



Vorlesung Naturwissenschaftliche Grundlagen der Allgemeinen Ökologie

Prof. Georg Karlaganis, Dr. Christof Studer

Beitrag: Umweltverträglichkeitsbeurteilung von Stoffen



Stoffe: De quoi s'agit-il ?

20 Mio.

**chemische Stoffe weltweit
synthetisiert (1954 600'000; 1974
3 Mio.; 1984 7 Mio.; 1994 12 Mio.
2005 ca. 20 Mio.)**

ca. 100'000

**chemische Stoffe weltweit im
Handel (EINECS)**

ca. 3000

**neue chemische Stoffe in der EU
seit 1981 angemeldet**

Ziel des Chemikalienrechts im Bereich Umwelt

**Mensch, Tiere, Pflanzen,
ihre Lebensgemeinschaften und Lebensräume
sowie den Boden vor schädlichen oder lästigen
Einwirkungen
durch den Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen
schützen.**

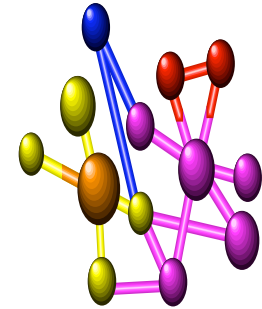


Selbstkontrolle im Chemikalienrecht

Der Hersteller darf einen Stoff, ein Erzeugnis oder einen Gegenstand nur abgeben wenn er,

- a. dessen Umweltverträglichkeit beurteilt hat und**
- b. zur Annahme berechtigt ist, dass dessen Handhabung entsprechend den Angaben auf der Etiketle und der Gebrauchsanweisung die Umwelt und mittelbar über die Umwelt den Menschen nicht gefährden kann.**

Testanforderungen für Neustoffe



Physikalisch-chemisch Eigenschaften

- Schmelzpunkt, Siedepunkt
- Dampfdruck, Dichte,
- Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser, Oberflächenspannung
- Wasserlöslichkeit, Löslichkeit in org. Lösungsmitteln, pKa

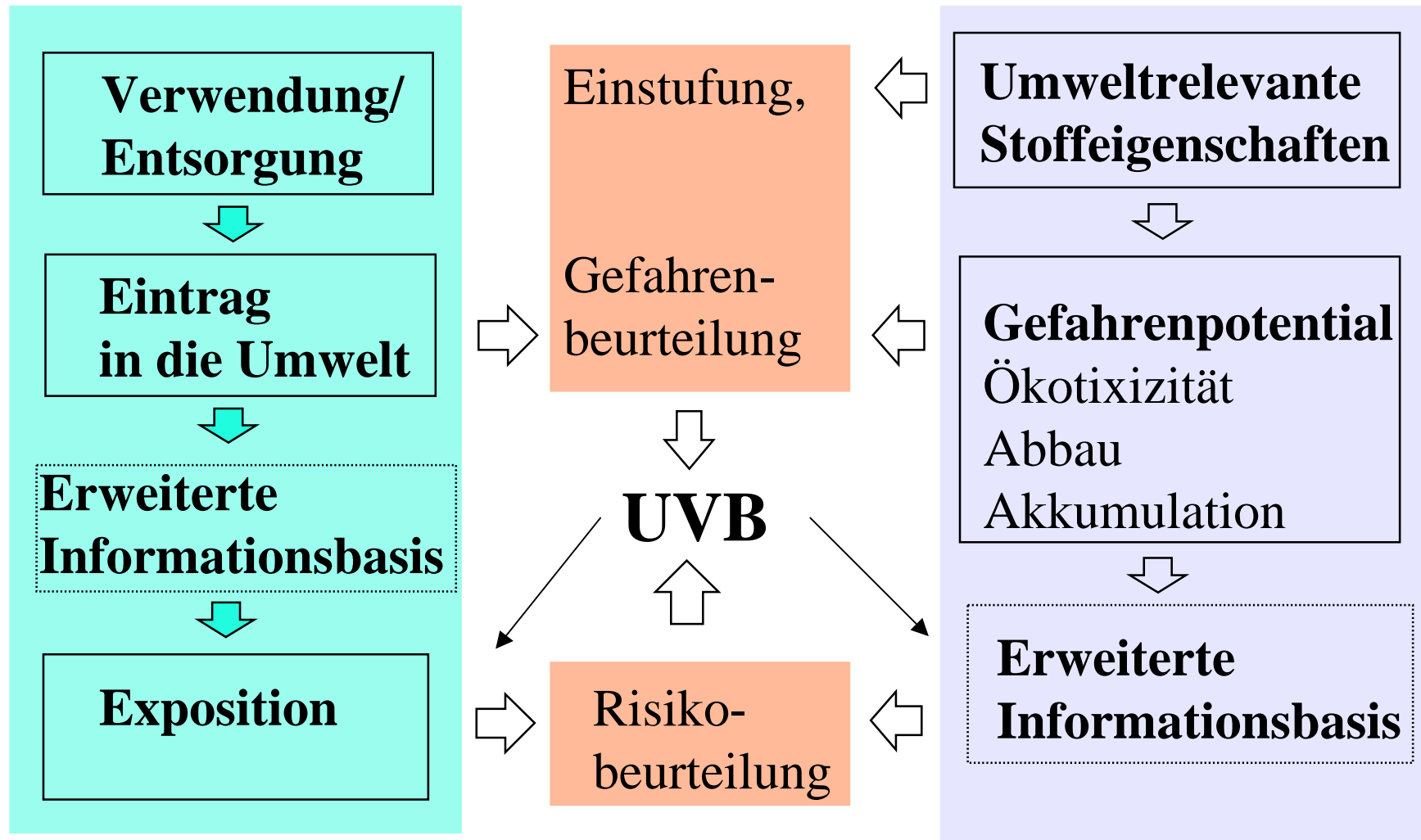
Verhalten in der Umwelt

- Bioabbaubarkeit
- Hydrolyse

Ökotoxizität

- Fischtoxizität (akut)
- Daphnietoxizität (akut, chronisch)
- Mutagenität (bakteriell, nicht-bakteriell)

Prinzip der Umweltverträglichkeitsbeurteilung von Stoffen



Umweltrelevante Eigenschaften

Ökotoxizität

- Akute Toxizität für Fische/Daphnien/Alge:
LC50/EC50 < 10 mg/l
- akute Nagertoxizität, LD50: < 25 mg/kg, oral oder < 50 mg/kg, dermal oder < 0,5 mg/l, inhal. (4 h)
- Mutagenität: positive Testergebnisse
- Chemische Struktur: Vorläufer hochtoxischer Verbrennungs- oder Pyrolyseprodukte (z.B. Dioxine)

Umweltrelevante Eigenschaften II

Abbaubarkeit

- Wasser: nicht inhärent abbaubar (< 20% DOC-Elimination in einem OECD-Inherent Test)
- Boden: $t_{1/2}$ Primärabbau > 90 Tage
- Luft: $t_{1/2}$ Atmosphäre > 90 Tage

Akkumulierbarkeit

Hohe Lipophilie ($\log P_{o/w} > 3$) und keine leichte Abbaubarkeit (negativer Befund in einem OECD-Test für "Ready Biodegradability")

Konsequenzen der Gefahrenbeurteilung

- Der Stoff stellt aufgrund seines Gefährdungspotentials und Eintrags keine Gefahr für die Umwelt dar.
- Der Stoff besitzt ein vertretbares Gefährdungspotential; einfache Massnahmen zur Vermeidung von Gefahren genügen (Gefahrenhinweise und Schutzmassnahmen auf Etiketle, Gebrauchsanweisung und Sicherheitsdatenblatt).
- Zur Beurteilung des Gefährdungspotentials fehlen Daten.
- Der Stoff besitzt ein bedeutendes Gefährdungspotential und wird in die Umwelt eingetragen. Die Gefahrenbeurteilung genügt nicht.

Hauptfragen bei der Beurteilung des Umweltrisikos von Stoffen

1. Wie hoch ist die in der Umwelt (Wasser / Boden / Luft / Biota) zu erwartende Stoffkonzentration ?

Berechnung **PEC (Predicted Environmental Concentration)**

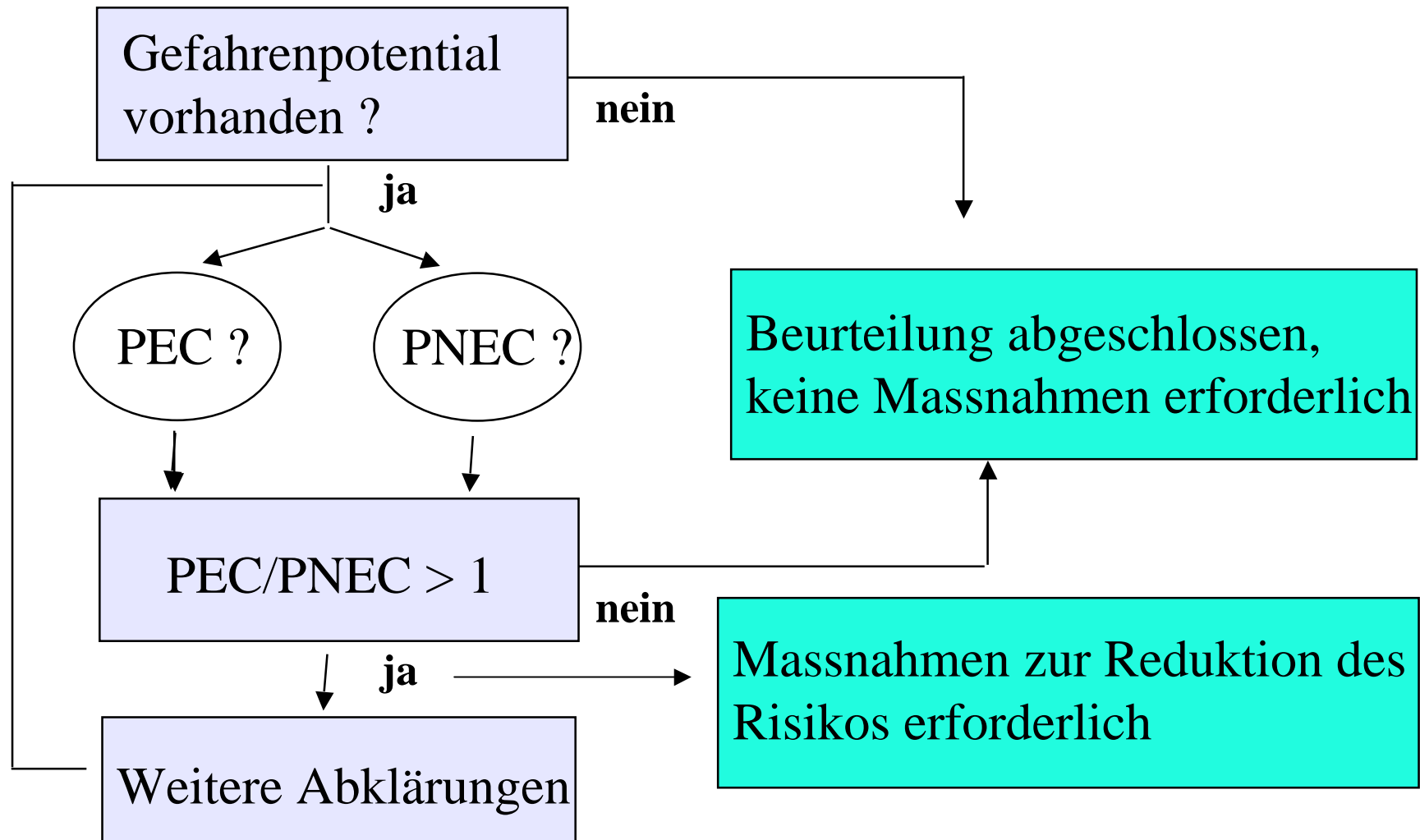
2. Welche Wirkung hat der Stoff in der Umwelt und ab welcher Konzentration sind keine Wirkungen mehr zu erwarten ?

Berechnung **PNEC (Predicted No Effect Concentration)**

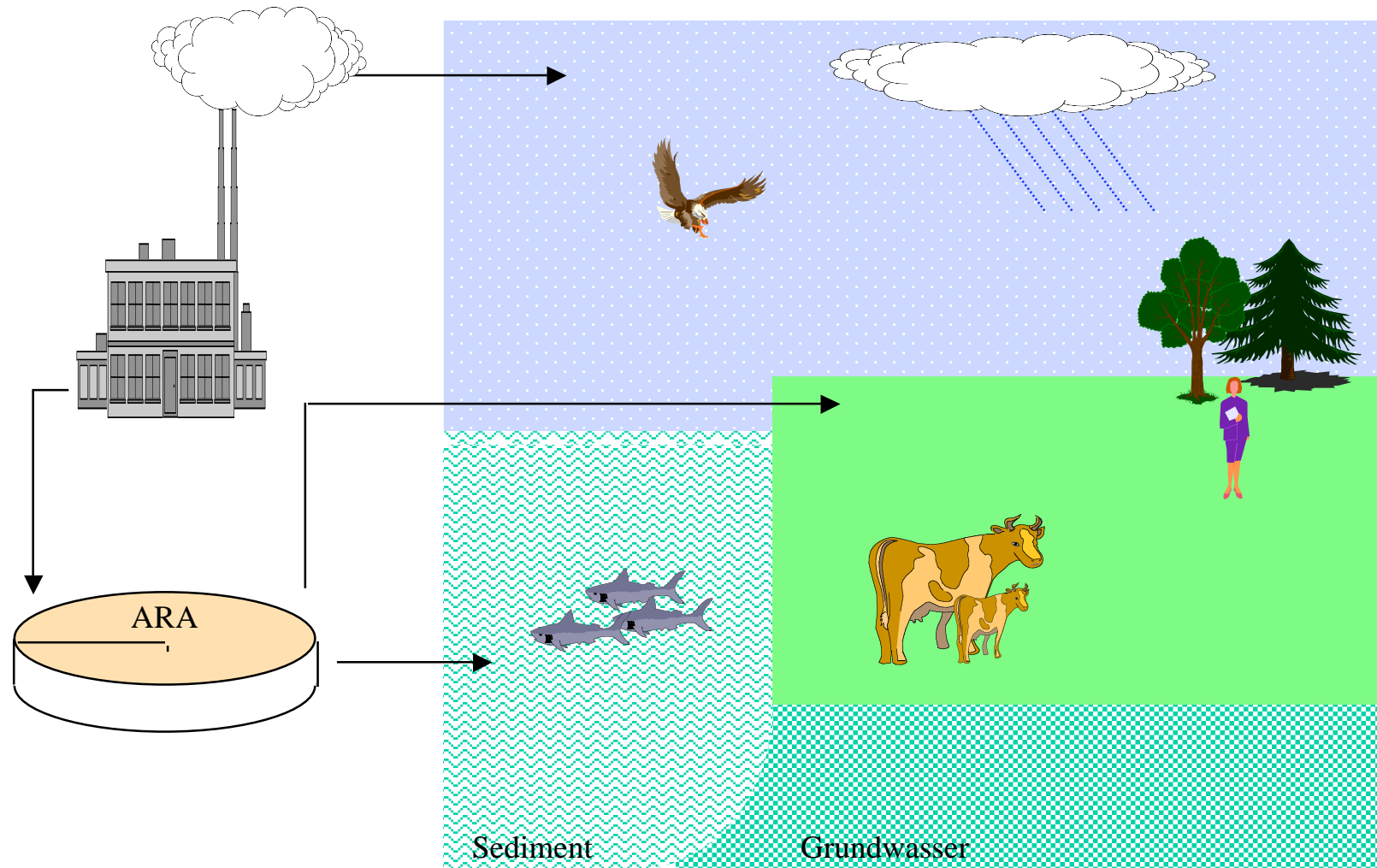
3. Wie hoch ist der Quotient $PEC/PNEC$?

(Beurteilungsgrundlage beim Entscheid über das weitere Vorgehen)

Beurteilung der Umweltverträglichkeit



Emission → Verteilung → Exposition



Verteilungs- und Abbauprozesse in der Umwelt

- Durchmischung
- Austausch
- Sorption/Desorption
- Sedimentation
- Suspension/Rücklösung
- Bioakkumulation
- Bioabbau (aerob, anaerob)
- Hydrolyse
- Photolyse

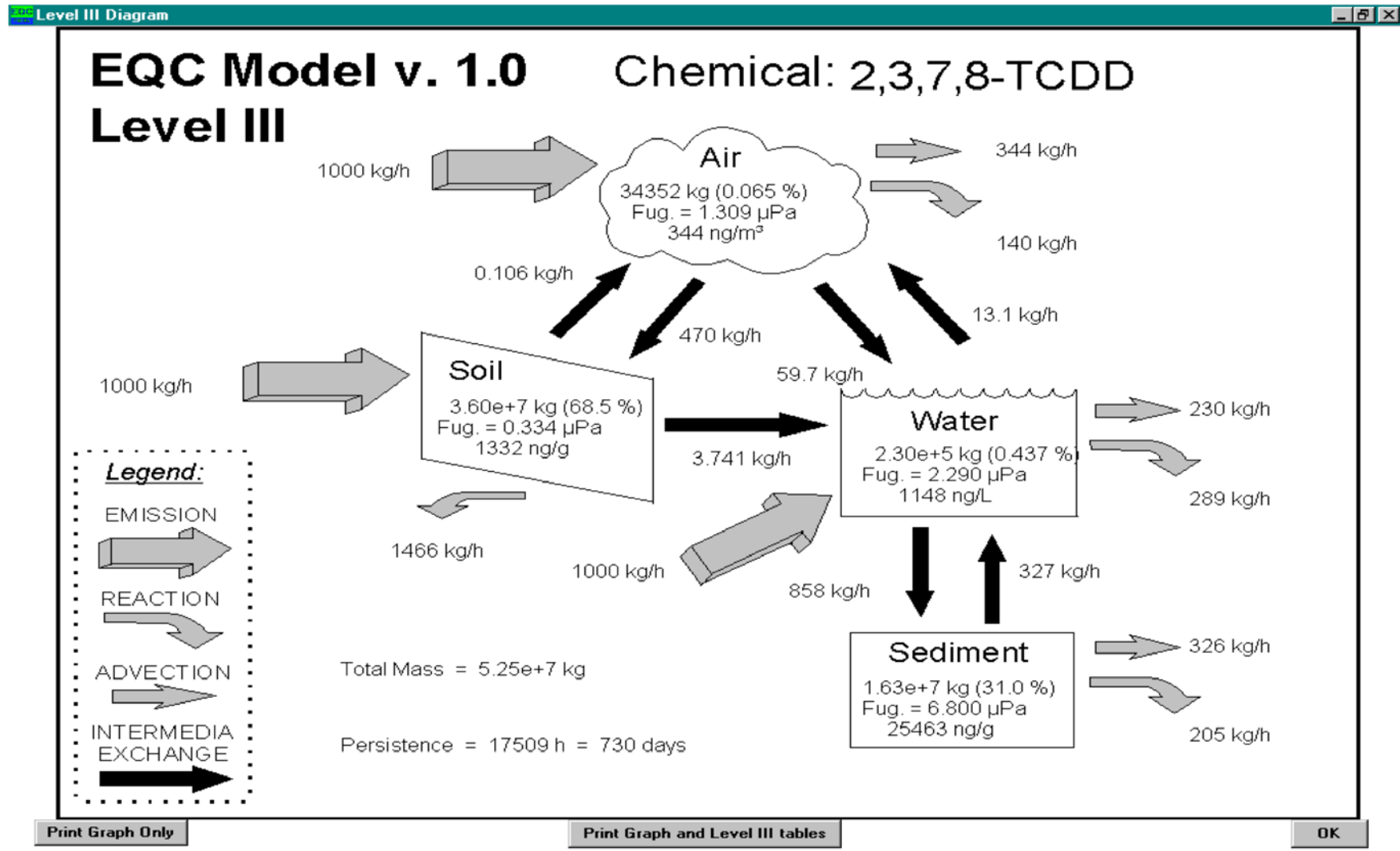
Zusammen mit der Eintragsmenge bestimmen diese Prozesse die Stoffkonzentration in den Umweltkompartimenten

Modelle zur Berechnung der Umweltkonzentrationen

Fugazitätsmodelle: Berechnen die Verteilung eines Stoffs in einer „Einheitswelt“ anhand von Transferkoeffizienten verschiedener Umweltmedien und Abbauraten. Resultat: **Gleichgewichtskonzentrationen**

Lokale Modelle: Berechnen anhand konkreter Annahmen (Emmissionsszenarien, Verdünnungsfaktoren) **lokale „Worst Case“-Belastungen**

Fugazitätsmodell (D. Mackay et al)



Welche Konzentration eines Stoffs ist für die Umwelt tolerierbar ?

Datenbasis: Ergebnisse aus aquatischen und terrestrischen Ökotoxizitätstests

Häufig verwendetes Berechnungsmodell: (deterministisch)

$$\text{PNEC} = \frac{\text{Effektkonzentration}}{\text{Sicherheitsfaktor}^*}$$

* abhängig von Qualität und Quantität der vorhandenen Toxdaten

Sicherheitsfaktoren (aquatische) Organismen

Sicherheitsfaktor (auf niedrigsten Wert anzuwenden)	Voraussetzung
OECD: 1000	Es sind akute LC50-Werte für 1 oder 2 aquatische Organismen vorhanden
EU: 1000	Es sind akute LC50-Werte von Fischen, Krustentiere und Algen vorhanden
OECD: 100	Es sind akute LC50-Werte für Fische, Krustentiere und Algen vorhanden
EU: 100	Es ist 1 chronischer NOEC-Werte für Fische oder Krustentiere vorhanden
EU: 50	Es sind chronische NOEC-Werte von 2 aquatischen Organismen verschiedenen taxonomischer Gruppen vorhanden
OECD und EU: 10	Es sind chronische NOEC-Werte für Fische, Krustentiere und Algen vorhanden
EU: Fallweise	Es sind Felddaten vorhanden

Konzept der Sicherheitsfaktoren (OECD)

- Extrapolation von einer Art auf die empfindlichste Art: 10
- Extrapolation von Akut- auf Langzeitwirkungen: 10
- Extrapolation von Labordaten auf die Umwelt: 10

Annahmen:

Die Empfindlichkeit des Ökosystems entspricht der Empfindlichkeit der empfindlichsten Art

Der Schutz der Struktur eines Ökosystems schützt auch seine Funktion

Beispiel einer Risikobeurteilung

Neuer Farbstoff für Polyacrylfasern

FAT 40'398/D

Phys.-chem.-Eigenschaften

Molekulargewicht:	420
Wasserlöslichkeit:	1000 mg/l

Wirkung von Chemikalien

Ein zentraler Aspekt der Ökotoxikologie ist die Untersuchung und Bewertung der Wirkung von Umweltchemikalien auf die verschiedenen Organisationsebenen Zelle, Organ, Organismus, Population und Ökosystem. Von einer Wirkung wird dann gesprochen, wenn Abweichungen vom normalen Erscheinungsbild auftreten und der Verdacht einer Schädigung besteht.

Relevante Messgrößen:

LC50/EC50 (concentration where 50% of test organisms are dead or severely affected);

NOEC (no observed effect concentration)

FAT 40'398/D

Ökotoxizität

Fisch LC50 (96h):	6.9 mg/l
Daphnia magna EC50 (48h):	0.15 mg/l
Alge EC50 (72h):	0.01 mg/l
Alge NOEL (72h):	0.004 mg/l

Mutagenität

Ames-Test (ohne Akt.):	neg.
(mit Akt.):	pos.
Nichtbakterieller Tests:	neg.

Beispiel einer Risikobeurteilung / Neuer Farbstoff für Polyacrylfasern

Abbaubarkeit

Das Gegenstück zur Persistenz von Umweltchemikalien ist ihre Abbaubarkeit. Zur vollständigen Bewertung des Verhaltens einer Substanz ist auch die Untersuchung ihrer Umwandlungen sowie die Erfassung der Zwischen- und eventuell auch Endprodukte notwendig.

Relevante Messgrößen:

- **Halbwertszeit ($t_{1/2}$)**
- **Prozentuale Mineralisation nach 28d**

Persistenz

Eine Substanz ist unerwünscht persistent, wenn eine messbare Menge davon in irgendeiner nachweisbaren chemischen Form weiter existiert. Eine optimale Chemikalie hätte offensichtlich nur eine solche Stabilität, die gerade ausreicht, dass sie ihre Funktion ausübt und keinen verbleibenden Rückstand hinterlässt. Da dies schwer zu erreichen ist, muss der Anwendungsrhythmus mit Bezug zur Funktionsdauer immer berücksichtigt werden. Deshalb muss der Wirkungsdauer-Rhythmus einer Chemikalie nicht nur ihre Stabilität, sondern ebenfalls das spätere Vorhandensein in irgendeiner chemischen Form berücksichtigen.

Akkumulation

Definition

Die unerwünschte Anreicherung von Chemikalien in bestimmten Umweltkompartimenten. Die Konzentration der Substanz wird dabei nicht absolut bewertet, sondern in Relation zur Konzentration in der Umgebung des Organismus

Relevante Messgrößen:

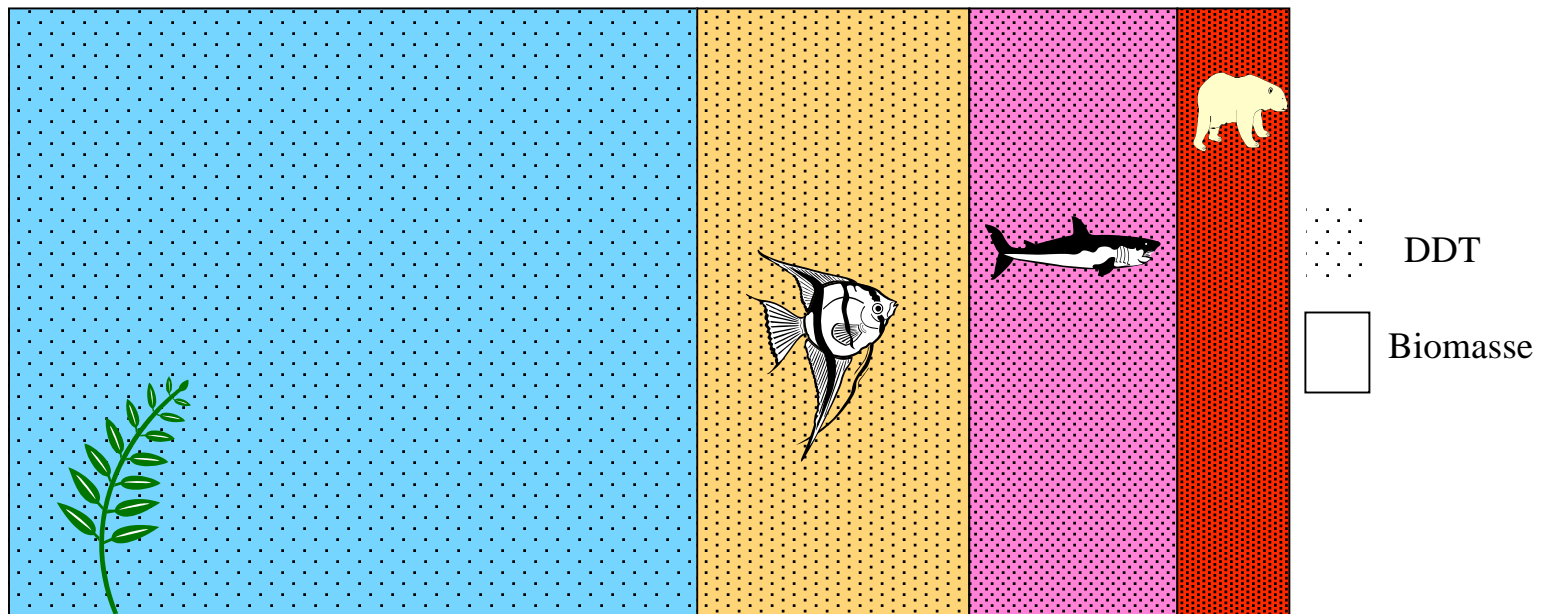
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ($\log P_{o/w}$);

Bioakkumulationsfaktor (BCF)

Biomagnifikation

Definition

Anreicherung einer Chemikalie innerhalb einer Nahrungskette infolge Aufnahme kontaminierter Nahrung.



Beispiel einer Risikobeurteilung

Neuer Farbstoff für Polyacrylfasern

FAT 40'398/D

Abbau/Elimination

Biologischer Abbau: nicht abbaubar

Elimination am Klärschlamm: ca. 50%

Akkumulationstendenz

Verteilungskoeffizient $\log P_{o/w}$: 0.9

FAT 40'398/D

PNEC-Berechnung

niedrigster akuter LC50/EC50: 11 µg/l (Algen)

notwendiger Sicherheitsfaktor (EU): 100

(akute Toxdaten von drei taxonomischen
Gruppen vorhanden, Stossbelastung)

$$\mathbf{PNEC = 11 \mu\text{g/l} / 100 = 0.1 \mu\text{g/l}}$$

FAT 40'398/D

PEC-Berechnung

Emissionsszenario (Färberei)

Eingefärbte Textilmenge:	1 to/d
Verwendete Farbstoffmenge pro Tonne Textil (FM):	20 kg
Aufziehgrad (f):	98%
Abbau in der Kläranlage (ab):	0%
Adsorption am Klärschlamm (ad):	50%
Abwasseranfall in Kläranlage (AM):	5 Mio l/d
Verdünnungsfaktor Auslauf Kläranlage/Vorfluter (v):	10

Eintrag ins Abwasser = $FM \cdot (100-f)/100 \cdot (100-ab)/100 \cdot (100-ad)/100$

$$PEC = \text{Eintrag ins Abwasser} / AM \cdot V = 0.2 \mu\text{g/l}$$

FAT 40'398/D

Risikobeurteilung

$$\text{PEC/PNEC} = >1$$

Unterhalb der Kläranlage, in welche eine Färberei ihre Abwässer einleitet, besteht im Fluss das Risiko einer Schädigung des Ökosystems



Der Farbstoff wurde zurückgezogen