



Ferntransportpotential von Chemikalien – Wie kann diese besorgniserregende Stoffeigenschaft in der PBT-Bewertung unter REACH berücksichtigt werden?

Juliane Ackermann (juliane.ackermann@UBA.de), Lena Vierke (lana.vierke@UBA.de), Fachgebiet IV 2.3 „Chemikalien“ Umweltbundesamt; Martin Scheringer (scheringer@chem.ethz.ch), Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften ETH Zürich

Zusammenfassung

In der Europäischen Chemikalienverordnung REACH gelten Stoffe mit persistenten, bioakkumulierenden und toxischen bzw. sehr persistenten und sehr bioakkumulierenden Eigenschaften (PBT/vPvB-Stoffe) als besonders besorgniserregend für die Umwelt („Substances of Very High Concern“ - SVHC). Eine weitere Besorgnis kann der Transport von Stoffen über sehr weite Strecken sein, wenn diese in der Umwelt nicht oder nur sehr langsam abgebaut werden. So gelangen Stoffe bis in entlegene Regionen und können dort empfindliche Ökosysteme beeinflussen. In der PBT-Bewertung unter REACH wird der Ferntransport (Long-Range-Transport - LRT) eines Stoffes bzw. sein Ferntransportpotential (Long-Range-Transport Potential - LRTP) bisher nicht berücksichtigt. Es sind jedoch Methoden vorhanden, um LRT nachzuweisen (bspw. Umweltmonitoringdaten) bzw. LRTP zu berechnen (OECD Tool) und somit in die Bewertung besorgniserregender Stoffeigenschaften auch unter REACH einfließen zu lassen. Beispielsweise könnte dies bei „borderline“ PBT-Stoffen eine entscheidende zusätzliche Bewertung sein. Bei „borderline“ PBT-Stoffen wird eines der PBT-Kriterien nur knapp verfehlt. Die Berücksichtigung des LRTP kann das fehlende Kriterium in der PBT-Bewertung eines Stoffes ergänzen und die Identifikation als SVHC erfordern.

1. Einleitung

Ziel der Europäischen Chemikalienverordnung REACH (EC NO 1907/2006) ist unter anderem die Gewährleistung eines hohen Schutzniveaus für Mensch und Umwelt. Um dieses Ziel zu erreichen, liegt ein Hauptaugenmerk auf Stoffen mit besonders besorgniserregenden Eigenschaften („Substances of Very High Concern“ - SVHC). Eine zentrale Aufgabe der Behörden ist es, diese Stoffe zu erkennen und ihre Verwendung EU-weit zu regulieren, um Risiken für Mensch und Umwelt zu vermeiden. Zu den für die Umwelt relevanten SVHCs gehören Stoffe, die persistent, bioakkumulierend und toxisch bzw. sehr persistent und sehr bioakkumulierend sind (PBT/vPvB-Stoffe) sowie Stoffe, von denen eine vergleichbare Gefahr für Mensch und Umwelt ausgeht (z.B. endokrin wirksame Stoffe).

Ebenfalls Grund zur Sorge gibt der Nachweis von Stoffen fernab ihrer Einsatzgebiete. Vor allem persistente Stoffe können aufgrund ihrer Langlebigkeit bis in entlegene Regionen wie der Arktis oder in Gebirgsregionen gelangen und dort empfindliche Ökosysteme stören. Dieser Fern-

transport (LRT) bzw. das Potential eines Stoffes zum Ferntransport (LRTP) wird in der aktuellen Fassung der REACH-VO jedoch nicht explizit als kritische Stoffeigenschaft berücksichtigt. Wie LRTP in der PBT-Bewertung unter REACH berücksichtigt werden kann, wird im Folgenden auch mit Hilfe von Beispielen diskutiert.

2. Was ist Ferntransport?

Der Transport eines Stoffes in der Umwelt über sehr weite Strecken, d.h. über mehrere hundert Kilometer, wird als Ferntransport bezeichnet. Dieser Ferntransport kann auf unterschiedlichen Wegen bzw. aufgrund unterschiedlicher Transportprozesse erfolgen. Matthies et al. (2011) betrachteten den Transport von Stoffen mit Hilfe von Meeresströmungen, wandernden Tierarten und durch Bindung an (Mikro-)Plastik-Partikeln im Vergleich zum Transport mit Luftströmungen in der Atmosphäre. Da der Transport in der Luft um ein bis zwei Größenordnungen schneller ist als in Wasser, ist für viele Stoffe der Ferntransport in der Luft dominierend. Der Transport eines Stoffes mit wandernden Tierarten kann lokal von Bedeutung sein, im globalen Maßstab ist dieser Weg hingegen vernachlässigbar. Ebenso scheint der Transport mit Hilfe von (Mikro-)Plastik-Partikeln für die meisten Stoffe vernachlässigbar zu sein. Ausgenommen hiervon können jedoch Stoffe sein, die in hohen Konzentrationen in der Plastik-Matrix enthalten sind. Diese Ausnahme gilt aber nur für Stoffe, die nicht flüchtig sind und stark an die Partikel adsorbieren oder die nicht hauptsächlich in Luft oder Wasser transportiert werden (Matthies et al., 2011).

Die Verteilung eines Stoffes zwischen den verschiedenen Umweltmedien Luft, Wasser, Boden und Sediment ist ein erster entscheidender Faktor für den Ferntransport. Beschrieben werden kann diese Verteilung mit Hilfe verschiedener Verteilungskoeffizienten (z.B. Oktanol/Wasser: $\log K_{OW}$, Luft/Wasser: $\log K_{AW}$). Die Entfernung, die ein Stoff z.B. mit den Luftströmungen zurücklegt, wird zum einen von der Strömungsgeschwindigkeit und zum anderen von der Verweildauer des Stoffes in der Luft bzw. der Atmosphäre bestimmt. Hierfür sind die verschiedenen Abbauprozesse und die sich ergebende Halbwertszeit im jeweiligen Umweltkompartiment entscheidende Faktoren. In der Stockholm-Konvention (2004) für die Identifizierung von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) wurde eine Halbwertszeit in der Atmosphäre >2 Tage als Kriterium für den Nachweis eines Ferntransportpotentials festgelegt. Mit Hilfe der intrinsischen Stoff-Eigen-

schaften, den Verteilungskoeffizienten und den Abbau-Halbwertszeiten ist eine Abschätzung des Ferntransportpotentials eines Stoffs möglich. Die alleinige Betrachtung einzelner Informationen z.B. von der Abbau-Halbwertszeit in Luft reicht nicht aus, da ein Stoff mit einer Halbwertszeit in der Luft von >2 Tagen nur ferntransportiert wird, wenn er sich auch tatsächlich in die Luft verteilt (Matthies et al., 2011).

3. Warum ist Ferntransport besorgniserregend?

Stoffe, die ein Ferntransportpotential besitzen, verteilen sich über weite Strecken und unabhängig von internationalen Grenzen, wenn sie in die Umwelt gelangen. Dabei können sie bis in entlegene, sensible Ökosysteme (z.B. Arktis, Alpen) transportiert werden und diese schädigen. Vor allem in kalten Regionen ist mit einer Anreicherung dieser Stoffe zu rechnen, da eine Remobilisierung nach erfolgter Deposition hier kaum noch stattfindet.

Besonders bedenklich ist es, wenn Stoffe neben einem Ferntransportpotential weitere besorgniserregende Eigenschaften besitzen, also beispielsweise persistent, bioakkumulierend oder toxisch sind. Das ohnehin schon unvorhersehbare Risiko von Stoffen mit PBT-Eigenschaften wird durch die Kombination mit einem Ferntransportpotential weiter erhöht.

Sowohl das von den Registranden zu beachtende Vorsorgeprinzip, welches auch in REACH verankert ist, als auch die Verpflichtung jedes Mitgliedstaates sicherzustellen, dass die Umwelt anderer Staaten nicht durch eigene Aktivitäten beeinflusst wird, begründen die Berücksichtigung des Ferntransportpotentials bei der Identifikation von besonders besorgniserregenden Stoffen.

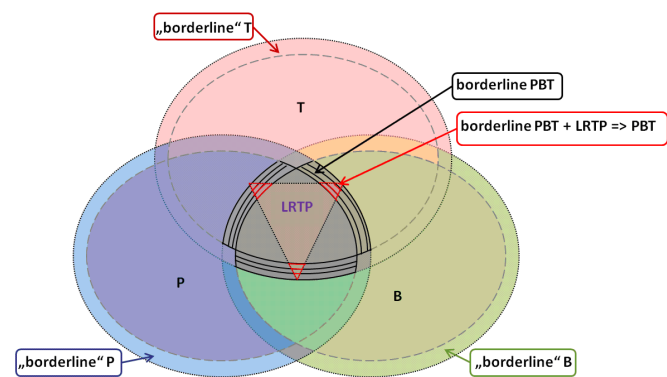


Abb. 1: „Borderline“ PBT-Stoffe sind solche, bei denen mindestens eines der Kriterien knapp verfehlt wurde (Unterschreitung bis 10 %, Matthies et al., eingereicht). Durch die ergänzende Berücksichtigung des Ferntransportpotentials (LRTP) können diese Stoffe trotz eines nicht erfüllten numerischen Kriteriums als PBT-Stoff bewertet werden.

4. Wie kann das Ferntransportpotential in der PBT-Bewertung unter REACH berücksichtigt werden?

Im Anhang XIII der REACH-Verordnung sind die PBT-Kriterien beschrieben, dabei ist jedoch die Berücksichtigung des Ferntransportpotentials nicht konkret gefordert. Die Bewertung nach dem „Weight-of-evidence“-Prinzip, bei der Experten

alle vorhandenen Informationen nutzen, ermöglicht aber die Berücksichtigung des Ferntransportpotentials. Im REACH-Leitfaden zur PBT-Bewertung (ECHA, 2012) wird die Berücksichtigung des Ferntransportpotentials in Grenzfällen, bei sogenannten „borderline“ PBT-Stoffen, erwähnt. Allerdings fehlt im REACH-Leitfaden eine Definition für „borderline“ PBT-Stoffe. Eine mögliche Erläuterung zeigt Abbildung 1. Nach Zarfl und Matthies (eingereicht) kann eine Unterschreitung der Trigger-Werte eines Kriteriums (P, B oder T) um bis zu 10% als „borderline“ bezeichnet werden.

Als Bewertungskriterium für das Ferntransportpotential eines Stoffs kann die bereits erwähnte Halbwertszeit in der Luft >2 d (Stockholm-Konvention, 2004) verwendet werden. Aus diesem zeitlichen Kriterium wurde von Matthies et al. (2011) eine „Characteristic Travel Distance“ (CTD) >700 km als räumliches Kriterium abgeleitet. Die CTD beschreibt die Entfernung, die ein Stoff theoretisch zurücklegt, bis seine Konzentration auf 37 % der Ausgangskonzentration gesunken ist. Die CTD kann z.B. mit Hilfe des OECD Pov und LRTP Screening Tools (<http://www.oecd.org/env/ehs/risk-assessment/oecd-pov-and-lrtp-screening-tool.htm>) ermittelt werden.

Messdaten aus Monitoringprogrammen oder einzelnen Messkampagnen können ein wichtiger empirischer Indikator für den Ferntransport eines Stoffs sein. Solche Befunde zeigen, dass eine - zwar ungewollte - Verteilung eines Stoffs in der Umwelt bereits stattgefunden hat. Da mit REACH aber eine Verteilung von Stoffen mit besonders besorgniserregenden Eigenschaften in der Umwelt verhindert werden soll, sollte in erster Linie der Nachweis eines Potentials zum Ferntransport im Fokus der Bewertung stehen.

5 Beispiele für die Bewertung des Ferntransportpotentials

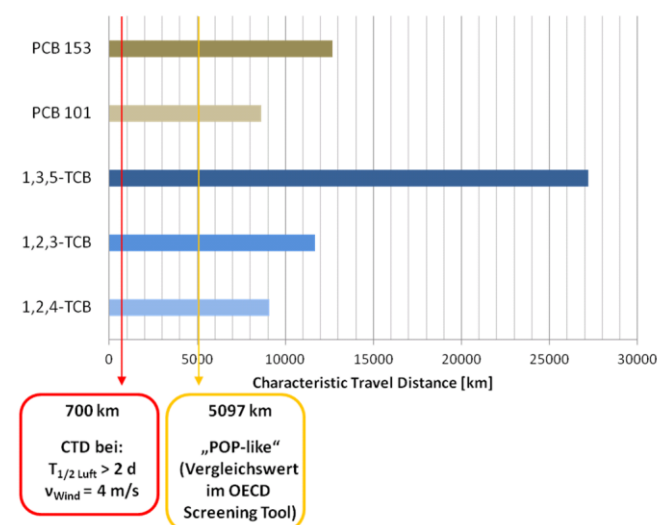


Abb. 2: „Characteristic Travel Distance“ (CTD) von drei Trichlorbenzolen (TCB) im Vergleich zur CTD von zwei anerkannten POP-Stoffen (Polychlorierte Biphenyle – PCB, Stockholm Konvention 2004) mit nachgewiesenem

Ferntransportpotential, berechnet mit dem OECD P_{ov} and LRTP Screening.

Trichlorbenzole

Die Trichlorbenzole (1,2,4-TCB, 1,2,3-TCB und 1,3,5-TCB) sind „borderline“ PBT-Stoffe. Die Abbau-Halbwertszeiten der drei Stoffe in der Luft ($T_{1/2 \text{ Luft}}$) liegen zwischen 18,5 und 57 Tagen (AOPWIN v1.91; 24-h day^{-1} ; OH radical concentration of $5 \times 10^5 \text{ OHcm}^{-3}$) und überschreiten das Kriterium der Stockholm Konvention von 2 Tagen um ein Vielfaches. Die mit dem OECD P_{ov} and LRTP Screening Tool berechneten CTD liegen mit 9050 km bis 27180 km ebenfalls um ein Vielfaches höher als der abgeleitete Schwellenwert von 700 km (Matthies et al., 2011). Außerdem liegen die CTD der drei Stoffe auch deutlich über denjenigen von bereits anerkannten POP-Stoffen (z.B. PCB 153: CTD = 12600 km, PCB 101: CTD = 8600 km). Die drei Trichlorbenzole besitzen damit nachweislich ein Ferntransportpotential.

Per- und polyfluorierte Chemikalien

Aus der Gruppe der per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) geben unter anderem die perfluorierten Carbonsäuren (Perfluorinated Carboxylic Acids- PFCAs) Anlass zur Besorgnis. Bei der Bewertung der Eigenschaften von PFCAs mit einer Kettenlänge unter 8 C-Atomen ($C_{4,5,6,7}$ PFCAs) könnte das Ferntransportpotential eine Rolle spielen. Hinweise darauf liefern beispielsweise Funde dieser kurzkettigen PFCAs in Meeresregionen der kanadischen Arktis (Benskin et al. 2012). Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch sogenannte Vorläuferverbindungen der PFCAs, wie z.B. Fluortelomeralkohole, über weite Distanzen transportiert und dann zu PFCAs abgebaut werden.

Für die Berechnung des LRTP für persistente PFCAs mit dem OECD P_{ov} und LRTP Screening Tool muss auf berechnete Verteilungskoeffizienten [bspw. $\log K_{OW}$ von 2,8 bis 4,7 und $\log K_{AW}$ von -3,2 bis -2,3 (Wang et al. 2011)] zurückgegriffen werden, da kaum experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten vorliegen. Die mit verschiedenen Eingabewerten berechnete CTD liegt für alle kurzkettigen PFCAs weit über 700km. Dabei werden die Dissoziation der PFCAs und ihr Vorliegen in ionischer und neutraler Formen nicht berücksichtigt. Um die Dissoziation von PFCAs zu berücksichtigen, müssten Distributionskoeffizienten ($D = \log [P] + \log 1 / 1 - 10^{pH - pK_a}$) als Eingabewerte verwendet werden. Für die kurzkettigen PFCAs fehlen hier jedoch verlässliche Werte zum pK_a . Allerdings zeigen Berechnungen für C_8 -PFCAs, dass die CTD unter Berücksichtigung verschiedener Szenarien (pH 5–8, pK_a 1–3.8) ebenfalls immer 700 km überschreiten. Die Berechnungen mit dem OECD P_{ov} und LRTP Screening Tool bestätigen somit die Funde der kurzkettigen PFCAs in entlegenen Regionen.

6. Schlussfolgerungen

Das Ferntransportpotential ist eine zusätzliche besorgniserregende Stoffeigenschaft, die in der PBT-Bewertung und der SVHC-Identifizierung unter REACH berücksichtigt werden

sollte. Besonders bei „borderline“ PBT-Stoffen, die eines der numerischen Kriterien (P-, B- oder T-Kriterium) knapp nicht erfüllen, könnte das Ferntransportpotential in einem „Weight-of-evidence“ Ansatz zur Bewertung herangezogen werden, um einen Stoff trotzdem als SVHC zu identifizieren. Als Bewertungskriterien können die in der Stockholm-Konvention (2004) festgelegte Halbwertszeit in der Luft >2 d als zeitliches Kriterium und die daraus abgeleitete „Characteristic Travel Distance“ (CTD) >700 km (Matthies et al., 2011) als räumliches Kriterium verwendet werden. Zusätzliche Daten aus Programmen zum Umweltmonitoring können ein wichtiger empirischer Indikator für den Ferntransport eines Stoffs sein. Monitoringfunde setzen jedoch voraus, dass die Verteilung eines Stoffs in der Umwelt bereits stattgefunden hat, weshalb zur Wahrung des Vorsorgeprinzips unter REACH das Ferntransportpotential eines Stoffes bereits durch die Registrierten bewertet und berücksichtigt werden sollte.

Literatur

Benskin J.P., Muir D.C.G., Scott B.F., Spencer C., De Silva A.O., Kylin H., Martin J.W., Morris A., Lohmann R., Tomy G., Taniyasu B., S., Yamashita N., 2012. Perfluoroalkyl acids in the atlantic and Canadian arctic oceans. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5815–5823.

ECHA Guidance for the implementation of REACH. 2012. Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Chapter R.11: PBT assessment.

Matthies M., Zarfl C., Ehling C., Scheringer M., MacLead M., Ubl S., 2011. Advancements of concepts for Identification of substances of very high concern (SVHC) in terms of the REACH Regulation. *Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Chemikalien. Förderkennzeichen 3709 65 409.*

Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH). *Official Journal of the European Union L396.*

Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutant. 2004. United Nations Environmental Programme, Geneva, Switzerland.

Wang Z., Macleod M., Cousins I., Scheringer M., Hungerbühler K., 2011. Using COMO_{therm} to predict physicochemical properties of poly- and perfluorinated alkyl-substances. *Environ. Chem.* 8, 389 – 398.

Zarfl C. & Matthies M., PBT borderline chemicals under REACH. Eingereicht bei: *Environ. Sci. Europe.*

Korrespondenzadresse

Dr. Juliane Ackermann
Fachgebiet IV 2.3 „Chemikalien“
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Rosslau
Email: juliane.ackermann@uba.de