

Anregungen für Aufgaben zum Artikel

Bewertung des Umweltverhaltens von Stoffen unter REACH

G. Stenz, J. Bohrmann, H. Hollert

Aufgabe 1 (zu Abschnitt 1 des Artikels)

Die Schüler sollen für ein im Schullabor existierendes Lösungsmittel auf der ECHA-Homepage prüfen, ob hierzu bereits eine Registrierung durchgeführt wurde:

<http://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/registered-substances>

Er lernt dabei den Umgang mit öffentlich zugänglichen Stoffdatenbanken. Der Stoff kann am besten über die CAS-Nummer, die EC-Nummer oder den Stoffnamen (englische Bezeichnung) gesucht werden. Für Altstoffe (sog. EINECS-Stoffe, European Inventory of Existing Chemical Substances) beginnt die EC-Nummer immer mit der Zahl „2“; z. B. 200-662-2. Die EC-Nummer kann über die Internet Seite des European Chemicals Bureau (Vorgängerbehörde der ECHA) ermittelt werden:

<http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=ein>

Die Schüler sollen die physikalischen und ökotoxikologischen Grunddaten ermitteln und die GefahrenEinstufung und -kennzeichnung gemäß DSD (Stoffrichtlinie = R-/S-Sätze) und nach dem neuen Einstufungssystem CLP (= GHS) durchführen. In der Regel steht die vertrauenswürdigste Studie an oberster Stelle und wird als „Key Study“ gekennzeichnet. Welche H-Sätze sind mit der GefahrenEinstufung verbunden (siehe Bereich „Classification and Labelling“ sowie CLP-Verordnung

http://www.reach-clp-helpdesk.de/de/Downloads/CLP-VO/CLP_GHS_VO.pdf?__blob=publicationFile&v=2?)

Aufgabe 2 (zu Abschnitt 2 des Artikels)

Für das oben gewählte Lösungsmittel sollen für die drei trophischen Ebenen Alge/Cyanobakterien - Invertebraten - Fisch die Effektkonzentration für akute aquatische Toxizität im Registrierungsdossier ermittelt werden (siehe Bereich „Ecotoxicological Information“, Unterabschnitt „Aquatic Toxicity“). Es sollte die oberste angegebene Studie betrachtet werden (in der Regel ist das eine sogenannte Key Study). Wird aufgrund der gefundenen Werte der Stoff als wassergefährdend eingestuft? Begründung?

Kaliumcyanid ist als akut wassergefährdend Kategorie 1 eingestuft. Weshalb? Begründung? (Es ist zu beachten, dass die Cyanide als Stoffgruppe bewertet wurden. In der Datenbank wird dies als sogenanntes „Read across“ bezeichnet).

Aufgabe 3 (zu Abschnitt 3 des Artikels)

Nenne Faktoren, die die Charakteristik des Eintrags und die Verteilung von Stoffen in der Umwelt beeinflussen können.

Beispiele:

zeitliche Faktoren: z. B. kontinuierlich, zeitlich abgegrenzt bei Kampagnen wie Ernte, Weinlese, Unfälle

räumliche Faktoren: Punktquellen vs. diffuse Quellen

stoffliche Faktoren: Stoffe liegen im wässrigen Umweltmedium gelöst vor oder sind bereits beim Eintrag an Partikel adsorbiert bzw. sind schwer löslich oder gehen in die Dampfphase über

Aufgabe 4 (zu Abschnitt 3 des Artikels)

Mit mathematischen Modellen lassen sich anhand von Emissions- und Expositionsszenarien und Verdünnungsfaktoren lokale Belastungen von Umweltkompartimenten berechnen.

Es stellt sich die Frage, ob bei einer Einleitung eines Stoffes X in einen Fluss ein unannehmbares Risiko vorliegt (**Risk Characterisation Ratio**, $RCR > 1$) oder ob dieses als beherrscht angesehen werden kann ($RCR \leq 1$).

Bsp.:

Annahmen zur Exposition:

Ein kommunales Klärwerk bereitet Abwässer von 10 000 Personen auf.

Pro Person fallen 200 Liter Abwasser pro Tag an, die kontinuierlich im Verlauf des Tages entstehen (keine Stoßzeiten).

Ein neuer Waschmittelwirkstoff (Stoff X) wird von allen Haushalten eingesetzt.

Jede Person emittiert pro Tag 5 g Stoff X ins Abwasser.

Der Stoff X wird in der Kläranlage zu 90 % abgebaut.

Durchflussvolumen des Flusses: 18 000 m³/d

Annahmen zur aquatischen Toxizität:

Es liegen folgende ökotoxikologischen Daten vor:

Fisch LC₅₀ (96 h): 7,2 mg/l

Daphnia magna EC₅₀ (48 h): 0,85 mg/l

Alge EC₅₀ (72 h): 0,15 mg/l

Sicherheitsfaktoren:

Verfügbare Toxizitätsdaten	Sicherheitsfaktor
Drei akute Studien von drei trophischen Stufen	1000
Eine chronische Studie	100
Zwei chronische Studien von zwei trophischen Stufen	50
Drei chronische Studien von drei trophischen Stufen	10

Antwort:

Berechnung der Predicted Environmental Concentration (PEC)

Berechnung der gesamten Abwassermenge, die in der Kläranlage pro Tag anfällt:

$$10\,000 \text{ Personen} \times 200 \text{ Liter pro Person und Tag} = 2\,000\,000 \text{ l/d bzw. } 2\,000 \text{ m}^3/\text{d}.$$

Berechnung der Konzentration des Stoffes X im Kläranlagenzulauf (ungeklärtes Abwasser):

$$c(\text{Stoff X})_{\text{Zulauf}}: 5 \text{ g pro Person und Tag} / 200 \text{ Liter pro Person und Tag} = 0,025 \text{ g/l}.$$

Berechnung der Konzentration des Stoffes X im Kläranlagenablauf (geklärtes Abwasser):

Es werden 90 % abgebaut, d. h. es verbleiben 10 % Stoff X

$$c(\text{Stoff X})_{\text{Ablauf}} = 0,025 \text{ g/l} \cdot 0,1 = 0,0025 \text{ g/l}$$

Berechnung des Verdünnungsfaktors:

$$\text{Verdünnungsfaktor: } \frac{2000 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}}{2000 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} + 18000 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}} = \frac{1}{10}$$

Berechnung der Konzentration des Stoffes X im Fluss:

$$c(\text{Stoff X})_{\text{Ablauf}} = 0,0025 \text{ g/l} \cdot 0,1 = 0,00025 \text{ g/l} = 250 \text{ } \mu\text{g/l}$$

Berechnung der Predicted No Effect Concentration (PNEC)

Es sind drei Studien zur akuten Toxizität von drei trophischen Stufen vorhanden. Damit beträgt der Sicherheitsfaktor AF = 1000 (siehe Tabelle).

Die empfindlichste Spezies ist die Alge:

$$\text{Alge EC}_{50} (72 \text{ h}): 0,15 \text{ mg/l} = 150 \text{ } \mu\text{g/l}$$

Ableitung des PNEC:

$$PNEC = \frac{EC_{50}(Alge)}{AF} = \frac{150 \frac{\mu g}{l}}{1000} = 0,15 \frac{\mu g}{l}$$

Berechnung des Risikoquotienten RCR

Für den Risikoquotienten gilt:

$$RCR = \frac{PEC}{PNEC} = \frac{250 \frac{\mu g}{l}}{0,15 \frac{\mu g}{l}} = 1667$$

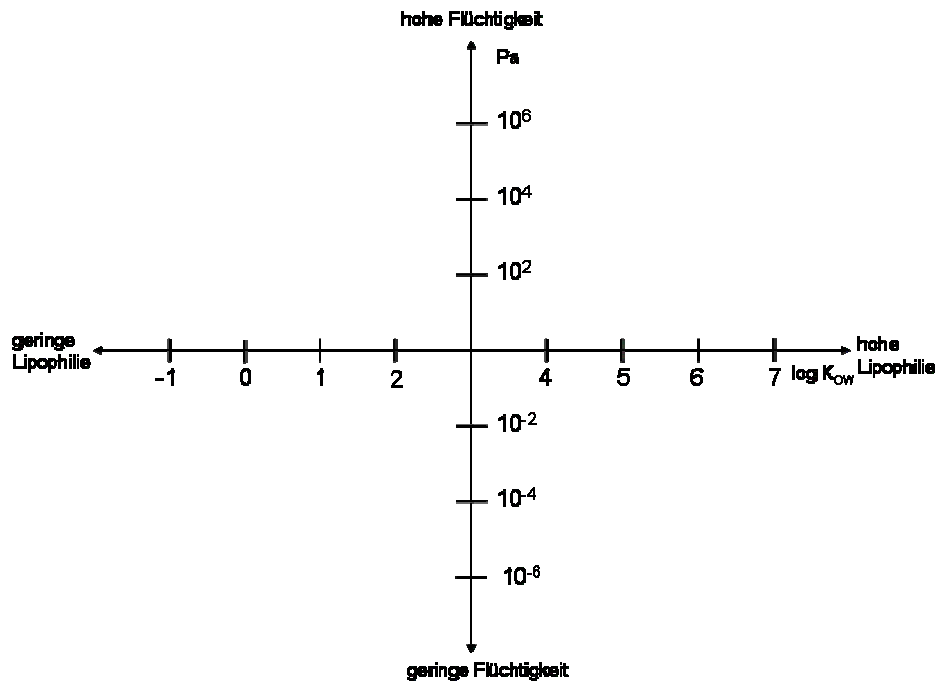
Daraus folgt, dass das Risiko als nicht beherrscht angesehen werden muss.

Die Schüler können diskutieren, welche Maßnahmen das registrierende Unternehmen ergreifen kann, um (evtl.) das Risiko beherrschbar zu machen.

- Bsp.
- a) Durchführung von Langzeitstudien, in der Hoffnung, günstigere Effektkonzentrationen zu erhalten
 - b) Einsatz von geringeren Konzentrationen des Stoffes X im Waschmittel.
 - c) Entwicklung von Derivaten des Waschmittelwirkstoffs mit geringerer aquatischer Toxizität

Aufgabe 5 (zu Abschnitt 5 des Artikels)

Die unten aufgeführten Stoffe sollen in das dargestellte Koordinatensystem eingetragen werden. Welche Zusammenhänge bestehen zwischen den physikalischen Eigenschaften Dampfdruck und $\log K_{OW}$ für bestimmte Stoffgruppen? Welche Gründe könnten es hierfür geben? Könnte es ähnliche Korrelationen zwischen anderen physikalischen Größen geben?

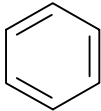
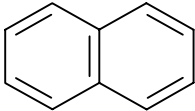
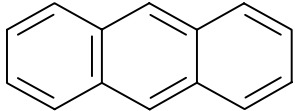


Stoffname	EC-Nummer	Dampfdruck in Pa	$\log K_{OW}$
Fluormethan	209-796-6	3300000 bei 20°C	0,77
Chlormethan	200-817-4	573300 (bei 25 °C)	0,91
Trifluormethan	593-53-3	89000 bei 20 °C	2,4
Trifluoressigsäure	200-929-3	14600 (bei 25 °C)	-2,1
Tetrachlorkohlenstoff	200-262-8	12000 (bei 20 °C)	2,83
Chlorbenzol	203-628-5	1173 (bei 20 °C)	2,98
Trichloressigsäure	200-927-2	26 (bei 25 °C)	1,44
1,4-Dichlorbenzol	203-400-5	53 (bei 25 °C)	3,37
1,2,4-Trichlorbenzol	204-428-0	26 (bei 25 °C)	4,16
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	202-466-2	10 (bei 25 °C)	4,63
Pentachlorbenzol	210-172-0	2,2 (bei 20 °C)	4,88
Hexachlorbenzol	204-273-9	0,02 (bei 25 °C)	5,31
2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl	251-773-8	$4,74 \times 10^{-4}$ (bei 25 °C)	7,55

Aufgabe 6 (zu Abschnitt 5 des Artikels)

Als persistent, potenziell bioakkumulierbar und toxisch sind auch die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) bekannt. Sie leiten sich vom Benzol ab und werden bei hohen Temperaturen und hohem Druck aus kleineren Kohlenwasserstoffeinheiten gebildet, wenn ein Sauerstoffdefizit besteht bzw. keine Oxidationsmittel als Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Kondensierte aromatische Ringsysteme haben ausgedehnte π -Elektronensysteme und sind deshalb sehr stabil. Sie sind nur sehr schwer metabolisierbar, da dabei das aromatische System teilweise aufgebrochen werden muss. Mit steigendem „Kondensationsgrad“ steigt auch die Hydrophobie und das Adsorptionsvermögen an Böden und Sedimente. Viele PAK wirken (umwelt-)toxisch.

Tabelle: Basisdaten von Benzol, Naphthalin und Anthracen

	Benzol	Naphthalin	Anthracen
Summenformel	C ₆ H ₆	C ₁₀ H ₈	C ₁₄ H ₁₀
Strukturformel			
EC Nummer	200-753-7	202-049-5	204-371-1
CAS Nummer	71-43-2	91-20-3	120-12-7
Molare Masse in g mol ⁻¹	78,1	128,2	178,2
Aggregatzustand	flüssig	fest	fest
Dichte in g/cm ³ bei 20 °C	0,88	1,09	1,13
Schmelzpunkt in °C bei 1013 hPa	5,5	80,3	218
Siedepunkt in °C bei 1013 hPa	80,1	218,1	342
Dampfdruck in Pa bei 25 °C	11600	10,5	8,8·10 ⁻⁴
Wasserlöslichkeit in mg l ⁻¹ bei 25 °C	1790	31,7	0,47
Henry-Konstante K _H in Pa m ³ mol ⁻¹ bei 25 °C	557,1	43	3,56
log K _{OW} bei 25 °C	2,13	3,40	4,65
BCF-Werte	24	23-500	420-6000

	Benzol	Naphthalin	Anthracen
Halbwertszeit Luft	13,4 d	12-24 h	9,63 h
Halbwertszeit Oberflächenwasser	4,8 h	14 d	13-42 d
Halbwertszeit Meerwasser	3,1 d	keine Angaben	keine Angaben
Halbwertszeit Boden/Sediment	5-16 d	30-182 d	420-1250 d
NOEC aquatische Organismen mg/l	0,17 bis 98	0,37-2,78	0,0012 bis 0,012

Die Schüler sollen anhand der physikalischen Grunddaten der Stoffe Benzol, Naphthalin und Anthracen das Umweltverhalten und die Verteilung in den Umweltkompartimenten Wasser, Sediment, Boden und Luft qualitativ vergleichen.

Aufgabe 7 (zu Abschnitt 6 des Artikels)

a) Die maximalen Konzentrationen von Benzol, Naphthalin und Anthracen in einem Fisch, der einem Umgebungswasser ausgesetzt ist, das $5 \cdot 10^{-9}$ mol/l Benzol, Naphthalin bzw. Anthracen enthält, soll berechnet werden.

Antwort (Beispiel Naphthalin):

$$\begin{aligned}\log BCF &= 0,85 \log K_{ow} - 0,70 \\ \log BCF &= 0,85 \log(10^{3,4}) - 0,70 = 2,19 \\ BCF &= 155\end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}c_{Naphthalin}(Fisch) &= BCF \cdot c_{Naphthalin}(Wasser) \\ c_{Naphthalin}(Fisch) &= 155 \cdot (5 \cdot 10^{-9}) \frac{mol}{l} = 7,75 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{l}\end{aligned}$$

b) Für die Bestimmung des BCF normiert auf den Lipidgehalt des Fisches (5 %) aus dem K_{ow} existiert folgende Korrelationsgleichung:

$$\log BCF = 0,89 \log K_{ow} + 0,61$$

Berechne den BCF und diskutiere das Ergebnis im Vergleich zum BCF bezogen auf das Nassgewicht.

Antwort:

$$\begin{aligned}\log BCF &= 0,89 \log(10^{3,4}) + 0,61 = 3,64 \\ BCF &= 4365\end{aligned}$$

Es findet eine fast 30 mal größere Anreicherung im Fettgewebe des Fisches statt. Naphthalin akkumuliert somit vornehmlich im Fettgewebe. Verliert der Fisch seine Fettreserven, so kann es zu einer raschen Freisetzung von akkumulierten Stoffen aus dem Fettspeicher im Organismus kommen und ggf. können damit Effektkonzentrationen z. B. in Zielorganen erreicht werden.

Aufgabe 8 (zu Abschnitt 6 des Artikels)

Beim Verfahren zur BCF-Bestimmung an aquatischen Organismen wird die OECD 305 (Durchflusseperiment) angewendet. Insbesondere für Chemikalien hoher Lipophilität ($\log P > 5$) stellt die Durchführung von Biokonzentrationsstudien jedoch häufig ein Problem dar. Diskutieren sie mögliche Schwierigkeiten bei der Testdurchführung und die Grenzen der Aussagekraft der Studie an hochlipophilen Stoffen.

Antwort: Die schlechte Wasserlöslichkeit lipophiler Substanzen beeinträchtigt die Einstellung stabiler Testkonzentrationen und kann unter bestimmten Bedingungen zu unpräzisen Messungen der Testsubstanz im Medium führen. Außerdem findet eine verstärkte Adsorption an Feststoffpartikel wie Schwebstoffe oder die Glaswand des Testgefäßes statt.

Erläuterungen: Zudem reichern sich Chemikalien in der Umwelt mit steigender Hydrophilie verstärkt über die Nahrungskette an, so dass den Biomagnifikationsprozessen eine höhere Beachtung geschenkt werden müsste. Für Chemikalien mit schlechter Wasserlöslichkeit wird daher zukünftig im Rahmen der revidierten Richtlinie OECD 305 ein alternatives Testdesign zur Durchführung von Bioakkumulationsstudien auf Basis von Fütterungsexperimenten zur Wahl stehen. Ziel dieser Studien ist die Bestimmung eines Biomagnifikationsfaktors (BMF). Ist der BMF-Wert größer als 1, so findet eine Anreicherung über die Nahrungskette statt.

Aufgabe 9 (zu Abschnitt 7 des Artikels)

Welcher der drei Stoffe Benzol, Naphthalin und Anthracen besitzt das höchste Bioakkumulationspotenzial? Welcher Stoff kann sich aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften wahrscheinlich am meisten über die Nahrungskette anreichern?

Einer der drei in Tabelle 4 aufgeführten Stoffe wurde im Jahr 2008 auf die Kandidatenliste der Stoffe mit besonders besorgniserregenden Eigenschaften gemäss REACH Anhang XV aufgenommen, da die PBT-Kriterien als erfüllt betrachtet werden. Um welchen Stoff und um welche Eigenschaften handelt es sich? Das Dossier gemäß REACH Anhang XV für den Stoff kann über folgende Internetadresse heruntergeladen werden:

<http://echa.europa.eu/documents/10162/242e396a-24dc-4c9c-a27a-d8686a241fab>.

Aufgabe 10 (zu Abschnitt 7 des Artikels)

Die Schüler sollen geeignete Risikominimierungsmaßnahmen bei Herstellung und Handhabung des Stoffes Benzol aufgrund der in Tabelle angegebenen Stoffeigenschaften definieren und den gewünschten Effekt der Maßnahme erläutern.

Antwort: Bei der Herstellung von Benzol ist die entscheidende physikalische Größe der Dampfdruck für die Abschätzung der Emissionen, d.h. es ist vornehmlich von einer Belastung des Menschen und der Umwelt über die Luft auszugehen. Da Benzol auch als krebserregend eingestuft ist, sollten möglichst hohe Sicherheitsstandards zur Minimierung der Luftbelastung umgesetzt werden. Dies erfordert den Einsatz von absolut dichten Pumpen, Verrohrungen und Ventilen zur Senkung der Verdunstungsemissionen. Gegebenenfalls sollten die Arbeiter, die Benzol gegenüber exponiert sind Handschuhe und Atemschutz tragen.

Jedoch besitzt Benzol auch eine nicht zu unterschätzende Wasserlöslichkeit, sodass die Benzolbelastung des Wassers kontinuierlich überprüft werden sollte. Benzolhaltiges Abwasser sollte niemals ungereinigt in die Vorfluter (Oberflächengewässer) eingeleitet werden.

Benzolhaltige Abfälle sollten thermisch behandelt werden.