badschuim, vanwege hun algemene en frequente gebruik het hoogste verbruiksvolume [NCV, 2001; Edelenbosch *et al.*, 2000]. Zeep bestaat voornamelijk uit vetzuurzepen, die goed afbreekbaar zijn. De toxiciteit van vetzuurzepen varieert sterk met de lengte van de koolstofketen, de hardheid van het water en de soort die wordt blootgesteld. De meest gebruikte vetzuurzepen zijn niet erg toxisch [Steber en Berger, 1995; Schöberl *et al.*, 1988]. Badschuim lijkt qua samenstelling erg op shampoo. Het verbruik ervan zal enkele malen lager zijn dan shampoo. Daarom worden zeep en badschuim voorlopig buiten beschouwing gelaten.

De studie geeft de globale receptuur van shampoo en tandpasta. Daarna wordt van de diverse componenten een overzicht gegeven van algemene, toxiciteits- en afbreekbaarheidgegevens in de literatuur. Op basis van die gegevens wordt voor deze componenten een risicobeoordeling uitgevoerd. Hierbij wordt de voorspelde concentratie in het milieu vergeleken met de effect concentratie. Daarmee kunnen de componenten worden gerangschikt op milieurisico en wordt geschat hoe groot het risico is dat de componenten een toxische concentratie in het aquatisch milieu bereiken.

Methoden

2.1 verzameling data

Omdat op basis van deze studie de consument geïnformeerd moet worden, is die informatie gebruikt die ook de consument ter beschikking staat, namelijk de etiketten van de producten. Er is een selectie gemaakt van 26 willekeurige, algemeen verkrijgbare shampoos en douchegels en 15 dito tandpasta's (zie bijlage 1). Van de ingrediënten in deze producten zijn twee lijsten gemaakt. Deze ingrediënten zijn op grond van functie en chemische verwantschap ingedeeld in een aantal groepen [EC, 1996a]. Voor die groepen zijn algemene, afbreekbaarheids- en toxiciteitgegevens verzameld uit de wetenschappelijke literatuur. Daarvoor is gebruik gemaakt van de catalogi van Nederlandse bibliotheken en diverse databases, waaronder Aquire [Aquire, 2002] en Ecotoxicity Pesticide Database [Office of Pesticides Program, 1995] van de U.S. Environmental Protection Agency en IUCLID van het European Chemicals Bureau [IUCLID, 2000].

2.2 wetgeving

Het gebruiken van de informatie op de etiketten heeft voor de studie een aantal consequenties. Daarom wordt hier kort een overzicht gegeven van de wetgeving aangaande etikettering. Het produceren en op de markt brengen van cosmetica is met betrekking tot bijvoorbeeld veiligheid, ingrediënten en etikettering aan wetgeving gebonden. Binnen de Europese Gemeenschap gelden daarvoor de Cosmetica Richtlijn [EC, 1976] en de aanpassingen daarop. In Nederland is die richtlijn in de wet geïmplementeerd met het Warenwetbesluit cosmetische producten [Ministerie van VWS, 1995].

De ingrediënten van het product staan altijd op de verpakking vermeld. Om verwarring te voorkomen wordt internationaal gebruik gemaakt van dezelfde namen voor het aanduiden van de ingrediënten. Die namen zijn door de Europese Commissie gepubliceerd in een lijst, de International Nomenclature of Cosmetic Ingredients (INCI) [EC, 1996b].

De volumes van ingrediënten hoeven niet te worden vermeld. Wel is de lijst van ingrediënten gerangschikt op het gehalte in het product. Het begint met de stof met het hoogste gehalte en gaat verder met stoffen met een steeds lager gehalte. Stoffen die voor minder dan 1% voorkomen volgen hierop in willekeurige volgorde. Daarna volgen de kleurstoffen, die aangeduid worden met kleuren-indexnummers

(bijvoorbeeld CL42090). De producent is niet verplicht de identiteit van geur- en kleurstoffen op het etiket prijs te geven. Deze stoffen worden aangeduid met respectievelijk *parfum* en *aroma*.

Voor deze studie betekent dit onder andere dat de concentraties van componenten in shampoo en tandpasta geschat moeten worden. Daarnaast worden stoffen die niet op de etiketten voorkomen buiten deze studie gelaten, ongeacht het mogelijke milieurisico ervan.

2.3 methode risicoanalyse

De milieueffecten van componenten in de gebruiksfase worden geschat door middel van een risicoanalyse. De eerste stap in een risicoanalyse is het schatten van de concentratie van de componenten in verschillende milieurelevante compartimenten, zoals het RWZI effluent en oppervlaktewater (predicted environmental concentration, PEC). Dit gebeurt ofwel door metingen ofwel door modellering. Vervolgens worden deze gemeten of geschatte concentraties vergeleken met de concentraties waarbij deze componenten schadelijk zijn voor de organismen in die compartimenten. Als de voorspelde milieuconcentratie kleiner is dan de concentratie waarbij geen schadelijke effecten optreden (predicted no effect concentration, PNEC), is er sprake van een veiligheidsmarge. Bij normstelling of milieubeleidsdoelen wordt al naar gelang de onzekerheid van de schatting een grotere veiligheidsmarge toegepast, bijvoorbeeld een factor 10, 100 of 1000.

2.4 schattingen en berekeningen

In deze studie is het, samenhangend met de gekozen methode en de beschikbaarheid van data in de literatuur, nodig in vier stappen in de risicoanalyse schattingen te maken. De verbruikscijfers van shampoo en tandpasta, de concentraties van diverse componenten in deze producten en het gedrag van die componenten in rioolwaterzuiveringinstallaties (RWZI) zijn nodig om de milieuconcentraties te berekenen. Daarnaast moet de aquatische toxiciteit worden geschat.

2.4.1 Nederlandse verbruikscijfers

Ten eerste is het verbruik van tandpasta en shampoo in Nederland geschat. De Nederlandse omzet van shampoo en tandpasta wordt door de Nederlandse Cosmetics Vereniging (NCV) alleen geregistreerd in euro's per jaar. Er zijn geen gegevens beschikbaar om het verbruik om te rekenen naar tonnen per jaar [NCV, 2001].

Een Deens onderzoek door Madsen [2001] noemt wel het verbruik van persoonlijke verzorgingsproducten in Denemarken, $14,2 \times 10^3$ ton per jaar, en in Europa, $1,9 \times 10^6$ ton per jaar. Met inwoneraantallen van respectievelijk $5,25 \times 10^6$ en 437×10^6 [CBS, 2002] wordt het verbruik per inwoner geschat tussen 2,67 en 4,35 kg per inwoner per jaar. Omdat er geen aanwijzingen zijn dat de Nederlandse consumptie dicht bij een van de twee schattingen ligt, wordt het gemiddelde van het Deense en Europese verbruik genomen: 3,5 kg per inwoner per jaar. Met $15,6 \times 10^6$ inwoners komt dat neer op $54,8 \times 10^3$ ton persoonlijke verzorgingsproducten in Nederland per jaar.

De verdeling van deze producten over tandpasta, shampoo en overige persoonlijke verzorgingsproducten wordt arbitrair geschat op respectievelijk 0,3; 2,7 en 0,5 kg per inwoner per jaar. Per dag is dat 0,8 g tandpasta en 7,4 g shampoo.

2.4.2 aandeel componenten

Vervolgens is van elke component het aandeel in tandpasta en shampoo berekend. Voor een nauwkeurige berekening van het aandeel van elke component zijn twee stukken informatie nodig: in welk deel van de producten komt die component voor en wat is het gemiddelde percentage van de component in die producten? Omdat de ingrediënten op de etiketten wel in volgorde van gehalte voorkomen maar daarop geen hoeveelheden worden vermeld, is het niet mogelijk een gemiddeld percentage te bepalen. Dit moet dus op een andere manier worden berekend.

Voor componenten als conserveermiddelen gelden werkzame concentraties waarin deze doorgaans in producten voorkomen. Aangenomen wordt dat dat gemiddeld ook voor de onderzochte producten het geval is. Als deze concentratie vermenigvuldigd wordt met het percentage van de onderzochte producten dat die component bevat, geeft dat een schatting van het aandeel van die component in de totale hoeveelheid shampoo of tandpasta.

Voor surfactanten bestaan geen standaardvolumes. Elke producent gebruikt in bijna elk product een andere combinatie van surfactanten. Naar schatting bestaat shampoo voor 10% uit surfactanten, tandpasta voor 2%. Vermenigvuldigd met het verbruik van shampoo en tandpasta geeft dat de totale hoeveelheid surfactanten die verbruikt wordt. Het aandeel van elke soort surfactant hierin wordt geschat uit de in deze studie opgestelde lijsten van ingrediënten. Aangenomen is dat de diverse soorten surfactanten niet verschillen in de volumes waarin ze gemiddeld in de onderzochte producten voorkomen. Uit de etiketten *c.q.* de lijsten van ingrediënten blijkt dat ze wel verschillen in het aantal producten waarin ze voorkomen. Het verbruik van een bepaalde surfactant is als volgt geschat:

$$S = (\text{Surf}/\text{Surf}_{\text{tot}})_{\text{shamp}} \times 0,1 \times V_{\text{shamp}} + (\text{Surf}/\text{Surf}_{\text{tot}})_{\text{tandp}} \times 0,02 \times V_{\text{tandp}}$$

S	Verbruik component (kg/j)
Surf	Het aantal keren dat de component in de lijst voorkomt
Surf _{tot}	Het totale aantal surfactanten in de lijst
V _{shamp}	Het verbruik van shampoo (kg/j)
V _{tandp}	Het verbruik van tandpasta (kg/j)

2.4.3 berekening influentconcentraties

De concentratie van een component in het RWZI influent kan worden berekend met de volgende formule [Feijtel *et al.*, 1999]:

$$C_{\text{infl}} = S \times 10^6 / W \times \text{Cap} \times 365$$

C _{infl}	Concentratie in het influent (mg/L)
S	Verbruik component (kg/j)
W	Afvalwater (L/inw/d)
Cap	Inwoners

2.4.4 effluentconcentraties, PEC

Als PEC wordt de concentratie in het RWZI effluent genomen. Vermenging van het effluent met rivierwater wordt buiten beschouwing gelaten. De concentratie in het effluent wordt gegeven door:

$$C_{\text{effl}} = (1-D) \times C_{\text{infl}}$$

C_{effl}	Concentratie in het effluent (mg/L)
D	Fractie van component die in RWZI wordt afgebroken
C_{infl}	Concentratie in het influent (mg/L)

Voor deze berekening is dus naast de influentconcentratie de afbreekbaarheid van componenten nodig. Die afbreekbaarheid kan op verschillende manieren worden bestudeerd. De meest nauwkeurige methode is het monitoren van in- en effluentconcentraties in RWZI. Daarmee kan direct de efficiëntie worden berekend waarmee componenten door RWZI uit het afvalwater worden verwijderd. Ook kan een RWZI simulatiemodel worden gebruikt. Naast deze methoden zijn er verschillende gestandaardiseerde biodegradatietests, e.g. Sturm test, Closed bottle test en OECD screening test, die een indicatie kunnen geven van de afbreekbaarheid. In deze tests wordt de afbraak geschat door meting van bijvoorbeeld de theoretische CO₂-productie (ThCO₂), de hoeveelheid verbruikte zuurstof (theoretical oxygen demand, ThOD) of het opgeloste organisch koolstof (dissolved organic carbon, DOC). Deze parameters, uitgedrukt in percentages, geven aan welk deel van de component na een bepaalde tijd is afgebroken.

De afbreekbaarheid is niet voor alle componenten even uitvoerig bestudeerd. Voor enkele surfactanten zijn naast de gestandaardiseerde biodegradatietests ook verwijderingspercentages berekend in een RWZI monitoring studie. Voor die componenten worden de resultaten van monitoring gebruikt om de RWZI effluentconcentraties te schatten. Daarnaast is voor die componenten de relatie berekend tussen de afbreekbaarheid in biodegradatietests en de werkelijke verwijdering in RWZI.

Voor andere surfactanten zijn alleen resultaten van een reeks biodegradatie-essays gepubliceerd. Om tot een nauwkeuriger schatting van de verwijdering te komen worden deze resultaten vergeleken met die van de uitvoerig bestudeerde componenten. Dat wordt gedaan met behulp van lineaire regressie in de berekende relatie. In bijlage 2 worden de resultaten van deze berekeningen weergegeven. De schatting van de verwijderingspercentages zijn gebaseerd op de laagste 95% betrouwbaarheidsintervallen. Dat geeft voor de PEC een worst case scenario. Zo kunnen voor componenten waarvoor de PEC veel lager is dan de PNEC schadelijke effecten worden uitgesloten.

Van componenten als conserveermiddelen is het gedrag in RWZI niet te vergelijken met de gemonitorde surfactanten. Om de schatting van de milieuconcentratie van deze componenten conservatief te houden is het gemiddelde genomen van de gepubliceerde resultaten van biodegradatietests.

2.4.5 schatting aquatische toxiciteit

In deze studie zijn als maat voor de aquatische toxiciteit van de diverse componenten of componentgroepen de EC₅₀ waarden – de concentratie waarbij een nadelig effect gemeten wordt voor 50% van de testorganismen – voor verscheidene aquatische soorten verzameld. Meestal worden voor een aquatische risicoanalyse een algensoort, een ongewerveld waterorganisme en een vissoort genomen. Het soort effect dat gemeten is hangt onder andere af van het testorganisme, e.g. de remming van groei, beweging of voortplanting of de dood (waarbij de effectconcentratie dan de lethale concentratie LC₅₀ wordt genoemd). Omdat ook de blootstellingsduur van de experimenten in de gevonden publicaties zeer verschillend was, en niet voor alle componenten dezelfde testresultaten beschikbaar waren, is gebruik gemaakt van zowel acute als chronische studies naar diverse effecten.

Niet alle soorten zijn even gevoelig voor de contaminanten. Omdat de risicoanalyse gebaseerd is op een worst case scenario, is hiervoor per component het gemiddelde van de gevonden EC₅₀-waarden voor de

meest gevoelige diergroep aangehouden. De effectconcentraties zijn geëxtrapoleerd naar een voorspelde concentratie waarbij geen effect optreedt, PNEC. Hiervoor is de standaard factor 0,01 gebruikt.

2.5 risicoanalyse

Tot slot wordt het risico van een component uitgedrukt in een risicogetal, gegeven door PEC/PNEC. Dat risicogetal vergelijkt de geschatte concentratie in het milieu met de geschatte concentratie waarbij net geen schadelijke effecten optreden. Is het getal groter dan 1, dus de PEC groter dan de PNEC, dan valt een nadelig effect in het milieu te verwachten. De PEC zijn in deze studie de concentraties die tot stand komen door consumptie van shampoo en tandpasta. Op basis van het risicogetal kunnen de componenten op hun risico voor het aquatisch milieu worden gerangschikt.

Resultaten

De lijst van ingrediënten, verzameld van de selectie van shampoos en tandpasta's (zie bijlage 1), is eerst gesorteerd op de functies zoals die zijn gegeven door de EC [1996b]. Daaruit is een globale receptuur van shampoos en tandpasta's opgemaakt, die is weergegeven in tabel 3.1. De potentiële toxiciteit van de functionele groepen is eerst globaal onderzocht. Daarbij werd duidelijk dat enkele van deze functionele groepen buiten beschouwing konden worden gelaten.

Tabel 3.1
Globale receptuur shampoos en tandpasta's.

Shampoo	Tandpasta
Water	Water
Surfactanten	Overige oplosmiddelen
Conserveermiddel	Gom, silicaten
Overige oplosmiddelen	Calciumcarbonaat
Specifiek werkende componenten	Surfactanten
Plantaardige bestanddelen	Fluoride en andere tandverzorgingsstoffen
Parfum	Xylitol, zoetstoffen, aroma
Kleurstoffen	Kleurstoffen

Oplosmiddelen zijn stoffen die de structuur bepalen van de producten en veelal onschadelijke stoffen als water, plantaardige oliën, alcoholen en polyethyleenglycol (PEG). Ook andere stoffen die de structuur van tandpasta bepalen zijn onschadelijk of zeer goed afbreekbaar, *e.g.* gom, silicaten, calciumcarbonaat. Parfum en aroma worden op het etiket niet gespecificeerd. Kleurstoffen hebben over het algemeen een lage toxiciteit [EC, 2000]. Veel van deze stoffen zijn toegelaten voor menselijke consumptie. Dit is een indicatie van een lage algemene toxiciteit.

Twee groepen die mogelijk schadelijke stoffen bevatten zijn surfactanten en conserveermiddelen. Aan surfactanten wordt in het toxicologisch onderzoek veel aandacht besteed, mede vanwege het grote volume waarmee deze stoffen worden verbruikt. De mogelijke toxische werking van conserveermiddelen is

inherent aan hun functie, het doden van micro-organismen. Voor deze groepen wordt in de hoofdstukken 4 en 5 een overzicht gegeven van algemene en ecotoxicologische gegevens uit de literatuur.

Voor de meeste surfactanten zijn diverse publicaties beschikbaar waarin de resultaten van biodegradatietests en toxiciteitstests worden vermeld. Enkele echter, waaronder de kationische surfactanten, zijn minder uitvoerig bestudeerd. Publicaties van no observed effect concentraties (NOEC) zijn schaars. Daarom worden deze niet meegenomen en worden alle PNEC geëxtrapoleerd uit diverse effectconcentraties. Voor conserveermiddelen zijn minder data beschikbaar dan voor surfactanten.

Op basis van de ecotoxicologische gegevens is een risicoanalyse uitgevoerd. In tabel 3.2 en 3.3 wordt samengevat welke data voor deze risicoanalyse zijn gebruikt. Twee overige componenten met specifieke werking, EDTA en zinkpyrithion, worden in hoofdstuk 6 behandeld. De milieurisico's van deze twee componenten zijn recentelijk in de literatuur bediscussieerd.

Tabel 3.2

Afbreekbaarheidsdata van surfactanten (hoofdstuk 4) en conserveermiddelen (hoofdstuk 5) die voor risicoanalyse zijn gebruikt.

Component		Degradatie		
Naam	C-keten	Testmethode	Verwijdering	Referentie
Surfactanten				
AS	C ₁₈	RWZI monitoring	99,2%	Van de Plassche <i>et al.</i> 1999
AES	C ₁₂₋₁₅	RWZI monitoring	99,6%	Van de Plassche <i>et al.</i> 1999
LAS	C ₁₀₋₁₈	RWZI monitoring	99,1%	Van de Plassche <i>et al.</i> 1999
AOS		Schatting op basis van bijlage 2	98,4%	
SSc	(C ₆₋₈) ₂	Schatting op basis van bijlage 2	96,6%	
ATMAC	C ₁₈	Schatting op basis van bijlage 2	97,7%	
DADMAC	(C ₁₈) ₂	Schatting op basis van bijlage 2	96,6%	
Betaïnes		Schatting op basis van bijlage 2	99,4%	
AADA	Coco-	Schatting op basis van bijlage 2	97,5%	
AE/AA		RWZI monitoring	99,8%	Van de Plassche <i>et al.</i> 1999
Blokcopol.		Schatting op basis van bijlage 2	97,2%	
APG/VZG	C ₈₋₁₆	Schatting op basis van bijlage 2	99,0%	
VZA	C ₁₈	Schatting op basis van bijlage 2	98,6%	
Conserveermiddelen				
Paraben		Manometric respirometry (ThOD)	91% ²	Madsen 2001
MI/CMI		CO ₂ evolution 29 dagen (ThCO ₂)	52,3% ²	Bashir 1998a+b ¹
BNPD		Radioactieve CO ₂ productie	80%	Knoll MicroCheck 1996 ¹
MDBG		OECD screening (DOC)	60%	CTFA 1997

¹ Uit: Madsen, 2001

² Gemiddelden van in hoofdstuk 5 genoemde afbreekbaarheidsdata.

Tabel 3.3

Aquatische toxiciteit van surfactanten (hoofdstuk 4) en conserveermiddelen (hoofdstuk 5) die gebruikt zijn voor risicoanalyse.

Component		Toxiciteit				
Naam	C-keten	Soort ¹	Testmethode ²	EC/LC ₅₀ (mg/L)	Referentie	
Surfactanten						
AS	C ₁₂	<i>S. capricornutum</i>	EC ₅₀ (g)	4	Painter 1992	
		<i>P. paradoxa</i>		1,3	Roberts <i>et al.</i> 1982	
		<i>S. costatum</i>		2,3		
		<i>P. minimum</i>		1,3		
AES	C _{13,67}	<i>D. magna</i>	96u LC ₅₀	1,17	Maki 1979	
			21d LC ₅₀	0,74		
			21d EC ₅₀ (r)	0,37		
LAS	C ₁₈	<i>D. magna</i>	48u LC ₅₀	0,12	Maki en Bishop 1979	
				0,11		
				0,68		
	C ₁₆			2,6		
			96u LC ₅₀	2,19	Maki 1979	
			21d LC ₅₀	1,17		
	C ₁₄			21d EC ₅₀ (r)	1,11	
		C ₁₃		48u LC ₅₀	5,9	Maki en Bishop 1979
					21,2	
	C _{11,8}			96u LC ₅₀	3,94	Maki 1979
			21d LC ₅₀	1,67		
			21d EC ₅₀ (r)	1,5		
AOS	C ₁₀		48u LC ₅₀	29,5	Maki en Bishop 1979	
		C ₁₄₋₁₆ / C ₁₆₋₁₈	<i>R. heteromorpha</i>	96u LC ₅₀	3,3 / 0,5	Reiff <i>et al.</i> 1979
<i>S. trutta</i>			3,8 / 0,5			
<i>I. idus</i>			3,4 / 0,9			
<i>P. promelas</i>	24u LC ₅₀		5,3 / 1,4	Painter 1992		
<i>S. gairdneri</i>			5,1 / 0,8			
SSc	C ₈	<i>D. magna</i>		33	Schöberl <i>et al.</i> 1988	
ATMAC	C ₁₂	<i>S. capricornutum</i>	96u EC ₅₀	0,19	Lewis en Hamm 1986	
		<i>M. aeruginosa</i>		0,12		
		<i>N. pelliculosa</i>		0,2		
DADMAC	C ₍₁₆₋₁₈₎ 2	<i>S. capricornutum</i>	96u EC ₅₀	0,06	Lewis en Hamm 1986	
		<i>M. aeruginosa</i>		0,05		
		<i>N. pelliculosa</i>		0,07	Lewis en Wee 1983	
Betaïnes		<i>S. subspicatus</i>	72u EC ₅₀	1,84	IUCLID 2000	
			96u EC ₅₀ (g)	0,55		

Tabel 3.3
(vervolg)

Component		Toxiciteit				
Naam	C-keten	Soort ¹	Testmethode ²	EC/LC ₅₀ (mg/L)	Referentie	
AE/AA	C ₁₂₋₁₄ EO ₄	<i>S. capricornutum</i>	48u EC ₅₀	3	Yamane <i>et al.</i> 1984	
	C ₁₂₋₁₄ EO ₉			6		
	C ₁₂₋₁₄ EO ₁₃			10		
	C ₁₂₋₁₄ EO ₉	<i>N. fonticula</i>		7,5		
		<i>M. aeruginosa</i>	72u EC ₅₀	30		
	C ₁₂₋₁₄ EO ₇	<i>S. subspicatus</i>		0,5		Kaluza en Taeger 1996
	C ₁₃ EO ₇₋₈			0,5		
	C ₁₃₋₁₅ EO ₇₋₈			0,5		
	C ₁₅ EO ₇₋₈			0,05		
	C ₁₄₋₁₅ EO ₆		<i>S. subspicatus</i>	96u EC ₅₀		0,09
		<i>M. aeruginosa</i>		0,6		
		<i>N. pelliculosa</i>		0,28		
Blokcopol.		Vissen	LC ₅₀	100	Schöberl <i>et al.</i> 1988	
APG/VZG	C ₈ vertakt APG	<i>S. capricornutum</i>	72u EC ₅₀	1,54	Madsen <i>et al.</i> 1996	
	C ₁₂₋₁₄ APG			11		
	C ₈₋₁₀ APG	<i>S. subspicatus</i>		21	Steber <i>et al.</i> 1995	
	C ₁₂₋₁₄ APG			6		
VZA	Cocoamide MEA	<i>S. subspicatus</i>	96u EC ₅₀	1,1	IUCLID 2000	
	Cocoamide DEA			2,3		
	Cocoamide MEA	<i>S. subspicatus</i>	72u EC ₅₀ (b)	16,6	Plum Hudsikkerhed 2000a ³	
			72u EC ₅₀ (g)	36,4		
		<i>P. subcapitata</i>	72u EC ₅₀ (b)	17,8	Plum Hudsikkerhed 2000b ³	
			72u EC ₅₀ (g)	26,2		
Conserveermiddelen						
Paraben	Methyl-	<i>D. magna</i>	48u LC ₅₀	11,2	Madsen 2001	
	Ethyl-			35		
	Propyl-			15,4		
MI/CMI		<i>S. capricornutum</i>		0,003	Frohm 1996 ³	
		<i>C. virginica</i>	48u LC ₅₀	0,028		
		Mossel		0,014		
BNPD		<i>S. capricornutum</i>	72u EC ₅₀	0,37	Knoll MicroCheck 1996 ³	
		<i>S. subspicatus</i>		1		
MDBG		Algen	72u EC ₅₀	0,15	CTFA 1997	

u = uur, d = dagen

¹ Zie hoofdstukken 4 en 5.

² EC₅₀ kunnen op basis van remming in groei (g), reproductie (r) of biomassa (b) zijn gemeten. Overige effectconcentraties zijn niet gespecificeerd.

³ Uit: Madsen, 2001.

Surfactanten

4.1 Inleiding

Shampoos en tandpasta's bevatten surfactanten om vuil van het haar, de huid of het gebit te verwijderen. Surfactanten bestaan uit een hydrofiel en een hydrofoob deel en kunnen de oppervlakte-eigenschappen van water beïnvloeden. In waterige oplossingen hebben surfactanten de neiging zich op te hopen aan het grensvlak vloeistof/lucht en vloeistof/vaste stof, waarbij de oppervlaktespanning van de oplossing daalt.

De fysisch-chemische eigenschappen bepalen hun talloze toepassingen. Door de verlaagde oppervlaktespanning wordt de vloeistof beter over een oppervlak verspreid, wat de reiniging bevordert. Ook het emulsificerende effect is belangrijk voor het reinigingsproces. Dankzij de hydrofobe en hydrofiële delen kunnen surfactanten binden aan zowel polair als apolair materiaal. Tijdens het wassen wordt apolair materiaal in emulsie gehouden en met spoelen verwijderd. Door variatie in de hydrofiële en hydrofobe delen kunnen enkele eigenschappen van surfactanten worden aangepast aan hun functie, bijvoorbeeld verspreiding, emulsificerend effect, schuimend effect of schuimremming [Painter, 1992; EC, 1996b; Madsen, 2001].

Surfactanten kunnen worden ingedeeld op basis van hun ionogene eigenschap in water:

- Anionische surfactanten hebben een negatieve lading
- Kationische surfactanten hebben een positieve lading
- Amfotherische surfactanten hebben afhankelijk van de pH een positieve of negatieve lading
- Nonionische surfactanten hebben geen lading

4.2 anionische surfactanten

4.2.1 alkylsulfaten

Alkylsulfaten (AS) worden onder andere gebruikt in zeep, badschuim, shampoo en tandpasta. De meest gebruikte AS zijn lineaire primaire AS, maar ook vertakte en secundaire AS komen voor [Painter, 1992]. In de onderzochte shampoo was 10% van de surfactanten AS. In de onderzochte tandpasta's kwam

geen AS voor. De hydrofobe alkylketen bevat meestal 12 tot 18 koolstofatomen. De meest voorkomende AS zijn natriumzouten, maar combinaties met andere kationen komen ook voor.

concentraties in het milieu

De concentratie van AS in het effluent van Nederlandse RWZI is gemeten in een onderzoek van de Nederlandse Vereniging voor Zeepfabrikanten (NVZ) en het RIVM. Concentraties van C₁₂₋₁₅ AS lagen tussen 0,0012 en 0,012 mg/L met een gemiddelde van 0.0057 mg/L [Matthijs *et al.* 1999].

afbreekbaarheid

Steber en Berger [1995] onderzochten het lot van AS in RWZI in een model met radioactief gelabeld C₁₈ AS. Van het radioactieve materiaal werd 10% teruggevonden in het effluent, waarvan 0,3% intacte AS. Van de Plassche *et al.* [1999] vonden een verwijdering van 99,2% bij metingen in RWZI.

aquatische toxiciteit

De laagste EC₅₀ waarden van C₁₂ AS voor de algen *Crassostrea virginica*, *Pseudoisochrysis paradoxa*, *Skeletonema costatum* en *Prorocentrum minimum* liggen tussen de 1 en 4 mg/L [Roberts *et al.*, 1982]. Acute toxiciteitstesten op daphnia en enkele vissoorten laten zien dat de toxiciteit van AS toeneemt met toenemende lengte van de alkylketen. De LC₅₀ voor de watervlo *Daphnia magna* varieert van 8200 mg/L voor C₄ AS tot 42 mg/L voor C₁₃ AS in een 24 uren experiment van Lundahl en Cabridenc [1978]. Een test met de karper *Cyprinus carpio* gaf een LC₅₀ variërend van 13 mg/L voor C₁₀ AS tot 0,69 mg/L voor C₁₆ AS. Voor de Japanse rijstvis *Oryzias latipes* lagen diezelfde waarden tussen de 51 en 0,50 mg/L [Kikuchi *et al.*, 1976].

4.2.2 alkylethersulfaten

Alkylethersulfaten (AES) komen in toenemende mate, vaak in combinatie met andere anionische en nonionische surfactanten, voor in badschuim en shampoo. Van alle surfactanten in de onderzochte shampoos was 20% AES, van de surfactanten in tandpasta 38% AES.

concentraties in het milieu

De monitoring van 7 Nederlandse RWZI gaf concentraties van AES in het effluent tussen 0,003 en 0,012 mg/L, met een gemiddelde van 0,0065 mg/L [Matthijs *et al.*, 1999].

afbreekbaarheid

In een risicobeoordeling van Van de Plassche *et al.* [1999] werd een verwijdering in de RWZI berekend van 99,6%.

aquatische toxiciteit

Bij verschillende algensoorten werden EC₅₀ voor AES gemeten tussen de 4 en 65 mg/L [Painter, 1992; Nyberg, 1988; Fendinger *et al.*, 1994]. Kutt en Martin [1974] vonden zeer lage waarden bij de dinoflagellaat *Gymnodium breve*. De auteurs zagen al remming in de groei bij 0.0025 mg/L. Experimenten met LAS tonen aan dat deze soort zeer gevoelig is voor surfactanten [Hitchcock en Martin, 1977]. Daarom zijn deze data ongeschikt voor het vergelijken van aquatische toxiciteit van verschillende surfactanten.

In een toxiciteitstest van AES voor *Daphnia magna* lagen de LC₅₀ tussen 0,37 en 1,17 mg/L [Maki, 1979]. De toxiciteit van AES voor vissen neemt toe met toenemende lengte van de alkylketen tot en met 16 C-atomen. Bij nog langere alkylketens is de toxiciteit een stuk kleiner. LC₅₀'s voor de elrits *Pimephales*

promelas van AES met diverse alkylketenlengtes en ethoxygroepen liggen tussen 0,39 en 450 mg/L [Painter, 1992]. Een NOEC van 0,1 mg/L voor diezelfde soort werd genoemd in een chronic lifecycle experiment van 1 jaar [Maki, 1979].

4.2.3 lineaire alkylbenzeensulfonaten

Lineaire alkylbenzeensulfonaten (LAS) bestaan uit een benzeenring met daaraan een alkylketen en een sulfonaatgroep in de parapositie. Soms wordt in plaats van benzeen toluen, xyleen of naftaleen gebruikt. De meeste commerciële producten bevatten een mix van LAS met ketenlengtes van 10 tot 13 koolstofatomen. LAS worden veel gebruikt in wasmiddelen en schoonmaakmiddelen. In shampoos komen ze niet veel voor, het uit de ingrediëntenlijst berekende percentage was 2%. De onderzochte tandpasta's bevatten geen LAS.

concentraties in het milieu

De effluentmonitoring van Matthijs *et al.* [1999] leverden LAS concentraties tussen 0,019 en 0,071 mg/L met een gemiddelde van 0,039 mg/L.

afbreekbaarheid

Matthijs *et al.* [1999] berekenden een verwijdering in de RWZI van 99,1%. Het verwijderen van LAS uit het afvalwater gebeurt gedeeltelijk door sorptie aan het slib. Painter [1992] meldde een sorptie van 3 tot 15% bij een totale verwijdering van 95 tot 99%.

aquatische toxiciteit

De aquatische toxiciteit van LAS is zeer uitgebreid onderzocht. De effectconcentraties in deze experimenten lopen zeer sterk uiteen door het testen van verschillende LAS isomeren en homologen, verschillende testsoorten en omstandigheden. Over het algemeen zijn LAS homologen met grotere alkylketens meer toxisch dan die met kortere ketens.

De variatie in toxiciteit is het grootst bij algen. De EC₅₀ van LAS voor zoetwateralgen ligt tussen de 1 en 100 mg/L [Painter, 1992]. Een zeer lage EC₁₀₀ van 0,025 mg/L was vastgesteld voor *Gymnodium breve* (zie *Aquatische toxiciteit AES*) [Hitchcock en Martin, 1977].

Een onderzoek van Kimerle en Swischer [1977] illustreerde dat de LC₅₀ voor *Daphnia magna* afliep van 53,1 mg/L voor C₁₀ LAS tot 1,2 mg/L voor C₁₄ LAS. LAS met alkylketens groter dan C₁₄ veroorzaakten LC₅₀ kleiner dan 1 mg/L [Maki en Bishop, 1979]. Gemiddeld was de LC₅₀ voor *D. magna* 5,8 mg/L.

De toxiciteit van LAS voor vissen neemt met ongeveer een factor 10 toe bij een toename van twee C-atomen in de alkylketen. Dat is geïllustreerd door Macek en Slight [1977] en door Kimerle en Swischer [1977]. Over het algemeen lagen deze waarden hoger dan die voor *Daphnia*.

4.2.4 α -olefinesulfonaten

α -Olefinesulfonaten (AOS) worden gebruikt in waspoeders, afwasmiddelen, shampoos. Ze komen voornamelijk voor in de Verenigde Staten en Japan [Steber en Berger, 1995]. AOS bestaan uit een mix van alkeensulfonaten (ongeveer 60%) en hydroxyalkaansulfonaten (ongeveer 40%). De meest voorkomende AOS hebben 14 tot 18 C-atomen. In de onderzochte shampoos was 1% van de surfactanten AOS. In tandpasta's was dat 13%. Er zijn geen data gevonden over het voorkomen van AOS in het milieu.

afbreekbaarheid

AOS is zeer snel aëroob afbreekbaar met 95 tot 100% verwijdering in 2 tot 8 dagen in rivierwater en geïnoculeerde media. In een geactiveerd slib simulatietest werd AOS verwijderd voor 100% MBAS (methylene blue active substances) en 86% DOC (dissolved organic carbon) [Painter, 1992]. Schöberl *et al.* [1988] publiceerden 85% DOC verwijdering in de modified OECD screening test, 85% ThOD in de closed bottle test en 65-80% ThCO₂ in de Sturm test.

aquatische toxiciteit

De EC₅₀ voor algen ligt tussen de 10 en 100 mg/L voor C₁₄₋₁₈ AOS [Schöberl *et al.*, 1988]. EC₅₀'s voor *Daphnia magna* zijn gemeten tussen 5 en 50 mg/L voor C₁₄₋₁₈ AOS door Schöberl *et al.* [1988]. Bij diverse vissoorten is aangetoond dat C₁₄₋₁₆ AOS minder toxisch is dan C₁₆₋₁₈ AOS. De LC₅₀ lag voor diverse vissoorten respectievelijk tussen 3,3 en 5,3 mg/L en tussen 0,5 en 0,9 mg/L [Reiff *et al.*, 1979; Painter, 1992].

4.2.5 sulfosuccinaten

Sulfosuccinaten (SSc) komen voor in persoonlijke verzorgingsproducten. Ze worden ook gebruikt als emulsificeerder in de textiel, plastics, fotografie en leer industrieën [Steber en Berger, 1995]. Van de surfactanten in de onderzochte shampoos was 2% SSc, het kwam niet voor in de tandpasta's. De vertakte of lineaire alkylketens van SSc hebben meestal minder dan 9 C-atomen. Er zijn geen data gevonden van SSc in het milieu.

afbreekbaarheid

Over de biodegradatie van monoalkyl SSc zijn geen data gevonden. De in de onderzochte shampoos voorkomende SSc betroffen dialkyl SSc. In een gemodificeerde semi-continue activated sludge test vond Hales [1993] een ultieme biodegradatie van 85 tot 94% gebaseerd op meting van C₆₋₈ dialkyl SSc.

aquatische toxiciteit

Ook over de toxiciteit van SSc zijn weinig data beschikbaar. Schöberl *et al.* [1988] maten EC₅₀-waarden van 33 mg/L voor *Daphnia magna* and 39 mg/L voor vissen met C₈ dialkyl SSc.

4.3 kationische surfactanten

Kationische surfactanten zijn oppervlakteactieve stoffen met op zijn minst een hydrofobe alkylgroep en een hydrofiele groep met een positieve lading. Door die positieve lading hechten kationische surfactanten sterk aan negatief geladen oppervlakten van slib, bodem en sediment.

4.3.1 alkyltrimethylammoniumchlorides

Alkyltrimethylammoniumchlorides (ATMAC) komen voornamelijk voor in haarverzorgingsproducten. De alkylgroep is meestal lineair met 12 tot 18 C-atomen. Het aandeel van ATMAC in shampoos wordt geschat op 4% van de surfactanten. In de tandpasta's kwamen geen ammoniumchloriden voor.

afbreekbaarheid

Er zijn geen data gevonden over de afbraak van ATMAC in de RWZI of een model daarvan. Het is moeilijk de afbraakefficiëntie te bepalen, omdat ATMAC sterk aan oppervlakten hecht en in lage concentraties al toxisch is voor de bacteriepopulaties die verantwoordelijk zijn voor biodegradatie [Madsen, 2001]. Diverse biodegradatietests wijzen uit dat voornamelijk de ATMAC met langere alkylketens (16 tot 18 C-atomen) slecht afbreken. De aanwezigheid van anionische surfactanten als LAS kan de toxiciteit voor bacteriën verlagen en daarmee de afbreekbaarheid van die componenten sterk vergroten. Games *et al.* [1982] zagen een afbraak van 81% van een equimolaire mix van ATMAC en LAS op basis van CO₂-productie, terwijl ATMAC alleen de productie van CO₂ remde. Gezien de samenstelling van het huishoudelijk afvalwater moet met deze factor rekening worden gehouden bij het schatten van de verwijdering.

aquatische toxiciteit

Lewis en Hamm [1986] testten de reactie van diverse algensoorten op ATMAC. De EC₅₀ lag tussen de 0,03 en 0,09 mg/L voor C₁₆ ATMAC en tussen 0,12 en 0,20 mg/L voor C₁₂ ATMAC. Daarmee bevinden algen zich onder de meest gevoelige organismen voor deze surfactant. Voor ongewervelde waterorganismen en vissen werden hogere waarden gevonden tussen 0,1 en 8,6 mg/L [Lewis en Suprenant, 1983].

4.3.2 dialkyldimethylammoniumchlorides

Dialkyldimethylammoniumchlorides (DADMAC) worden gebruikt als antistatische componenten in haarconditioners en kleurspoelingen. De beide alkylgroepen bestaan meestal uit 12 tot 16 C-atomen. Het aandeel van DADMAC in shampoos wordt geschat op 2% van de surfactanten.

afbreekbaarheid

DADMAC is slechter afbreekbaar dan zijn monoalkylvariant. Sullivan [1983] deed een onderzoek vergelijkbaar met Games *et al.* [1982] en berekende een afbraak op basis van CO₂ productie van tussen de 22 en 53%, waarvoor ATMAC 67 tot 88% werd gemeten.

aquatische toxiciteit

De toxiciteit van DADMAC voor algen was vergelijkbaar met die van ATMAC, Lewis en Hamm [1986] vonden een EC₅₀ tussen 0,05 en 0,07 mg/L voor diverse algensoorten. De LC₅₀ van DADMAC voor diverse ongewervelden en vissen werd onderzocht door Lewis en Wee [1983]. De waarden voor ongewervelden lagen tussen 0,16 en 0,22 mg/L, voor vissen tussen 0,62 en 1,23 mg/L.

4.4 amfotherische surfactanten

Amfotherische surfactanten zijn oppervlakreactieve componenten met zowel zure als basische eigenschappen. Onder amfotherische surfactanten vallen twee grote groepen, betaïnes en imidazoline derivaten. Betaïnes hebben geen echte anionische eigenschappen in basische oplossingen, maar zijn aanwezig als zogenaamde zwitterionen. Imidazoline derivaten zijn echte amfotherische surfactanten en vormen dus kationen in zure oplossingen, anionen in basische oplossingen en zwitterionen in neutrale oplossingen. Amfotherische surfactanten worden gebruikt in diverse persoonlijke verzorgingsproducten en reinigingsmiddelen. De totale emissie is relatief klein, maar het gebruik van deze componenten zal stijgen

door de vraag naar mildere surfactanten. De meest gebruikte amfoterische surfactanten zijn alkylamidobetaïnes en alkylbetaïnes. In het gebruik van alkylamfoacetaten in persoonlijke verzorgingsproducten wordt de komende jaren een stijging verwacht [Madsen, 2001].

4.4.1 betaïnes

In persoonlijke verzorgingsproducten komen alkylamidobetaïnes het meest voor, met name cocoamidopropylbetaïne. Van de surfactanten in de onderzochte shampoos was 14% betaïne. De helft van de in de tandpasta's aanwezige surfactanten bestond uit betaïnes.

afbreekbaarheid

Betaïnes zijn goed afbreekbaar. In de diverse biodegradatietests werden betaïnes met verschillende alkylketens gemetaboliseerd met een efficiëntie van 98 tot 100% [Domsch, 1995]. In de database van het European Chemicals Bureau [IUCLID, 2000] zijn voor cocoamidopropylbetaïne een afbraak van 100% DOC in een modified OECD screening test en 84% ThOD in een closed bottle test gerapporteerd.

aquatische toxiciteit

In de IUCLID database zijn EC₅₀ waarden van cocoamidopropylbetaïne opgenomen voor de algensoort *Scenedesmus subspicatus*, voor *Daphnia magna* en de zebrabarbeel *Brachydanio rerio*; respectievelijk 0,55 tot 1,84 mg/L; 6,5 tot 21,7 mg/L en 2,0 mg/L.

4.4.2 alkylamfodiacetaat

Alkylamfodiacetaat (AADA) behoort tot de imidazoline derivaten. Het wordt onder andere gebruikt in shampoos en douchegel. Het aandeel van AADA in shampoo wordt geschat op 1% van de surfactanten op basis van de ingrediëntenlijst van de onderzochte producten. Er werd geen AADA gevonden in tandpasta's.

afbreekbaarheid

Een modified OECD screening test en een closed bottle test toonden aan dat AADA biologisch afbreekbaar is volgens de maatstaven van de OECD [Domsch, 1995].

aquatische toxiciteit

Er zijn geen data gevonden over de toxiciteit van deze surfactant.

4.5 nonionische surfactanten

4.5.1 alcoholethoxylaten en alcoholalkoxylaten

Alcoholethoxylaten (AE) bestaan uit een hydrofobe alkylketen (alkylalcohol) gekoppeld aan een aantal ethoxylaats, of ethyleenoxide, eenheden via een etherbinding. Alcoholalkoxylaten (AA) bezitten meestal ethoxylaats en propoxylaats in hun hydrofiele gedeelte, butoxylaats komt minder voor. Deze surfactanten kennen een zeer breed gebruik in consumenten- en industriële producten. In de gekozen shampoos werd 18% van de surfactanten vertegenwoordigd door AE en AA. Geen van de tandpasta's bevatte deze surfactanten.

concentraties in het milieu

De concentraties van AE werden door Matthijs *et al.* [1999] gemonitord in het effluent van zes Nederlandse RWZI. Zij lagen tussen 0,0022 en 0,013 mg/L met een gemiddelde van 0,0062 mg/L.

afbreekbaarheid

De afbreekbaarheid van AE is niet zo zeer afhankelijk van het aantal ethoxylaateenheden of de lengte van de alkylketen als wel van de structuur van de alkylketen. Lineaire AE breken goed af onder aërobe condities.

Twee studies beschrijven de afbraak van AE in RWZI. Holt *et al.* [1992] maten C_{14-15} EO_7 concentraties tussen 0,19 en 0,47 mg/L in het influent en tussen 0,006-0,012 mg/L in het effluent. Dat betekent een verwijdering van 97 tot 98% tijdens rioolwaterzuivering. Van de Plassche *et al.* [1999] berekenden een verwijdering van 99,8%.

aquatische toxiciteit

De aquatische toxiciteit van AE is zeer goed bestudeerd. Algen zijn de aquatische organismen die het meest gevoelig lijken voor AE. Zowel voor lineair als vertakte AE ligt de EC_{50} tussen 0,05 mg/L [Kaluza en Taeger, 1996] en 50 mg/L [Yamane *et al.*, 1984]. Naast verschillen in de ketenlengtes van testcomponenten kunnen het gebruik van verschillende algensoorten en testomstandigheden oorzaak zijn van die variatie. De laagst gepubliceerde LC_{50} waarden van AE voor *D. magna* lagen rond de 0,5 mg/L [Kaluza en Taeger, 1996; Wong *et al.*, 1997], voor diverse vissensoorten tussen 0,6 en 1 mg/L [Reiff *et al.*, 1979; Lewis en Perry, 1981].

De toxiciteit van AA voor algen is lager dan die van AE. Typerende EC_{50} waarden liggen tussen 1 en 100 mg/L, waarbij langere en meer lineaire AA de meest toxische componenten zijn [Bertleff *et al.*, 1997].

4.5.2 blokcopolymeren

Blokcopolymeren zijn zwak schuimende componenten waarvan het hydrofobe deel bestaat uit een aantal propyleenoxides (PO) en het hydrofiele deel uit de beter oplosbare ethyleenoxides (EO). Ze worden steeds vaker vervangen door AA, die beter voldoen aan de eisen voor biodegradatie. In de onderzochte shampoos kwamen blokcopolymeren nog wel veel voor, het aandeel wordt geschat op 9%.

afbreekbaarheid

Blokcopolymeren zijn slecht afbreekbaar. Afhankelijk van de verhouding PO/EO varieert de aërobe afbreekbaarheid van 5 tot 58%, de hogere percentages voor de polymeren met een hoog EO gehalte.

aquatische toxiciteit

Blokcopolymeren vormen een van de minst toxische soorten nonionische surfactanten met EC/LC_{50} waarden voor aquatische ongewervelden en vissen van boven de 100 mg/L. Ondanks de slechte afbreekbaarheid wordt niet verwacht dat deze componenten schadelijke effecten in het aquatische milieu hebben in concentraties beneden 100 mg/L.

4.5.3 **alkylpolyglycosiden en vetzuurglycosamiden**

Alkylpolyglycosiden (APG) en vetzuurglycosamiden (VZG) worden voornamelijk gebruikt in diverse huishoudelijke producten. APG bestaat uit een alkylalcohol die met een glycosidebinding is verbonden aan de C₁ koolstof van een glucosemolecuul. De polymerisatiegraad is meestal ongeveer 1,4 mol glucose per mol alkylalcohol. De alkylketen heeft 8 tot 10 of 12 tot 14 koolstofatomen. Van de onderzochte shampoos bestond 7% van de surfactanten uit APG en VZG.

afbreekbaarheid

De afbreekbaarheid van C₁₂₋₁₄ APG in een OECD test, waar een verwijdering van DOC van 96 tot 100% werd gemeten [Schöberl, 1997]. Ook Steber *et al.* [1995] vonden voor C₁₂₋₁₄ APG een DOC verwijdering van 100% in een modified coupled units test. In deze test werd het effluent gecirculeerd om mogelijke persistente metabolieten te detecteren. Daaruit bleek dat APG volledig wordt gemineraliseerd. Stalmans *et al.* [1993] voerden een geactiveerd slib mineralisatie experiment uit met radioactief gelabeld VZG. Daarvan werd 89% teruggevonden als ¹⁴CO₂, met een halfwaardetijd van 1,26 dagen.

aquatische toxiciteit

De toxiciteit van APG en VZG voor diverse algen, watervlooiën en vissen is bestudeerd door Madsen *et al.* [1996], Steber *et al.* [1995] en Stalmans *et al.* [1993]. De EC₅₀ van APG en VZG voor algen varieert van 1,54 tot 38 mg/L, de hoogste waarden voor vertakte APG of APG met langere alkylketens. Voor *Daphnia magna* zijn LC₅₀ waarden gevonden tussen 7 en 20 mg/L voor lineaire APG, 557 mg/L voor vertakte APG en tussen 5 en 44 mg/L voor VZG. Voor vissen waren diezelfde LC₅₀ waarden respectievelijk tussen 2,5 en 101 mg/L, 558 mg/L en tussen 2,9 en 39 mg/L.

4.5.4 **vetzuuramides**

Verzuuramides (VZA) worden gebruikt in verschillende persoonlijke verzorgingsproducten. Het aandeel ervan in shampoos wordt geschat op 4% van de surfactanten. VZA bestaan uit een vetzuur van meestal 12 tot 18 C-atomen, verbonden aan een amidegroep met een C-N verbinding. De amidegroep kan monoethanolamide (MEA), diethanolamide (DEA), of monoisopropanolamide (MIPA) zijn.

afbreekbaarheid

In de IUCLID database wordt een biodegradatie van cocoamide MEA en cocoamide DEA in een closed bottle test genoemd van 82% en 71% ThOD [IUCLID, 2000]. In een coupled units test maten Schöberl *et al.* [1988] een verwijdering van C₁₈ amide DEA van 87% DOC.

aquatische toxiciteit

De EC₅₀ van cocoamide MEA op de algensoorten *Scenedesmus subspicatus* en *Pseudokirchneriella subcapitata* is door Plum Hudsikkerhed [2000a+b: uit Madsen, 2001] gemeten en lag tussen 16,6 en 36,4 mg/L. De LC₅₀ van cocoamide MEA voor *Daphnia magna* tussen 24,8 en 37,5 mg/L en *Brachydanio rerio* tussen 28,5 en 31 mg/L worden vermeld in de IUCLID database. Voor cocoamide DEA liggen die LC₅₀ tussen 2,4 en 5,4 mg/L voor *Daphnia magna* en tussen 3,6 en 4,0 mg/L voor de zebraarbeel *Brachydanio rerio*.

Conserveermiddelen

5.1 inleiding

Conserveermiddelen zijn componenten die gebruikt worden om de groei van bacteriën tegen te gaan. Hiermee kunnen de houdbaarheid en chemische stabiliteit van producten worden vergroot. Zeer uiteenlopende componenten kunnen als conserveermiddel worden gebruikt.

5.2 alkylparabens

Alkylparabens zijn esters van hydroxybenzoaat met als ester een methyl-, ethyl-, propyl- of butylgroep. Omdat de esters verschillen in hun antimicrobiële werking, wordt een optimaal effect bereikt met een combinatie van verschillende parabens. In shampoos wordt de voorkeur gegeven aan methylparaben, vaak in combinatie met ethyl- of propylparaben. Parabens zijn stabiel in zure oplossingen, bij een hoge pH worden ze gehydrolyseerd tot carboxylzuur. De gebruikte concentratie ligt beneden de 0,2%. Van de shampoos bevatte 29% parabens, in 20% van de tandpasta's zat methylparaben.

afbreekbaarheid

Madsen [2001] bestudeerde de aerobe biodegradatie van methyl-, ethyl- en propylparaben. Hij vond verwijdering van 92% ThOD voor methylparaben, 89% ThOD voor ethylparaben en 92% ThOD voor propylparaben.

aquatische toxiciteit

Een toxiciteitsstudie van Madsen [2001] wijst uit dat parabens niet erg toxisch zijn voor aquatische organismen. EC_{50} waarden voor de alg *Pseudokirchneriella subcapitata* waren 91 mg/L voor methylparaben, 18 mg/L voor ethylparaben en 15 mg/L voor propylparaben. Voor *D. magna* waren die waarden 11,2 mg/L, 20 tot 50 mg/L en 15,4 mg/L.

verwante componenten

In plaats van of in combinatie met parabens worden soms phenoxyethanol en benzylalcohol gebruikt. De afbreekbaarheid van deze stoffen is vergelijkbaar met parabens, maar de aquatische toxiciteit is een stuk lager. De LC_{50} van phenoxyethanol voor een aantal vissen was groter dan 200 mg/L, die van

benzylalcohol voor *D. magna* 55 mg/L en voor de winde *Idus melanotus* 646 mg/L [Madsen, 2001]. Gezien de lage toxiciteit en de concentratie waarbij deze stoffen in de producten voorkomen worden ze niet verwacht toxische concentraties te bereiken in het aquatisch milieu.

5.3 isothiazolinon

Isothiazolinon komt voor als conserveermiddel in persoonlijke verzorgingsproducten en huishoudelijke detergenten. Het meest gebruikt worden 2-methyl-4-isothiazolin-3-on (MI) en 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMI). Een mix van die twee componenten staat bekend onder de commerciële naam Kathon. Kathon CG (cosmetic grade) bevat 0,35% MI en 1,15% CMI. Ongeveer 8% van de shampoos bevat isothiazolinon.

afbreekbaarheid

De biodegradatie van MI en CMI is bestudeerd in een riviersediment-water systeem met ¹⁴C gelabelde componenten. Na 24 uur incubatie was 12,6% van de MI en 30% van de CMI nog aanwezig [Reynolds, 1994a+b: uit Madsen, 2001]. Voor de uiteindelijke afbraak van MI zijn waarden tussen 47.6 en 55.8% gemeten in een CO₂-evolutietest. Voor CMI lagen die waarden tussen 38,8 en 62% [Bashir 1998a+b]

aquatische toxiciteit

Algen behoren tot de meest gevoelige soorten voor MI en CMI. Frohm [1996: uit Madsen, 2001] mat voor een mix van MI/CMI (1:3) een EC₅₀ van 0,003 mg/L. De LC₅₀ waarde voor *D. magna* was 0,16 mg/L, voor de oester *Crassostrea virginica* en voor mossels tussen 0,014 en 0,028 mg/L. Voor vissen zijn effectconcentraties van ongeveer 0,30 mg/L gemeten.

5.4 bronopol

2-Bromo-2-nitropropane-1,3-diol (BNPD), commercieel bekend als bronopol, is een frequent in cosmetica gebruikt conserveermiddel. In 17% van de onderzochte shampoos kwam BNPD voor. De gebruikte concentratie is 0,1% of minder [EC, 2000]. Het heeft een zeer brede antimicrobiële werking. In basische oplossingen dissocieert BNPD, waarbij formaldehyde, bromide en nitriet vrijkomen. De antimicrobiële werking is echter gebaseerd op de intrinsieke eigenschappen van BNPD en niet op de vorming van formaldehyde [Ford en Beck, 1986].

afbreekbaarheid

BNPD is volgens de criteria van de OECD niet voldoende biologisch afbreekbaar [Knoll MicroCheck, 1996: uit Madsen, 2001]. In concentraties gebruikt bij standaard tests is BNPD toxisch voor micro-organismen. Binnen 3 dagen was alle BNPD omgezet in metabolieten. Na 17 dagen werd een CO₂-productie van 40% gemeten, na 21 dagen was 80% van de koolstof aanwezig als CO₂ of biomassa.

aquatische toxiciteit

De EC₅₀ van BNPD voor de algen *Selenastrum capricornutum* en *Scenedesmus subspicatus* ligt tussen 0,37 en 1,0 mg/L. Voor *D. magna* werd een LC₅₀ van 1,4 mg/L gemeten [Knoll MicroCheck, 1996: uit Madsen, 2001]. Voor diverse vissen lag de LC₅₀ tussen de 20 en 59 mg/L [Office of Pesticides Program, 1995].

5.5 methyldibromogluaronitriël

Methyldibromogluaronitriël (MDBG) wordt gebruikt in diverse haarverzorgingsproducten en verzorgingscrèmes. Ongeveer 4% van de shampoos bevat MDBG in concentraties van ten hoogste 0,1% [EC, 2000].

De efficiëntie van biodegradatie van MDBG is groter dan 60% in een standaard OECD screening test. De aquatische toxiciteit is bepaald voor algen, daphnia en vissen met effect concentraties van respectievelijk 0,15 mg/L; 2,2 mg/L en 1,75 tot 8,3 mg/L [CTFA, 1997].

5.6 DMDM hydantoïne

DMDM hydantoïne, met de chemische benaming 1,3-bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dion, is een conserveermiddel dat in 33% van de onderzochte shampoos voorkwam. Over de afbreekbaarheid van deze component zijn in de literatuur geen data gevonden. De Ecotoxicity Pesticides Database [Office of Pesticides Program, 1995] geeft een EC₅₀ voor daphnia van 0,037 mg/L.

Overige componenten

Van de overige componenten die in shampoos en tandpasta's zijn aangetroffen worden hieronder twee stoffen behandeld die mogelijk effect hebben op het aquatisch milieu door persistentie of hoge toxiciteit.

6.1 ethyleendiaminetetra-acetylzuur

Ethyleendiaminetetra-acetylzuur (EDTA) wordt in cosmetische producten gebruikt als stabilisator of om de werking van conserveermiddelen te versterken. Verder wordt het vooral aan waspoeders toegevoegd als kleurstabilisator.

EDTA is in staat om metalen te binden. De interactie met metalen is onder andere afhankelijk van pH, metaalconcentraties, eigenschappen van het sediment, organisch koolstof etc. Daarom is het niet mogelijk een concentratie te bepalen waarbij geen mobilisatie van metalen plaatsvindt. EDTA heeft de sterkste affiniteit met Ni. In lage EDTA concentraties is bijna alle EDTA gebonden aan Ni. Bij hogere concentraties worden ook andere complexen gevormd. EDTA komt in het milieu alleen in gebonden vorm voor. Concentraties van zware metalen van ongeveer 0,5 $\mu\text{mol/L}$ worden gemeten in Duitse rivieren. De hoeveelheid EDTA die die zware metalen kan complexeren is ongeveer 150 $\mu\text{g/L}$. In de meeste rivieren is de EDTA concentratie lager. EDTA is dus al gebonden als het in het milieu terechtkomt, en is niet vrij beschikbaar om metalen uit het sediment te remobiliseren [EC, 2000].

afbreekbaarheid

In een Sturm test werd een CO_2 productie van 10% en een verwijdering van DOC van 22% gemeten. Een Zahn-Wellens test gaf een verwijdering van DOC van 37% [Wolf en Gilbert, 1992].

bioaccumulatie

Door zijn sterke polariteit is het niet waarschijnlijk dat EDTA in organismen accumuleert. Bishop en Maki [1980] rapporteerden een bioconcentratiefactor (BCF) van 1 voor de regenboogforel (*Oncochymus mykiss*). Wel kan EDTA interfereren in de bioaccumulatie van zware metalen. In diverse studies werd aangetoond dat de bioaccumulatie en toxiciteit van zware metalen bij aquatische organismen afnemen in de aanwezigheid van EDTA [Pärt en Wikmark, 1984; Sorvari & Sillanpää, 1996].

aquatische toxiciteit

De toxiciteit van EDTA is afhankelijk van de hardheid en pH van het medium. Dat is aangetoond in een studie van Wolf en Gilbert [1992] met de maanvis *Lepomis macrochirus*. De LC₅₀ van EDTA steeg met de hardheid van 61,2 mg/L tot 807,3 mg/L. Bij een pH van 3,7 was de LC₅₀ 159 mg/L, 486 mg/L bij een pH van 8,9 en 2,34 mg/L bij een pH van 7,4.

6.2 zinkpyrithion

Zinkpyrithion (ZnPT), met de chemische benaming zink 2-mercaptopyridine N-oxide, is een antimicrobiële component die tegenwoordig als vervanger van tributyltin wordt gebruikt in anti-aanwasmiddelen voor de scheepvaart. In shampoos komt het voor als een antiroosbestanddeel.

afbreekbaarheid

Pyrithion wordt onder invloed van licht zeer snel afgebroken. Een halfwaardetijd van 0,5 uur is gemeten door Goka [1999]. Het wordt eerst omgezet in omadine disulfide, dat ook zeer instabiel is.

aquatische toxiciteit

Okamura *et al.* [2002] voerden een studie uit naar de toxiciteit van ZnPT voor de regenboogforel *O. mykiss*. Een LC₅₀ tussen 0,0084 mg/L (7 dagen) en 0,0046 mg/L (28 dagen) werd gemeten. Ook de metabooliet omadine disulfide is zeer toxisch.

Risicoanalyse

Met behulp van de data uit het vorige hoofdstuk is voor de geselecteerde componenten een risicoanalyse uitgevoerd. Zoals beschreven is het risico van een component in het aquatisch milieu beschreven door de voorspelde concentratie in dat milieu (PEC) gedeeld door de voorspelde concentratie waarbij geen effect optreedt (PNEC). De PEC is daarbij uiteraard de concentratie door consumptie van shampoo en tandpasta.

7.1 surfactanten

De berekening van de PEC van surfactanten is weergegeven in tabel 7.1. Het percentage surfactanten in shampoo en tandpasta is geschat op 10% en 2%. Het jaarlijkse verbruik van shampoo en tandpasta per capita is geschat op 2,7 kg en 0,3 kg. Dat geeft een jaarlijks verbruik van surfactanten van 546000 kg in shampoo en 93600 kg in tandpasta. Een schatting van het aandeel van elke component daarin staat in de tweede en derde kolom. De emissie van een component is de som voor shampoo en tandpasta van het verbruik van surfactanten keer het aandeel van die component daarin. De concentratie van de componenten in het RWZI influent in de vijfde kolom is gegeven door de volgende formule:

$$C_{\text{infl}} = S \times 10^6 / W \times \text{Cap} \times 365$$

C_{infl}	Concentratie in het influent (mg/L)
S	Emissie component (kg/jaar)
W	Afvalwater (L/inwoner/dag): is gesteld op 200 L/inwoner/dag [Van de Plassche <i>et al.</i> , 1999]
Cap	Aantal inwoners: $15,6 \times 10^6$ [CBS, 2002]

In de voorlaatste kolom wordt het gemeten of voorspelde verwijderingspercentage in de RWZI weergegeven. Voor een voorspelling van de verwijdering van surfactanten zijn de resultaten van een reeks gestandaardiseerde tests vergeleken met die van AS, AES, LAS en AE/AA. Bijlage 2 geeft die resultaten weer. Voor de overige componenten zijn de resultaten van biodegradatietests gemiddeld.

De concentratie in het RWZI effluent, en dus de PEC als volgt berekend:

$$(100 - \text{Verwijderingspercentage})/100 \times C_{\text{infl}}$$

Tabel 7.1

Berekening van de effluentconcentratie als PEC van surfactanten.

Surfactant	Shampoo %	Tandpasta %	Emissie (10 ⁴ kg/jaar)	C _{infl} (mg/L)	Verwijdering %	PEC (10 ⁻⁴ mg/L)
AS	10		5,46	0,048	99,8 ¹	0,96
AES	20	37,5	14,4	0,127	99,6 ¹	5,08
LAS	2		1,09	0,010	99,1 ¹	0,90
AOS	1	12,5	1,72	0,015	98,5 ²	2,30
Ssc	2		1,09	0,010	96,6 ²	3,42
ATMAC	4		2,18	0,019	97,7 ²	4,32
DADMAC	2		1,09	0,010	96,6 ²	3,42
Betaïnes	14	50	12,3	0,108	99,4 ²	6,24
AE/AA	18		9,83	0,086	99,8 ¹	1,72
Blokcopolymeren	9		4,92	0,043	97,2 ²	12,0
APG/VZG	7		3,82	0,034	99,0 ²	9,45
VZA	4		2,18	0,019	98,6 ²	1,92

¹ RWZI monitoring

² Schatting op basis van vergelijking tests met ¹, zie bijlage 2.

Tabel 7.2

Berekening van de PNEC van surfactanten.

Surfactant	Soort	EC/LC ₅₀ (mg/L)	PNEC (mg/L)
AS	Algen	2,2	0,022
AES	Watervlooien	0,76	0,0076
LAS	Watervlooien	5,5	0,055
AOS	Vissen	2,5	0,025
Ssc	Watervlooien	33	0,33
ATMAC	Algen	0,17	0,0017
DADMAC	Algen	0,06	0,0006
Betaïnes	Algen	1,2	0,012
AE/AA	Algen	4,9	0,049
Blokcopolymeren	Vissen	100	1
APG/VZG	Algen	9,9	0,099
VZA	Algen	17	0,17

De berekening van PNEC van surfactanten is weergegeven in tabel 7.2. Als effectconcentratie is een gemiddelde genomen van de in de literatuur gevonden EC/LC₅₀ waarden voor de gevoeligste groep. De PNEC is een honderdste van deze effectconcentratie. Als PEC wordt C_{effl} aangehouden, de vermenging na lozing wordt buiten beschouwing gelaten. Het risicogetal wordt berekend in tabel 7.3. Voor AADA is geen risicogetal berekend. Van de aquatische toxiciteit van AADA zijn geen data beschikbaar.

Tabel 7.3
Berekening van het risicogetal PEC/PNEC.

Surfactant	PEC (10 ⁻⁴ mg/L)	PNEC (mg/L)	PEC/PNEC
AS	0,96	0,022	0,0044
AES	5,08	0,0076	0,067
LAS	0,90	0,055	0,0016
AOS	2,30	0,025	0,0092
SSc	3,42	0,33	0,0010
ATMAC	4,32	0,0017	0,25
DADMAC	3,42	0,0006	0,57
Betaïnes	6,24	0,012	0,052
AE/AA	1,72	0,049	0,0035
Blokcopolymeren	12,0	1	0,0012
APG/VZG	9,45	0,099	0,0096
VZA	1,92	0,17	0,0011

7.2 conserveermiddelen

De emissie (kg/j) van conserveermiddelen wordt op een andere wijze berekend dan voor surfactanten, namelijk als volgt:

$$\text{Emissie} = \% \text{Shampoo} \times C_{\text{comp}} \times V_{\text{shampoo}} + \% \text{Tandpasta} \times C_{\text{comp}} \times V_{\text{tandpasta}}$$

waarbij %Shampoo en %Tandpasta de geschatte percentages zijn van de producten waarin een component voorkomt, C_{comp} de concentratie (%) waarin die component in producten wordt gebruikt en V_{shampoo} en V_{tandpasta} het totale verbruik van de producten (kg/j). De rest van de berekeningen verloopt gelijk aan die van surfactanten. Berekening van de PEC, PNEC en de ratio daarvan zijn weergegeven in tabel 7.4, 7.5 en 7.6. Niet alle tandpasta's bevatten conserveermiddelen. Dat hangt onder andere samen met de aanwezigheid van fluoride, dat een antimicrobiële werking heeft. Van DMDM hydantoïne zijn in de literatuur geen toxiciteits- en degradatiegegevens gevonden. Voor deze component is geen risicogetal berekend.

Tabel 7.4

Berekening van de PEC van conserveermiddelen.

Component	Shampoo %	Tandpasta %	C _{comp} %	Emissie (10 ³ kg/jaar)	C _{infl.} (mg/L)	Verwijde- ring (%)	PEC (10 ⁻³ mg/L)
Paraben	29	20	0,2 ¹	26,3	0,0231	91	2,08
MI/CMI	8		0,0015 ²	0,051	4,4 × 10 ⁻⁵	52,3	0,021
BNPD	17		0,1 ²	7,16	0,0063	80	1,26
MDBG	4		0,1 ²	1,68	0,0015	60	0,59

¹ Gebruikelijke concentratie² Hoogst toegestane concentratie**Tabel 7.5**

Berekening van de PNEC van conserveermiddelen.

Component	Soort	EC/LC ₅₀ (mg/L)	PNEC (mg/L)
Paraben	Daphnia	20,5	0,205
MI/CMI	Algen; mollusken	0,003; 0,021	0,00003; 0,00021
BNPD	Algen	0,69	0,0069
MDBG	Algen	0,15	0,0015

Tabel 7.6

Berekening van het risicogetal PEC/PNEC voor conserveermiddelen

Component	PEC (10 ⁻³ mg/L)	PNEC (mg/L)	PEC/PNEC
Paraben	2,08	0,205	0,010
MI/CMI	0,021	0,00003; 0,00021	0,7; 0,1
BNPD	1,26	0,0069	0,18
MDBG	0,59	0,0015	0,39

7.3 overige componenten

De gemeten concentraties van EDTA in rivieren is veel lager dan de LC₅₀. Ondanks zijn persistentie zal EDTA geen toxische concentraties bereiken [EC, 2000]. ZnPT is zeer toxisch [Okamura *et al.*, 2002], maar door de instabiliteit onder invloed van licht zal geen pyrithion in het milieu terechtkomen [Goka, 1999]. Zink behoort tot de zware metalen, maar is een van de minst toxische [Ford en Ryan, 1995].

Discussie

8.1 risicoanalyse

De verkennende risicoanalyse van componenten in shampoo en tandpasta is uitgevoerd op basis van het risicogetal PEC/PNEC. Dit getal vergelijkt de voorspelde concentratie in het milieu met de voorspelde concentratie waarbij geen effect optreedt. Voor de meeste bestudeerde surfactanten is de PEC/PNEC een aantal grootteorden kleiner dan 1, dus de geschatte milieuconcentratie ligt ver beneden de PNEC. Voor deze componenten wordt dus geen effect in het aquatisch milieu verwacht. Alleen de kationische surfactanten ATMAC en DADMAC hebben een risicogetal dicht bij 1. Op basis daarvan kan een schadelijk effect op het aquatisch milieu niet worden uitgesloten. Er zijn alternatieve kationische surfactanten op de markt zoals diethylester dimethylammoniumchloride (DEEDMAC), die milder en beter afbreekbaar zijn [Giolandro *et al.*, 1995].

Van de onderzochte conserveermiddelen hebben alleen alkylparabens een PEC/PNEC veel kleiner dan 1. Voor de andere conserveermiddelen liggen de PEC en PNEC dicht bij elkaar. Voor die componenten kan een effect niet worden uitgesloten. Ondanks het frequente voorkomen van DMDM hydantoïne in shampoo – in ongeveer een derde van de onderzochte shampoos kwam deze component voor - is er over dit conserveermiddel weinig bekend.

8.2 nauwkeurigheid

Vanwege de beperkte beschikbaarheid van sommige gegevens was het nodig een aantal schattingen te maken. Ten eerste is het Nederlandse verbruik van shampoo en tandpasta geschat met behulp van Deense en Europese cijfers. Omdat de spreiding van die cijfers niet groot is, zal in deze schatting geen grote onzekerheidsfactor zitten.

Ten tweede zijn de hoeveelheden van de componenten in shampoo en tandpasta geschat omdat op de etiketten geen percentages van de gebruikte ingrediënten worden vermeld. Voor conserveermiddelen zijn gebruikelijke of maximaal toelaatbare concentraties bekend. Deze concentraties zijn aangenomen als schatting van de concentraties in de producten. Dat is ook gedaan voor producten waarin een combinatie van conserveermiddelen is gebruikt, omdat niet bekend is of lagere werkzame concentraties gebruikt worden bij combinatie van conserveermiddelen.

Voor surfactanten bestaan die standaardconcentraties niet. Daarom moest het aandeel van elke soort surfactant geschat worden op basis van een aantal aannames. Er is vanuit gegaan dat de surfactanten niet verschillen in de percentages waarin ze gemiddeld in producten voorkomen. Dit kan leiden tot een over- of onderschatting van surfactanten die structureel in relatief kleine of grote hoeveelheden in de producten voorkomen. Ook de positie van de surfactanten op het etiket kan deze schatting niet nauwkeuriger maken, omdat ingrediënten die voor minder dan 1% voorkomen in willekeurige volgorde vermeld mogen worden.

De emissie van surfactanten door toedoen van shampoo en tandpasta is in deze studie geschat op ongeveer 600 ton per jaar. De totale Nederlandse emissie is rond de 40.000 ton per jaar [NVZ, 1994: uit Feijtel *et al.*, 1999]. Het aandeel van shampoo en tandpasta daarin komt dus op ongeveer 1,5%. De surfactanthoudende huishoudelijke producten bestaan voor ongeveer 20% uit persoonlijke verzorgingsproducten [Madsen, 2001]. Het documenteren van de emissie van componenten in persoonlijke verzorgingsproducten, zoals dat voor wasmiddelen gedaan wordt door de NVZ, zou deze schatting veel nauwkeuriger maken.

Ten derde is er een schatting gemaakt van het gedrag van de componenten in RWZI. Voor enkele anionische en nonionische surfactanten is dit gedrag bestudeerd in een monitoring studie. De efficiëntie van verwijdering van die stoffen in RWZI bleek groter dan voorspeld met behulp van diverse degradatietests. Daarom is voor surfactanten waarvoor dezelfde reeks degradatietests is uitgevoerd het resultaat van die tests vergeleken. Dat is gedaan door als schatting de laagste 95% betrouwbaarheidsintervallen voor de verwijdering in RWZI te berekenen. Componenten waarvoor het risicogetal in deze worst case schatting toch veel kleiner dan 1 is, zullen geen toxische concentraties bereiken in het aquatisch milieu.

Voornameijk de kationische surfactanten ATMAC en DADMAC zijn persistenter dan de gemonitorde surfactanten. Deze componenten hebben echter ook sterker de neiging aan organisch materiaal te binden, waardoor verwijdering aan het slib groter zal zijn.

Het vierde stap waarin geschat is, is de aquatische toxiciteit. In het Europese milieubeleid wordt uitgegaan van de bescherming van 95% van de soorten. Een no effect concentratie voor het aquatisch milieu wordt in deze studie geïnterpreteerd als een no effect concentratie voor de meest gevoelige groep in de literatuur, omdat niet alle componenten zijn getest op een breed spectrum aan soorten. Die no effect concentratie is geëxtrapoleerd uit EC_{50} waarden, omdat NOEC waarden slechts voor enkele componenten gevonden zijn. Voor die extrapolatie is de gebruikelijke factor 0,01 gebruikt.

Voor de risicoanalyse is als PEC de concentratie in het RWZI effluent genomen. Daarbij is geen rekening gehouden met verdunning van het effluent in rivierwater. In beleidsnormen voor het aquatisch milieu wordt een effect nabij het punt van lozing van het RWZI effluent "gedoogd". Feijtel *et al.* [1999] voorspelden een totale vermenging op een afstand van 1000 m na het punt van lozing voor diverse surfactanten. Verdunningspercentages lagen daarbij rond de 10% van de effluentconcentratie. Componenten die in het effluent geen toxische concentratie bezitten zullen na vermenging zeker geen effect uitoefenen op het aquatisch milieu. Het weglaten van deze factor geeft een conservatieve risicoanalyse, waardoor in ieder geval kan worden geconcludeerd welke componenten door gebruik van shampoo en tandpasta geen effect hebben op het aquatisch milieu.

8.3 overige implicaties

De basis voor deze studie vormde de selectie van 26 willekeurige shampoos en douchegels en 15 willekeurige tandpasta's. Er wordt vanuit gegaan dat deze producten representatief zijn voor de Nederlandse markt. Ondanks de diversiteit van de producten – elke fabrikant gebruikt in bijna elk product enkele unieke componenten – was in de samenstelling ervan wel een grote lijn te ontdekken. Deze studie is gebaseerd op een steekproef in het voorjaar van 2002, dus de resultaten zijn gevoelig voor ontwikkelingen in de industrie en wetgeving. Het streven van de producenten naar mildere componenten, de veranderende samenstelling van producten of het aanscherpen van normen beïnvloedt de berekening van risicogetallen.

Er is voor gekozen gebruik te maken van die informatie die ook de consument ter beschikking staat, namelijk de ingrediënten op de etiketten. Niet alle ingrediënten worden op het etiket vermeld. Geur- en smaakstoffen worden niet per component genoemd maar aangeduid met *parfum* en *aroma*. Van smaakstoffen wordt geen grote aquatische toxiciteit verwacht, omdat dit stoffen zijn die in grotere volumes in voedingsmiddelen worden toegepast. Onder geurstoffen bevinden zich echter wel persistente en toxische stoffen. Polycyclische musken bijvoorbeeld zijn veel voorkomende componenten waarvoor persistentie, toxiciteit en neiging tot bioaccumulatie zijn aangetoond [Tas *et al.*, 1997]. Degelijke componenten zijn niet in deze studie opgenomen.

De componenten ATMAC en DADMAC, MDBG, BNPD en MI/CMI, waarvan de risicogetallen dicht bij 1 lagen, zijn alleen aangetroffen in enkele shampoos. De surfactanten die in tandpasta's voorkomen, zijn milde componenten. Hetzelfde geldt voor conserveermiddelen. Dat hangt samen met het gebruik van tandpasta: door de orale blootstelling gelden voor de ingrediënten strenge normen [EC, 1976].

De voorspelde concentratie is een concentratie veroorzaakt door het gebruik van shampoo en tandpasta. Of een component een totale concentratie in het effluent bereikt die groter is dan de PNEC is voor de meeste stoffen niet bekend. Van de Plassche *et al.* [1999] voerden een monitoring studie uit in zeven Nederlandse RWZI. Zij maten een totale concentratie van LAS, AE, AES en AS in het effluent van respectievelijk 39; 6,2; 6,5 en 5,7 µg/L. De corresponderende concentraties voor shampoo en tandpasta zoals voorspeld in deze studie waren 0,086; 0,173; 0,507 en 0,384 µg/L. Volgens onze berekeningen hebben shampoo en tandpasta dus een klein aandeel in de emissie van deze componenten, die in relatief grotere hoeveelheden in overige detergents voorkomen. Voor de overige aangetroffen componenten zijn geen monitoring studies of meting van milieuconcentraties gevonden in de literatuur. Daarom is voor die componenten niet te bepalen hoe groot het aandeel van shampoo en tandpasta in de totale emissie bedraagt.

Conclusie

Verschillende functionele groepen in de 26 onderzochte shampoos en 14 soorten tandpasta gaven geen vermoeden van een risico in het aquatisch milieu. Voor de groepen die mogelijk schadelijke componenten bevatten - surfactanten (oppervlakte-actieve stoffen), conserveermiddelen en enkele specifieke componenten - is op basis van de literatuur is een verkennende risicoanalyse uitgevoerd. Deze analyse is conservatief gedaan om schadelijke effecten te kunnen uitsluiten. De onderzochte componenten kunnen als volgt worden verdeeld:

- 1 Componenten waarvan de emissie door shampoo en tandpasta geen effect veroorzaakt in het aquatisch milieu:
 - Anionische surfactanten: AS, AES, LAS, AOS en SSc.
 - Amfotherische surfactanten: betaines.
 - Nonionische surfactanten: AE/AA, APG/VZG en VZA.
 - Conserveermiddelen: parabens
 - Zinkpyrithion
 - EDTA

- 2 Componenten waarvoor het risicogetal duidt op mogelijke negatieve effecten in het aquatisch milieu:
 - Er zijn geen componenten gevonden met een risicogetal groter dan één. Voor geen van de onderzochte componenten kan op basis van deze studie een effect op het aquatisch milieu worden aangetoond. Voor enkele stoffen kan echter een effect ook niet worden uitgesloten. Die moeten nader bestudeerd worden.

- 3 Componenten die nader onderzocht moeten worden:
 - Kationische surfactanten: ATMAC en DADMAC:

In de risicoanalyse van deze componenten is gebruik gemaakt van een afbreekbaarheid op basis van biodegradatietests. Deze surfactanten zijn persistenter dan de gemonitorde surfactanten. Omdat deze stoffen een positieve lading hebben zal verwijdering met het slib een belangrijke factor zijn. Daarnaast zijn deze stoffen in standaard concentraties voor biodegradatietests toxisch voor micro-organismen [Madsen, 2001]. De tests zullen de verwijdering in RWZI onderschatten. Voor een nauwkeurige PEC zou een monitoringstudie uitgevoerd moeten worden. Echter met een

PEC/PNEC ratio van 0,25 en 0,57 is een effect op het aquatisch milieu zeker niet uitgesloten. Van de onderzochte shampoos bevatten er vier ATMAC, twee shampoos bevatten DADMAC.

- Conserveermiddelen BNPD en MDBG:

De PEC/PNEC ratio's zijn niet veel kleiner dan één. De PEC-waarden zijn gebaseerd op biodegratietests die ongeschikt zijn vanwege de toxiciteit van deze componenten voor micro-organismen. Weinig data over de aquatische toxiciteit zijn gevonden. Daarom kan een effect van deze componenten niet met zekerheid worden uitgesloten. BNPD kwam in vier van de onderzochte shampoos voor, MDBG in één daarvan.

- Conserveermiddel MI/CMI:

De PEC/PNEC ratio is niet veel kleiner dan één. Omdat die analyse gebaseerd is op een enkele EC_{50} waarde voor algen, is ook voor ongewervelden de PEC/PNEC berekend, die ook niet ver van één lag. Een combinatie van MI en CMI kwam in één van de shampoos voor.

- Amfotherische surfactant AADA:

Over de aquatische toxiciteit zijn geen gegevens gevonden. De afbreekbaarheid van AADA is niet voldoende gedocumenteerd. AADA kwam in twee van de onderzochte shampoos voor.

- Conserveermiddel DMDM hydantoïne:

Ondanks dat dit conserveermiddel regelmatig in shampoos wordt gebruikt, zeven van de 26 shampoos bevatten deze component, is er weinig bekend over de ecotoxicologie van deze stof. De LC_{50} van 0,037 mg/L in de Ecotoxicity Pesticides Database [Office of Pesticides Program, 1995] en het frequente voorkomen in shampoos rechtvaardigen de aanbeveling deze component nader te bestuderen.

Gebruikte afkortingen

AA	Alcoholalkoxylaat
ADAA	Alkylamfodiacetaat
AE	Alcoholethoxylaat
AES	Alkylethersulfaat
AOS	α -Olefinesulfonaat
APG	Alkylpolyglycoside
AS	Alkylsulfaat
ATMAC	Alkyltrimethylammoniumchloride
BCF	Bioconcentratiefactor
Blokcopol.	Blokcopolymeren
BNPD	2-Bromo-2-nitropropane-1,3-diol
CBS	Centraal Bureau voor Statistiek
CG	Cosmetic Grade
CMI	5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on
DADMAC	Dialkyldimethylammoniumchloride
DEA	Diethanolamide
DMDM hydantoïne	1,3-bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dion
DOC	Dissolved organic carbon
EC	Europese Commissie
EC₅₀	Effectieve concentratie voor 50% van de organismen
EDTA	Ethyleendiaminetetra-acetylzuur
EO	Ethyleenoxide
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
LAS	Lineaire alkylbenzeensulfonaat
LC₅₀	Lethale concentratie voor 50% van de organismen
MBAS	Methylene blue active substances
MC	Milieu Centraal
MDBG	Methyldibromogluaronitriël
MEA	Monoethanolamide

MI	2-Methyl-4-isothiazolin-3-on
MIPA	Monoisopropanolamide
NCV	Nederlandse Cosmetica Vereniging
NOEC	No observed effect concentration
NVZ	Nederlandse Vereniging van Zeepfabrikanten
OECD	Organisation for Economic and Commercial Development
PEC	Predicted environmental concentration
PEG	Polyethyleenglycol
PNEC	Predicted no-effect concentration
PO	Propyleenoxide
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
RWZI	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
SSc	Sulfosuccinaat
ThCO₂	Theoretical CO ₂ production
ThGP	Theoretical gas production
ThOD	Theoretical oxygen demand
TNO	Nederlandse Organisatie voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek
VZG	Vetzuurglycosamide
ZnPT	Zinkpyrithion

Referenties

Aquire (2002)

Aquatic toxicity information retrieval database, "<http://www.epa.gov/med/databases/aquire.html>", U.S. EPA, Washington, D.C., United States.

Balson, T. and M.S.B. Felix. (1995)

Biodegradability of non-ionic surfactants. In: Biodegradability of surfactants. D.R. Karsa and M.R. Porter (red.), blz 204-230, Blackie Academic & Professional, Glasgow, United Kingdom.

Bashir, M. (1998a)

Ready biodegradability of 14C-RH-573: Modified Sturm Test . Technical Report No. TR-97-076, Rohm and Haas, Covance Laboratories Inc., Madison, USA. [Uit: Madsen, 2001]

Bashir, M. (1998b)

Ready biodegradability of 14C-RH-651: Modified Sturm Test . Technical Report No. TR-97-15, Rohm and Haas, Covance Laboratories Inc., Madison, USA. [Uit: Madsen, 2001]

Battersby, N.S., L. Kravetz and J.P. Salanitro. (2000)

Effect of branching on the biodegradability of alcohol-based surfactants. 5th World Surfactants Congress, May 29 – June 2, 2000, Florence. Proceedings 2: 1397-1407.

Bertleff, W., R. Baur, H. Gümbel and M. Welch (1997)

Schaumarme Tenside. SÖFW-Journal 123: 222-233.

Bishop, W.E. and A.W. Maki (1980)

A critical comparison of bioconcentration test methods. In: Aquatic Toxicology, J.G. Eaton, P.R. Parrish and A.C. Hendricks (red.) blz 116-129, American Society for Testing and Materials.

Boethling, R.S. (1984)

Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants. Water Research, 18: 1061-1076.

CBS (2002)

Bevolkingsteller mei 2002, "<http://www.cbs.nl/nl/cijfers/bevolkingsteller/popclocknl.asp>", Centraal Bureau voor de Statistiek, Voorburg/Heerlen.

CTFA (1997)

Data sheet on methylidibromo glutaronitrile. Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington D.C., USA.

Domsch, A. (1995)

Biodegradability of amphoteric surfactants, In: Biodegradability of surfactants. D.R. Karsa and M.R. Porter (red.), blz 231-254, Blackie Academic & Professional, Glasgow, United Kingdom.

EC (1976)

Council Directive 76/768/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products.

EC (1996a)

CosmetLex, The rules governing cosmetic products in the European Union. Volume 1 - Cosmetics Legislation, DG Enterprise, Europese Commissie, Brussel.

EC (1996b)

International Nomenclature of Cosmetic Ingredients, "<http://dg3.eudra.org/F3/inci/index.html>", DG Enterprise, Europese Commissie, Brussel.

EC (2000)

Commission Directive 2000/6/EC of 29 February 2000 and Commission Directive 2000/11/EC of 10 March 2000 adapting to technical progress Annexes II, III, VI and VII of Council Directive 76/768/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products, Europese Commissie, Brussel.

Edelenbosch, J., E.W.J.T. Nijhuis, A.F.L Slob en J. Van der Vlies (2000)

Duurzaam consumeren: verkenning persoonlijke verzorging, TNO-rapport STB-00-47, TNO Delft.

Feijtel, T.C.J., J. Struijs and E. Matthijs (1999)

Exposure modeling of detergent surfactants – prediction of 90th-percentile concentrations in the Netherlands. Environmental Toxicology and Chemistry 18(11): 2645-2652.

Fendinger, N.J., D.J. Versteeg, E. Weeg, S. Dyer and R.A. Rapaport. (1994)

Environmental behaviour and fate of anionic surfactants. In: Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs, ACS Advances in Chemistry Series No. 237, L.A. Baker (red.), blz 528-557, American Chemical Society, Washington DC, United States.

Ford, G.P. and M.H. Beck (1986)

Reactions to Quaternium 15, Bronopol and Germall 115 in a standard series. Contact Dermatitis 14: 271-274.

Ford, T. and D. Ryan (1995)

Toxic Metals in Aquatic Ecosystems: A Microbiological Perspective.
(Environmental health perspectives 103(1): 25-28.

Frohm, U. (1996)

Materials safety datasheet for Kathon CG, Intern nr. 1900, Vendico Chemicals AB/Rohm and Haas. [Uit: Madsen, 2001]

Games, L.M., J.E. King and R.J. Larson (1982)

Fate and distribution of a quaternary ammonium surfactant, octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC), in wastewater treatment. Environmental Science and Technology 16: 483-488.

Giolando, S.T., R.A. Rapaport, R.J. Larson and T.W. Federle. (1995)
Environmental fate and effects of DEEDMAC: a new rapidly biodegradable cationic surfactant for use in fabric softeners. *Chemosphere* 30(6): 1067-1083.

Goka, K. (1999)
Embryotoxicity of Zinc Pyrithione, An Antidandruff Chemical, in Fish. *Environmental research* 81(1): 81-83.

Hales, S.G. (1993)
Biodegradation of the anionic surfactant dialkyl sulphosuccinate. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12: 1821-1828.

Hitchcock, W.S. and D.F. Martin (1977)
Effects and fate of a surfactant in cultures of the red tide organisms, *Gymnodium breve*. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology* 18: 291-296.

Holt, M.S., E. Matthijs and J. Waters (1989)
The concentrations and fate of linear alkylbenzene sulphonate in sludge amended soils. *Water Research* 23: 749-759.

IUCLID (2000)
International Uniform Chemical Information Database, Public data on high production volume chemicals. Year 2000 edition, Joint Research Centre, European Chemicals Bureau. Ispra, Italy.

Kaluza, U. and K. Taeger (1996)
Einfluss der chemischen Struktur auf ökotoxikologische Eigenschaften von Alkanol-Ethoxylaten. *Tenside Surfactants Detergents* 33: 46-51.

Kikuchi, M., M. Wakabayashi, T. Nakamura, W. Inoune, K. Takahashi, T. Kawana, H. Kawahara and Y.Koido (1976)
A study of detergents II. Acute toxicity of anionic surfactants on aquatic organisms. *Annual Report of the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection* 1976: 57-69.

Kimerle, R.A. and R.D. Swisher (1977)
Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation. *Water Research* 11: 31-37.

Knoll MicroCheck (1996)
Product Information, Bronopol Environmental Safety. Knoll MicroCheck, Nottingham, United Kingdom. [Uit: Madsen, 2001]

Kutt, E.C. and D.F. Martin (1974)
Effect of selected surfactants on the growth characteristics of *Gymnodium breve*. *Marine Biology* 28: 253-259.

Lewis, M.A. and D. Suprenant (1983)
Comparative acute toxicity of surfactants to aquatic invertebrates. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 7: 313-322.

Lewis, M.A. and B.G. Hamm (1986)
Environmental modification of the photosynthetic response of lake plankton to surfatants and significance to a laboratory – field comparison. *Water Research* 20: 1575-1582.

- Lewis, M.A. and V.T. Wee (1983)**
Aquatic safety assessment for cationic surfactants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2: 105-108.
- Lundahl, P. and R. Cabridenc (1978)**
Molecular structure – biological properties relationships in anionic surface-active agents. *Water Research* 12: 25-30.
- Macek, K.J. and B.H. Slight. (1977)**
Utility of toxicity tests with embryos and fry of fish in evaluating hazards associated with the chronic toxicity of chemicals to fishes. In: *Aquatic Toxicity and Hazard Assessment*, F.I. Mayer and G.L. Hamelink (red.) blz 137-146, ASTM STP 634, United States.
- Madsen, T., G. Petersen, C. Seierø and J. Tørsløv (1996).**
Biodegradability and aquatic toxicity of glycoside surfactants and a nonionic alcohol ethoxylate. *Journal of the American Oil Chemistry Society* 73: 929-933.
- Madsen, T. (2001)**
Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products, CETOX environmental project 615, CETOX Horsholm, Denmark.
- Maki, A.W. (1979)**
Correlations between *Daphnia magna* and Fathead minnow (*Pimephales promelas*) chronic toxicity values for several classes of test substances. *Journal of the Fish Research Board Canada* 36: 411-421.
- Maki, A.W. and W.E. Bishop (1979)**
Acute toxicity studies of surfactants to *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Archives of Environmental Contamination Toxicology* 8: 599-612.
- Matthijs, E., M.S. Holt, A. Kiewiet and G.B.J. Rijs (1999)**
Environmental monitoring for linear alkylbenzene sulfonate, alcohol ethoxylate, alcohol ethoxy sulfate, alcohol sulfate, and soap. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18: 2634-2644.
- Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport (1995)**
Warenwetbesluit cosmetische producten, Staatsblad 519/1995.
- N.C.V. (2001)**
Nederlandse Cosmetica Vereniging Jaarverslag 2001, "<http://www.ncv-cosmetica.nl>", N.C.V. Zeist.
- Nyberg, H. (1988)**
Growth of *Selenastrum capricornutum* in the presence of synthetic surfactants. *Water Research* 22: 217-223.
- Office of Pesticides Program (1995)**
Ecotoxicity Pesticide Database. "<http://www.epa.gov/ecotox>", Environmental Fate and Effects Division, U.S. EPA, Washington, D.C., United States.
- Okamura, H., T. Watanabe, I. Aoyama and M. Hasobe (2002)**
Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension-cultured fish cells. *Chemosphere* 46: 945-951.
- Pärt, P. and G. Wikmark (1984)**
The influence of some complexing agents (EDTA and citrate) on the uptake of cadmium in perfused rainbow trout gills. *Aquatic Toxicity* 5: 277-289.

Painter, H.A. (1992)

Anionic surfactants. In: Detergents, The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3. Part F. Anthropogenic Compounds, N.T. de Oude (red.) blz 1-88, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Duitsland.

Plassche, E.J. van de, J.H.M. de Bruijn, R.R. Stephenson, S.J. Marshall, T.C.J. Feijtel and S.E. Belanger (1999)

Predicted no-effect concentrations and risk characterization of four surfactants: linear alkyl benzene sulfonate, alcohol ethoxylates, alcohol ethoxylated sulfates, and soap. Environmental Toxicology and Chemistry 18(11): 2653-2663.

Plum Hudsikkerhed (2000a)

Algal growth inhibition test of Coco-MEA 20% with the micro alga *Scenedesmus subspicatus*. Plum Hudsikkerhed A/S, Assens, Denmark. [Uit: Madsen, 2001]

Plum Hudsikkerhed (2000b)

Algal growth inhibition test of Coco-MEA 20% with the micro alga *Pseudokircheriella subcapitata*. Plum Hudsikkerhed A/S, Assens, Denmark. [Uit: Madsen, 2001]

Reiff, B., R. Lloyd, M.J. How, D. Brown and J.S. Alabaster (1979)

The acute toxicity of eleven detergents to fish: Results of an interlaboratory exercise. Water Research 13: 207-210.

Reynolds, J.L. (1994a)

Aerobic aquatic metabolism of 14C-RH-573. Rohm and Haas Technical Report No. 34-94-122. XenoBiotic Laboratories, Inc., Plainsboro, United States. [Uit: Madsen, 2001]

Reynolds, J.L. (1994b)

Aerobic aquatic metabolism of 14C-RH-651. Rohm and Haas Technical Report No. 34-94-64. XenoBiotic Laboratories, Inc., Plainsboro, United States. [Uit: Madsen, 2001]

Roberts, M.H., J.E. Warinner, C.F. Tsai, D. Wreight and L.E. Cronin (1982)

Comparison of estuarine species sensitivity to three toxicants. Archives of Environmental Contamination Toxicology 11: 681-692.

Schöberl, P. (1997)

Ökologische Bewertung vor Tensiden. Tenside Surfactants Detergents 24: 28-36.

Schöberl, P., K.J. Bock and L. Huber (1988)

Ökologisch relevanten Daten von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln. Tenside Surfactants Detergents 25: 86-98.

Schröder, H. Fr. (1993)

Surfactants: non-biodegradable, significant pollutants in sewage treatment plant effluents ; Separation, identification and quantification by liquid chromatography, flow-injection analysis - mass spectrometry and tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 647(2): 219-234.

Sorvari, J. and M. Sillanpää (1996)

Influence of metal complex formation on heavy metal and free EDTA and DTPA acute toxicity determined by *Daphnia magna*. Chemosphere 33(6): 1119-1127.

Stalmans, M., E. Matthijs, E. Weeg and S. Morris (1993)

The environmental properties of glucose amide – a new nonionic surfactant. SÖFW-Journal 13: 795-806.

Steber, J., W. Guhl, N. Stelter and F.R. Schröder (1995)

Alkyl polyglycocides – ecological evaluation of a new generation of nonionic surfactants. *Tenside Surfactants Detergents* 32: 515-521.

Steber, J and H. Berger (1995)

Biodegradability of anionic surfactants. In: *Biodegradability of surfactants*, D.R. Karsa en M.R. Porter (red.), blz 134-182, Blackie Academic and Professional, Glasgow, Groot-Brittannië.

Sullivan, D.E. (1983)

Biodegradation of a cationic surfactant in activated sludge. *Water Research* 17: 1145-1151.

Tas, J.W., F. Balk, R.A. Ford and E.J. van de Plassche (1997)

Environmental risk assessment of musk ketone and musk xylene in the Netherlands in accordance with the EU-TGD. *Chemosphere* 35(12): 2973-3002.

Wolf, K. and P.A. Gilbert (1992)

EDTA – Ethylenediaminetetraacetic acid, In: *Detergents, The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3 Part F. Anthropogenic Compounds*. N.T. de Oude (red.), blz 243-259, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany.

Wong, D.C.L., P.B. Dorn, E.Y. Chai (1997)

Acute toxicity and structure-activity relationships of nine alcohol ethoxylate surfactants to fathead minnow and *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16: 1970-1976.

Yamane, A.N., M. Okada and R. Sudo. (1984)

The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents. *Water Research* 18: 1101-1105.

Bijlage 1

Lijst van onderzochte shampoos en tandpasta's

Shampoo		Tandpasta
Albert Heijn douchegeel extra mild	Guhl man normaal	Aquafresh natural whitening
Andrelon cremespoeling	Kruidvat	Aquafresh tandsteen control
Andrelon dennen	l'Oréal elvive	Elmex peuter
Andrelon glans	Nivea crème douche	Kruidvat euro profit
Andrelon lang haar kiwi	Nivea douche gel	Macleans mildmint
Andrélon normaal	Nivea hair care	Parodontax
Andrelon pre-styling	Organics	Prodent active
Andrelon veerkracht	Palmolive aromatherapy	Prodent gel
Doppel douche	Palmolive basics	Prodent soft mint
Fa douche	Palmolive douche gel	Sensodyne
Fructis normaal	Schwartzkopf perzik	Sensodyne junior
Fructis vet haar	Wella crisan antiroos	Sensodyne whitening
Fuctis antiroos	Zwitsal antiklit	Zendium
		Zendium freshmint
		Zendium sensitive

Bijlage 2

Berekening van verwijderingspercentages surfactanten m.b.v. lineaire regressie.

Met behulp van lineaire regressie is voor AS, AES, LAS en AE/AA de relatie berekend tussen de gemiddelde fractie die overblijft in biodegradatietests en de fractie die overblijft in het RWZI effluent. Die relatie wordt gegeven door:

$$Y = aX + b$$

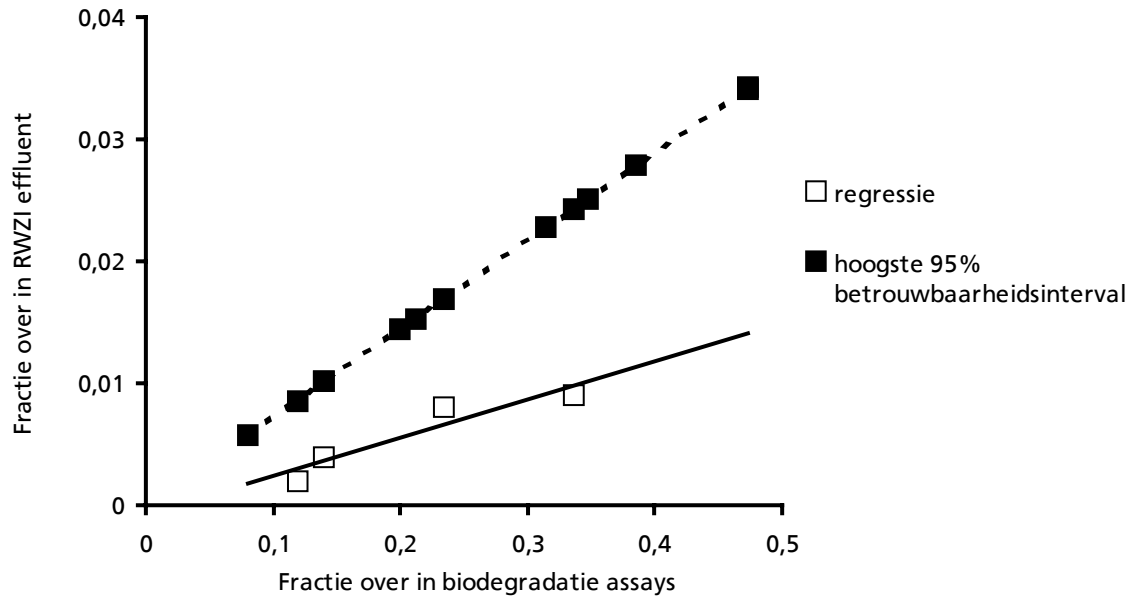
waarbij Y de fractie is in het RWZI effluent en X de gemiddelde fractie in biodegradatie essays. De data die voor deze berekening zijn gebruikt, zijn samengevat in tabel 1. De relatie wordt weergegeven in figuur 1 met de open symbolen. De statistieken van de lineaire regressie staan in tabel 2. Voor de beide coëfficiënten, X-variabele a en intercept b , zijn respectievelijk de waarden 0,03116 en -0,0007159 berekend.

Vervolgens is deze relatie gebruikt om uit de gemiddelde afbraak van de overige surfactanten in biodegradatietests, samengevat in tabel 3, de verwijdering in RWZI te schatten. Deze schatting is gebaseerd op een worst-case-scenario. Voor de coëfficiënten a en b zijn met behulp van een ANOVA (analysis of variance) de betrouwbaarheidsintervallen berekend voor de overige surfactanten. De resultaten van de ANOVA staan in tabel 4. De relatie voor het hoogste betrouwbaarheidsinterval is gebruikt om de schatting van de verwijdering in RWZI zo laag mogelijk te houden. Deze relatie is weergegeven in figuur 1 met de gevulde symbolen. Tabel 5 geeft de schatting van de verwijderingspercentages.

Tabel 1

Afbraak van AS, AES, LAS en AA/AE in degradatietests en verwijdering bij RWZI monitoring.

Naam	Afbraak (%)	Referentie	Gemiddeld (%)	Standaard deviatie	Resultaat monitoring (%)
AS	63	Schöberl <i>et al.</i> 1988	76,6	15,9	99,2
	95				
	88				
	96				
	64				
	96				
	50				
AES	37	Battersby <i>et al.</i> 2000	86	18,4	99,6
	58				
	100				
	96				
	65				
	83				
	100				
LAS	100	Steber and Berger 1995	66,3	14,4	99,1
	55				
	65				
	73				
	84				
	45				
	76				
AE/AA	82	Madsen <i>et al.</i> 1996b	88,1	13,1	99,8
	69				
	86				
	100				
	100				
	80				
	100				



Figuur 1

Relatie tussen de fracties die overblijven in biodegradatie essays en RWZI effluent als resultaat van lineaire regressie voor AS, AES, LAS en AE/AA en het hoogste 95% betrouwbaarheidsinterval berekend voor de overige surfactanten.

Tabel 2

Statistieken voor de lineaire regressie in figuur 1.

Regressiestatistieken	
Multiple R	0,940932678
R ²	0,885354304
Adjusted R ²	0,828031457
Standaard deviatie	0,001370154
Observaties	4

Tabel 3

Afbraakpercentages in biodegradatie essays gebruikt voor de schatting van de verwijdering in RWZI.

Naam	Afbraak (%)	Referentie	Gemiddeld (%)	Standaard deviatie
AOS	85	Schöberl <i>et al.</i> 1988	78,8	9,5
	85			
	65			
	80			
SSc	51	Hales 1993	52,6	6,3
	62			
	45			
	55			
ATMAC	50	Schöberl <i>et al.</i> 1988	68,5	10,7
	81	Games <i>et al.</i> 1982		
	88			
	67			
DADMAC	40	Madsen 2001	52,7	20,9
	75	Boethling 1984		
	60			
	40	Sullivan 1983		
	53			
	72			
	77			
	31			
	61			
	22			
31				
59				
81				
Betaïnes	84	IUCLID 2000	92	11,3
	100			
AADA	60	Domsch 1995	65,3	5,0
	66			
	70			
Blokcopolymeren	5	Balson and Felix 1995	31,5	37,5
	58			
APG/VZG	81	Steber <i>et al.</i> 1995	86	9,3
	82			
	100			
VZA	81	Madsen <i>et al.</i> 1996b	80	8,2
	82	IUCLID 2000		
	71			
	87	Schöberl <i>et al.</i> 1988		

Tabel 4

Berekening van de coëfficiënten met 95% betrouwbaarheidsintervallen voor de relatie tussen de fracties die overblijven in biodegradatie essays en RWZI effluent (figuur 1) met behulp van variantieanalyse (ANOVA).

	Vrijheidsgraden	SS	MS	F	Significantie F	
Regressie	1	$2,900 \times 10^{-5}$	$2,900 \times 10^{-5}$	15,445	0,05907	
Residu	2	$3,755 \times 10^{-6}$	$1,877 \times 10^{-6}$			
Totaal	3	$3,275 \times 10^{-5}$				

	Coëfficiënten	Standaard deviatie	t Stat.	P	Laagste 95%	Hoogste 95%
Intercept	-0,0007159	0,001782	-0,4017	0,7268	-0,008384	0,006952
X-variabele	0,03116	0,007929	3,9300	0,05907	-0,002955	0,06528

Tabel 5

Schatting van de verwijderingspercentages van surfactanten in RWZI.

Component	Fractie over in essays	Fractie regressie gemiddeld	+ standaard deviatie	+ 95% betrouwbaarheidsinterval	Verwijderingspercentage
AOS	0,212	0,00589	0,00935	0,0153	98,5
SSc	0,474	0,0141	0,0196	0,0342	96,6
ATMAC	0,315	0,00910	0,0134	0,0228	97,7
DADMAC	0,473	0,0140	0,0196	0,0342	96,6
Betaïnes	0,08	0,00178	0,00419	0,00578	99,4
AADA	0,347	0,0101	0,0146	0,0251	97,5
Blokcopol.	0,385	0,0113	0,0161	0,0278	97,2
APG/VZG	0,14	0,00365	0,00654	0,0101	99,0
VZA	0,2	0,00552	0,00888	0,0144	98,6

De Wetenschapswinkel Biologie is een onderzoeksbemiddelings- en adviescentrum op het gebied van biologie, natuur, milieu, gezondheid en educatie. De wetenschapswinkel wil wetenschappelijk onderzoek toegankelijk maken voor maatschappelijk relevante problematiek.

De Wetenschapswinkel Biologie is een onderdeel van de Faculteit Biologie van de Universiteit Utrecht.

Het is niet toegestaan (gedeelten van) deze uitgave te vermenigvuldigen door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook.

Overname van gedeelten van de tekst, mits met bronvermelding, is wel toegestaan.

Toezening van een bewijs-exemplaar wordt zeer op prijs gesteld.

Wetenschapswinkel Biologie, Universiteit Utrecht, Padualaan 8 / Z 402, 3584 CH Utrecht.

Telefoon: (030) 253 73 63. Fax: (030) 253 57 95. E-mail: wbu@bio.uu.nl. Website: <http://www.bio.uu.nl/~wbu>

Wetenschapswinkel Biologie, Padualaan 8 / Z 402, 3584 CH Utrecht, (030) 253 73 63

