

Nonylfenol a nonylfenol ethoxyláty (NP/NPE)

další názvy	p-nonylfenol; 4-nonylfenol; o-nonylfenol; 2-nonylfenol; nonylphenoxypolyethoxyethanol; alfa-(nonylfenyl)-omega-hydroxy-poly(oxy-1,2-ethandiyl); nonylphenyl polyethylene glycol ether; POE (15) nonylphenol; nonylfenol ethoxylát; Emulgen – 913; Synperonic NP 10; Synperonic NP 30; Nonidet P40 Solution; Tergitol NP-9; Tergitol NP-35; Tergitol NP-40; Chemax NP-30; Antarox BL 344; dowfax 9n ; igepal co-630; neutronyx 600; nonoxynol; solvafol 915; Imbentin-N/63; Synperonic NP 5; Agral 90 a další
číslo CAS*	25154-52-3 (nonylfenol – směs isomerů) 104-40-5 (4-nonylfenol) 136-83-4 (2-nonylfenol) 9016-45-9 (nonylfenol ethoxylát)
chemický vzorec	C ₁₅ H ₂₄ O (nonylfenol)
prahová hodnota pro úniky	
do ovzduší (kg/rok)	-
do vody (kg/rok)	1
do půdy (kg/rok)	1
prahová hodnota pro přenosy	
v odpadních vodách (kg/rok)	1
v odpadech (kg/rok)	
rizikové složky životního prostředí	voda
věty R**	
R22 (4-nonylfenol)	Zdraví škodlivý při požití.
R34 (4-nonylfenol)	Způsobuje poleptání.
R52/53 (4-nonylfenol)	Škodlivý pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.
R36/37/38 (nonylfenol ethoxylát)	Dráždí oči, dýchací orgány a kůži.
R41 nonylfenol ethoxylát)	Nebezpečí vážného poškození očí.
věty S**	
S26 (4-nonylfenol, nonylfenol ethoxylát)	Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.
S36/37/39 (4-nonylfenol)	Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.
S45 (4-nonylfenol)	V případě úrazu, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
S61 (4-nonylfenol)	Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny

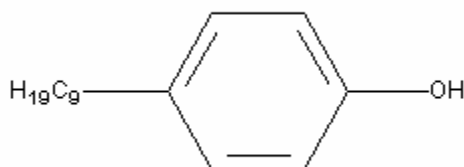
	nebo bezpečnostní listy.
S36/39 (nonylfenol ethoxylát)	Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné rukavice.

* - Číslo CAS a chemický vzorec jsou uvedeny pro několik zástupců skupiny látek.

** - R a S věty jsou uvedeny pro dvě látky, které jsou typickými zástupci skupiny.

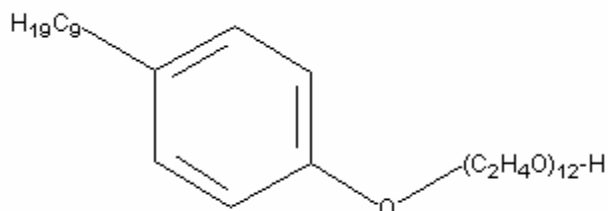
Základní charakteristika

Nonylfenol je organická sloučenina patřící do širší skupiny alkylfenolů. V nonylfenolech je na benzenové jádro napojen uhlovodíkový řetězec s devíti atomy uhlíku. Tento řetězec se může vyskytovat v poloze ortho (2), meta (3) a para (4), poloha para je nejčastější, poloha meta se vyskytuje nejméně často. Alkylový řetězec může být lineární nebo rozvětvený. Nonylfenol je obvykle dostupný jako směs isomerů. Za pokojové teploty je tato směs světle žlutá kapalina s bodem tání $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a bodem varu $295 - 320\text{ }^{\circ}\text{C}$. Čisté isomery snadno krystalizují, např. para-n-nonylfenol je za normální teploty krystalická látka (bod tání $43 - 45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nonylfenol je málo rozpustný ve vodě, v alkoholech se rozpouští. Rozpustnost mírně vzrůstá v silně alkalických roztocích. Jako příklad struktury nonylfenolu je na Obr. 1. znázorněna struktura 4-nonylfenolu.



Obr. 1. Struktura 4-nonylfenolu

Nonylfenol ethoxyláty mají ve své molekule (oproti nonylfenolům) nahrazen vodíky fenolické skupiny polyethoxylovaným řetězcem. Počet ethoxylových jednotek se obvykle pohybuje mezi 6 – 12 (nejběžněji 9), může však dosahovat i 100, nebo je přítomna pouze skupina jediná. Tyto skupiny ovlivňují vlastnosti sloučeniny, např. přítomnost 9 ethoxylovaných jednotek snižuje bod varu na $94\text{ }^{\circ}\text{C}$. Struktura nonylfenol ethoxylátu je uvedena na Obr. 2. Komerční přípravky obvykle obsahují spíše rozvětvené než lineární alkylové řetězce. Tyto přípravky jsou tvořeny směsí látek – uhlovodíkový řetězec může být tvořen různými isomery, stupeň oxyethylace také nemusí být jednotný. Přípravky mohou dokonce obsahovat zbytky původního nonylfenolu a polyethylenglykol.



Obr. 2. Struktura POE(12) nonylfenol ethoxylátu

Použití

Nonylfenoly se nejvíce používají jako meziprodukt **při výrobě nonylfenol ethoxylovaných povrchově aktivních látek**, mohou se také používat jako změkčovače a antioxidanty plastů a pryže. Nonylfenol ethoxyláty patří mezi povrchově aktivní látky (snižují povrchové napětí vody). Používají se **ve velkém množství** (jen v USA bylo v roce 2004 použito 118 tis. tun nonylfenol ethoxylátů). Používají se hlavně jako **průmyslové detergenty (např. pro praní vlny, zpracování textilu, dřevoviny a papíru, přípravu nátěrů a pryskyřic nebo povrchovou úpravu kovů, při těžbě ropy a plynu a výrobě elektřiny)**. Další použití zahrnuje např. **laboratorní detergenty, pesticidní přípravky nebo spermicidy (lubrikanty a antikoncepční prostředky)**. Nonylfenol ethoxyláty se vyskytují také v různých kapalných přípravcích pro čištění oděvů. Mohou být také **složkou mazacích olejů a kosmetických přípravků (šampony, deodoranty, krémy, prostředky pro péči o vlasy atd.)**. Kanada a Evropská Unie použití nonylfenol ethoxylátů v detergencích zakázaly. V USA zákaz neplatí, nicméně některé podniky (např. P&G) je dobrovolně přestaly používat.

Nonylfenol ethoxyláty se používají v mnohem větším množství než ostatní alkylfenol ethoxyláty. Nonylfenol ethoxyláty tvoří 80 % trhu, zatímco oktylfenol ethoxyláty pouze 15 % a dinonylfenol- a dodecylfenol ethoxyláty představují každý asi 1 %.

Zdroje úniků

Nonylfenol se může uvolňovat do prostředí při výrobě a používání přípravků s jeho obsahem. V České republice však výroba nonylfenolu není realizována. Často se také nachází v odpadních vodách jako produkt rozkladu nonylfenol ethoxylátů.

Nonylfenol ethoxyláty se obdobně jako nonylfenoly dostávají do prostředí při procesech výroby a nakládání s nimi. Je možné jmenovat např. **používání průmyslových detergentů a emulgátorů, pesticidních přípravků, mazacích olejů, nátěrů a pryskyřic, kosmetických přípravků, domácích detergentů a ostatních přípravků obsahujících nonylfenol ethoxyláty**. Odhaduje se, že z nonylfenol ethoxylátů vypouštěných do splaškových stok 37 % dosáhne vodních ekosystémů v nezměněné podobě, 46 % se dostane do půdy a 17 % se rozloží.

Zdroje úniků můžeme shrnout následovně:

- výroba nonylfenolu;
- navazující chemický průmysl (výroba detergentů, plastů, antioxidantů, pryskyřic a barviv);
- používání mycích, odmašťovacích a čistících prostředků s obsahem povrchově aktivních látek (zejména průmyslové přípravky);
- používání přípravků obsahujících nonylfenol ethoxyláty (pesticidní přípravky, pryskyřice a nátěry).

Dopady na životní prostředí

Nonylfenol ethoxyláty se v prostředí rozkládají špatně. Poměrně snadno sice ztrácejí ethoxylové skupiny pomocí činnosti bakterií a mikroorganismů a přestávají se tak chovat jako detergenty, tato skutečnost se nazývá primární degradabilita. Vznikají tak nonylfenoly, nonylfenoly s jednou ethoxyskupinou a nonylfenoxy karboxylové kyseliny. Tyto produkty rozkladu se již odbourávají obtížně a jsou navíc ještě toxičtější než původní látka. Nonylfenol vykazuje rovněž **tendence k bioakumulaci** ve vodních organismech a sorpci na sedimentech. Za aerobních podmínek dochází k biodegradaci na neškodné produkty během desítek dní

(v závislosti na teplotě). **V podmínkách anaerobních a zejména v sedimentech je biodegradace podstatně pomalejší**, a proto můžeme sedimenty považovat za určité rezervoáry představující riziko pro životní prostředí do budoucna (například při změně podmínek). Nonylfenoly karboxylové kyseliny naopak zůstávají v řekách a odpadních vodách. Kromě biodegradace může ve svrchních vrstvách vody docházet k fotolýze (rozklad za pomoci slunečního záření). V ovzduší se nonylfenol pravděpodobně rozkládá reakcí s atmosférickými radikály. Nonylfenol je **toxický pro vodní organismy a ovlivňuje i jejich reprodukci**. Při chronické expozici se **snižuje růst řas a dalších vodních rostlin, u ryb dochází ke snížení tělesné hmotnosti a pomalejšímu dospívání. Patří mezi hormonální disruptory** – může se vázat na receptory estrogenu. Ovlivňuje tak reprodukci ryb a způsobuje tzv. feminizaci (zvyšuje poměr počet samic/počet samců) a způsobuje i výskyt hermafroditismu. Působí estrogenně i na suchozemské živočichy. Na dané téma byla publikována celá řada odborných prací, avšak jednotný názor na možné dopady na ekosystémy dosud vysloven nebyl. Je však zřejmé, že riziko vážných ohrožení hlavně vodních ekosystémů z tohoto důvodu existuje.

Dopady na zdraví člověka, rizika

Není k dispozici příliš mnoho údajů ohledně působení na lidské zdraví, proto většina informací vychází z výsledků studií na zvířatech. Nonylfenol a nonylfenol ethoxyláty mohou vstupovat do těla inhalačně, orálně nebo kontaktem s kůží. Vstřebávání z gastrointestinálního traktu je rychlé a 100 %. Inhalační a dermální expozice nebyla dosud uspokojivě popsána, předpokládá se však rychlá inhalační adsorpce (75 %) a minimální adsorpce kůží. Požití může bezprostředně způsobit **podráždění trávicího traktu s nevolností, zvracením a průjmem**. Distribuce probíhá po celém těle, nejvyšší koncentrace se nacházejí v tucích. **Akutní expozice vyvolává ztrátu tělesné hmotnosti, změny na játrech a krvácení**. Dráždivě působí rovněž při nadýchání v podobě prachu či při potřísnění pokožky. Nonylfenol ethoxyláty jsou látky se silným odmašťovacím a dehydratačním účinkem, proto jsou nebezpečné a dráždivé zejména při potřísnění pokožky nebo vniknutí do oka.

Údaje z testů na zvířatech a in vitro studií naznačují, že nonylfenol má **estrogenní účinky i na člověka** (ovlivňuje reprodukci a dospívání). Ačkoli je zřejmé, že nonylfenol vykazuje určitý potenciál k ovlivňování funkcí estrogenu v organismu, výzkumné studie spíše naznačují, že **považovat tuto vlastnost za zásadní a kritickou, by bylo nyní poněkud neadekvátní**. Na dané téma probíhají další studie.

Schopnost nonylfenolů a nonylfenol ethoxylátů vyvolávat rakovinu nebyla hodnocena, v některých produktech (prostředcích osobní péče) se však může vyskytovat 1,4-dioxan, který karcinogenní je.

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Riziko nonylfenolu (a nonylfenol ethoxylátů, jejichž rozkladem nonylfenol vzniká) spočívá v jeho **pomalé biodegradaci a toxicitě pro vodní ekosystémy**. Může se navíc vázat na receptory estrogenu a tím **ovlivňovat reprodukci a dospívání organismů včetně člověka**.

Důvody zařazení do registru

- Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 166/2006 ze dne 18. ledna 2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek a kterým se mění směrnice Rady 91/689/EHS a 96/61/ES, příloha II

Způsoby zjišťování a měření

Úniky nonylfenolu a nonylfenol ethoxylátů lze odhadnout z jejich množství ve spotřebovaných surovinách nebo přípravcích (lze zjistit např. z bezpečnostních listů). Z instrumentálních analýz je možné použít kapalinovou nebo plynovou chromatografii, vhodnými detektory jsou hmotnostní spektrometr nebo fluorescenční detektor. Vzorky je nutné předtím extrahovat vhodným rozpouštědlem, např. kontinuální extrakcí kapalina-kapalina nebo extrakcí pevnou fází. Pro stanovení nonylfenol ethoxylátů je možné použít i manuální metody, většinou se jedná o metody spektrofotometrické. Nejpoužívanějším stanovením je spektrofotometrické stanovení s tetrajodobismutitanem draselným, je však možné použít i jiná vybarvovací činidla, případně stanovovat koncentraci přímou spektrofotometrií v UV oblasti. Nevýhodou těchto metod je jejich neselektivnost – stejným způsobem reagují i jiné druhy povrchově aktivních látek, rušit mohou i další látky, např. huminové. Stanovení je tudíž pouze orientační. Pozornost je nutné věnovat použitému standardu, protože odezva metody závisí na počtu ethoxylových jednotek v molekule nonylfenol ethoxylátu. Výsledky se proto uvádějí v mg.l^{-1} při standardu obsahujícím 10 ethoxylových jednotek jako tzv. BiAS (bismuth active substance).

Ohlašovací práh 1 kg si lze představit například jako vypouštěnou odpadní vodu z provozu, ve které je koncentrace nonylfenolu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Ohlašovací práh je překročen při vypuštění $10\,000 \text{ m}^3$ takové vody. Dalším příkladem může být čistící přípravek. Při používání přípravku obsahujícího například 5 % hm. nonylfenol ethoxylátů je ohlašovací práh pro úniky a přenosy do vody dosažen při spotřebě 20 kg tohoto přípravku ročně.

Další informace, zajímavosti

Jako náhrada nonylfenol ethoxylátů mohou sloužit alkohol ethoxyláty. Tyto povrchově aktivní látky jsou účinnými detergenty, ale jsou méně toxické než nonylfenol ethoxyláty. Navíc snáze biodegradují a meziproducty rozkladu jsou méně toxické než původní molekula. O principu působení povrchově aktivních látek je pojednáno v kapitole věnované velmi podobným látkám – oktylphenolům a oktylphenol ethoxylátům. Informace tam uvedené platí i pro nonylfenol ethoxyláty.

Informační zdroje

- Databáze Eurochem, <http://www.eurochem.cz>
- E.P.A.: Pollutants and toxics, <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/nonylphenol/nonylphenol-fs.html>
- The Chemical Database, University of Akron, <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/Chemicals/8000/7423.html>
<http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/Chemicals/2000/1699.html>
- Encyklopedie Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Nonylphenol>
- Pitter P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT, 1999
- Ekotoxikologická databáze, <http://www.piskac.cz/ETD>
- Ministerstvo životního prostředí ČR, Program na snížení znečištění vod nebezpečnými látkami, [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJRF4FYASL](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJRF4FYASL)
- UNEP/GRID-Arendal, United Nations Environment Programme, <http://www.grida.no/wwfneap/Publication/briefings/Nonylphenol.pdf>

- Sierra Club, environmental update,
http://www.sierraclub.org/toxics/nonylphenol_ethoxylates3.pdf
- Alkylphenoethoxylate Research Council,
<http://www.aperc.org/docs/npnpeabstract.pdf>
<http://www.aperc.org/docs/pittconposter.pdf>
- CHEC, Children's Health Environmental Coalition,
http://www.checnet.org/healthhouse/chemicals/chemicals-detail.asp?Main_ID=927
- USGS, Columbia Environmental Research Center,
http://www.cerc.usgs.gov/Other_Webs/endocrine/17Hickey.htm
- Schmitt, T. M.: Analysis of Surfactants, Marcel Dekker, 2001
- Introduction to Hormone Disrupting Chemicals,
<http://website.lineone.net/~mwarhurst/apeintro.html>
- Světová zdravotnická organizace, <http://www.who.int>
- Servos M.R.: Review of the Aquatic Toxicity, Estrogenic Responses and bioaccumulation of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates, Water Quality Research Canada, 34 (1999), 123-177
- Ying G., Williams B., Kookana R.: Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates – a review, Environment International, 28 (2002), 215– 226
- Environment Canada, http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/Html/GAAG_NPE_WQG.cfm