



Datenprobleme und Datenbedarf in der Umweltrisikobewertung von Chemikalien

Martin Schering (schering@chem.ethz.ch), Konrad Hungerbühler (hungerb@chem.ethz.ch), Zürich

Präambel

Der vorliegende Artikel beruht auf einem Beitrag, den die Autoren im Rahmen eines Kolloquiums des Beratergremiums Altstoffe (BUA) zum Thema „**QSAR-Methoden in der Chemikalienbewertung und ihre Bedeutung für REACH**“ Ende 2006 präsentiert haben.

Infolge der Implementierung von REACH wurde das BUA-Projekt am 20.04.2007 im Rahmen einer Jubiläumsveranstaltung zu dessen 25-jährigem Bestehen offiziell beendet.

In den „Mitteilungen Umweltchemie Ökotoxikologie“ werden im Laufe dieses Jahres 3 weitere Beiträge aus diesem Kolloquium in folgender Reihenfolge veröffentlicht werden:

M. Matthies, J. Klasmeier: Multimediale Modellierung zur Identifizierung von persistenten Stoffen mit Ferntransportpotenzial

B. Simon-Hettich: Toxizitätsmodellierung mit kommerziellen (Q)SAR-Systemen: praktische Aspekte für die regulatorische Anwendung

E. Jacob: QSAR-Ansätze für die toxikologische Bewertung von Industriechemikalien

Zusammenfassung

In der Umweltrisikobewertung von Chemikalien sind Multikompartiment-Modelle ein wichtiges Instrument, weil sie es ermöglichen, für viele Stoffe mit relativ geringem Rechenaufwand die zu erwartenden Umweltkonzentrationen abzuschätzen. Wir illustrieren, wie sich diese Modelle konkret einsetzen lassen, in welcher Richtung sie zurzeit weiterentwickelt werden, und welche Stoffdaten sie als Eingabeparameter benötigen. Wir stellen zunächst Modelle zur Berechnung von Persistenz und Ferntransport-Potential vor und gehen dann auf ein höher aufgelöstes globales Verteilungsmodell und Modelle zur Erfassung von Umwandlungsprodukten ein. Anschließend diskutieren wir die Verfügbarkeit der Stoffdaten, die als Eingabeparameter für die Modelle benötigt werden: physikalisch-chemische Eigenschaften, Halbwertszeiten des chemischen und biologischen Abbaus in den verschiedenen Umweltmedien, sowie Angaben zu Emissionsmengen und ihrer räumlichen und zeitlichen Verteilung. Während physikalisch-chemische Eigenschaften für viele organische Substanzen relativ gut verfügbar sind, bestehen bei Halbwertszeiten große Lücken. Hier besteht erheblicher Forschungsbedarf, insbesondere auch, um Abschätzmethoden für Halbwertszeiten zu verbessern. Auch Emissionsdaten sind oft mit erheblichen Unsicherheiten

behaftet und müssen in Zukunft systematischer erhoben und dokumentiert werden.

1. Zur Chemikalienbewertung unter REACH

Die Risikobewertung von Industriechemikalien befindet sich durch die Vorbereitung der neuen europäischen Chemikaliengesetzgebung (REACH) im Umbruch /1, 2/. Die bisher gültige Aufteilung der Substanzen in Alt- und Neustoffe hat bei der Bewertung der Altstoffe, für welche die Behörden hauptverantwortlich sind, einen Stau bewirkt.

REACH wird es erforderlich machen, dass die Stoffbewertung erheblich effizienter wird. Die Hauptaufgabe liegt dabei auf Seiten der Industrie, die für die Registrierung aller Substanzen, die auf dem Markt bleiben oder neu vermarktet werden sollen, eine Risikobewertung durchführen muss. Dadurch wird der Bedarf an Stoffdaten, aber auch an Methoden zur Erhebung von Stoffdaten und zur Abschätzung von Exposition und Effekten stark ansteigen. Damit die Anzahl der erforderlichen Tierversuche möglichst niedrig gehalten werden kann, werden dabei auch Methoden zur Abschätzung von Stoffeigenschaften aus der Molekülstruktur eine erhebliche Bedeutung erhalten (quantitative Struktur-Eigenschafts- und quantitative Struktur-Aktivitäts-Beziehungen, QSPR und QSAR). Essentiell wird es auch sein, vorhandene Daten effizient zu nutzen, d.h. ihre Qualität zu beurteilen und verlässliche Daten möglichst vielen Anwendern zugänglich zu machen.

Im vorliegenden Beitrag behandeln wir Multikompartiment-Modelle als essentielles Instrument zur Abschätzung der Stoffkonzentration in der Umwelt. Die zu erwartende Konzentration einer Substanz in der Umwelt (PEC, predicted environmental concentration) ist – neben den Daten zur toxischen Wirkung – ein zentrales Element der Risikobewertung. Zurzeit wird in den Risikobewertungen in der EU das Modell EUSES (European Uniform System for the Evaluation of Substances) verwendet /3/. EUSES hat jedoch einige Beschränkungen (relativ generische Abbildung der Umwelt, keine Behandlung von Umwandlungsprodukten), und es wird gegenwärtig diskutiert, wie EUSES für die Verwendung unter REACH verbessert werden kann. Um den Stand der Forschung im Bereich der Multikompartiment-Modelle zu illustrieren, stellen wir verschiedene Modelle und ihre Verwendungszwecke im Rahmen von Gefährdungsbewertung und Risikobewertung vor (Abschnitt 2) und diskutieren in Abschnitt 3 die benötigten Substanzdaten und Umweltparameter.

2. Multikompartiment-Modelle

2.1. Überblick

Multikompartiment-Modelle bilden die Hauptreservoir ab, in denen sich ein Stoff in der Umwelt befindet, und quantifizieren die Austausch-, Verlust- und Transportprozesse, denen ein Stoff in diesen Reservoiren unterworfen ist. Häufig behandelte Umweltkompartimente sind Wasser, Luft, Boden, Vegetation und Sediment; Prozesse sind z.B. gasförmiger Austausch, Deposition mit Partikeln, biotischer und abiotischer Abbau sowie Transport von einer Modellregion in benachbarte Regionen, s. Abbildung 1.

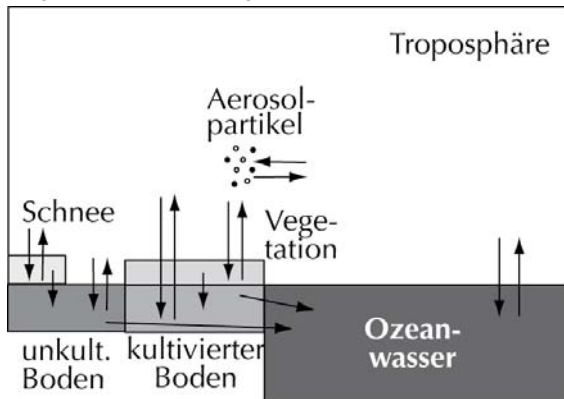


Abb.1: Struktur eines Multikompartiment-Modells mit Austauschprozessen.

Dabei wird angenommen, dass die Reservoire homogen durchmischt sind und dass alle Prozesse nach einer Kinetik erster Ordnung ablaufen. Dies ermöglicht es, für alle Kompartimente gemeinsam ein System von gekoppelten Massenbilanzgleichungen aufzustellen. In diesem systematischen und quantitativen Rahmen ist es relativ einfach, weitere Umweltkompartimente oder Prozesse hinzuzufügen, Transformationsprodukte einer Ausgangssubstanz in die Berechnungen mit einzubeziehen sowie Unsicherheitsanalysen durchzuführen. Diesen Vorteilen gegenüber steht die oft relative geringe räumliche und zeitliche Auflösung von Multikompartiment-Modellen.

Neben Multikompartiment-Modellen gibt es Verteilungsmodelle, welche die Transportprozesse von Chemikalien in Boden, Wasser und Luft präziser beschreiben, als dies in Multikompartiment-Modellen der Fall ist. Wenn die Daten zum betrachteten Umweltsystem vorhanden sind, die für die Parameterisierung und Kalibrierung solcher Modelle nötig sind, erlauben solche Modelle genaue und hochaufgelöste Berechnungen des Transportverhaltens von Schadstoffen. Oft erfordern solche höher aufgelösten Modelle aber auch einen wesentlich höheren Rechenaufwand als Multikompartiment-Modelle, z.B. Klimamodelle, die für die Behandlung organischer Schadstoffe erweitert wurden /4/.

Verschiedentlich werden Multikompartiment-Modelle und höher aufgelöste Transportmodelle einander gegenübergestellt mit der Frage, ob einer der beiden Modelltypen grundsätzlich vorzuziehen sei. Diese Frage lässt sich in

dieser Form jedoch nicht beantworten; vielmehr gilt es, das für den Zweck einer Untersuchung geeignete Modell zu entwickeln. Modelle gewinnen ihre Bedeutung dadurch, dass sie zweckmäßig sind, um eine bestimmte Fragestellung zu untersuchen. Für die Abschätzung des Umweltverhaltens organischer Substanzen mit relativ ungenau bekannten Stoffeigenschaften und Emissionsdaten haben sich Multikompartiment-Modelle als gut geeignet erwiesen, auch im Vergleich der Modellresultate mit Felddaten /5, 6/.

Das Spektrum der heute verfügbaren Multikompartiment-Modelle reicht von einfachen "unit-world"-Modellen mit Boden, Wasser und Luft als Umweltmedien über regionale Modelle, die typischerweise die Umweltmedien Ackerboden, Vegetation, un bebauter Boden, Süßwasser, Sediment, Meerwasser und Luft umfassen /7, 8, 9/, bis hin zu globalen Modellen /10, 11, 12/. Weiterhin gibt es Modelle, die primär entwickelt wurden, um die Humanexposition gegenüber Substanzen, die in der Umwelt zirkulieren, abzuschätzen /13, 14/.

2.2. Modelle zur Bestimmung von Persistenz und Ferntransport-Potential

Persistenz und Ferntransport-Potential beschreiben die Tendenz einer Substanz, lange in der Umwelt zu verbleiben und sich weiträumig zu verteilen /15/. Diese beiden Indikatoren sind ein Element der Gefährdungsbewertung (hazard assessment), nicht der Risikobewertung. Die Gefährdungsbewertung erfasst kritische Eigenschaften einer Substanz wie Persistenz und Toxizität, die unabhängig vom konkreten Verwendungsmuster und den tatsächlichen Emissionsmengen bestehen. Unter REACH ist eine Gefährdungsbewertung in Form der PBT-Bewertung (Bewertung hinsichtlich Persistenz, Bioakkumulationspotential und Toxizität) vorgesehen. Dort wird die Persistenz anhand von Halbwertszeiten in den einzelnen Umweltmedien bewertet. Daneben besteht auch die Möglichkeit, mit einem Multikompartiment-Modell die Gesamtpersistenz einer Substanz zu berechnen. Bei der Berechnung der Gesamtpersistenz werden die Halbwertszeiten mit den Massenanteilen in den Umweltkompartimenten gewichtet, so dass die Gesamtpersistenz das Zusammenspiel von Verteilungsverhalten und Halbwertszeiten widerspiegelt. Inwieweit die Gesamtpersistenz unter REACH als Ergänzung zu den Einzelmedien-Halbwertszeiten herangezogen werden kann, wird zurzeit diskutiert.

Ein Modell, das eigens zur Berechnung von Gesamtpersistenz und Ferntransport-Potential entwickelt wurde, ist "ChemRange" /16/. Dieses Modell liefert keine realistischen Konzentrationswerte, sondern ein räumliches Konzentrationsprofil entlang eines "Schlauches" von der Länge des Erdumfangs. Die Erstreckung dieses Konzentrationsprofils wird anhand der räumlichen Reichweite R beschrieben (Distanz, die 95% der Fläche unter der Konzentrationskurve enthält), s. Abbildung 2.

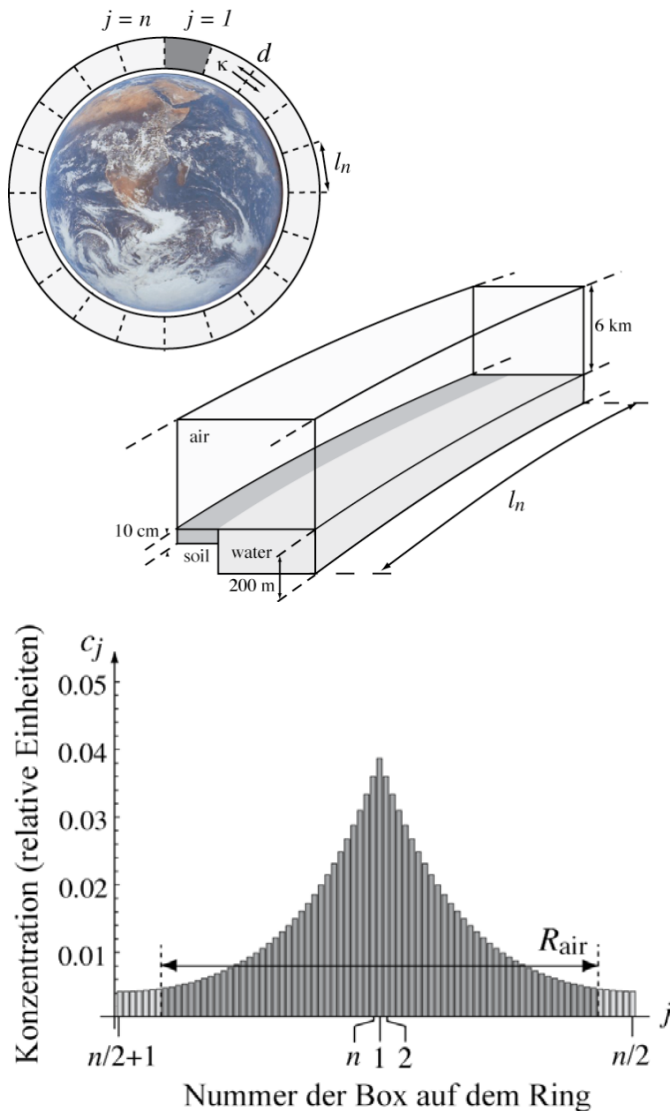


Abb. 2: Geometrie des Modells ChemRange (links) und räumliches Konzentrationsprofil, wie es das Modell für Perchlorethylen liefert (rechts).

Die mit ChemRange berechneten Konzentrationen sind steady-state-Konzentrationen, d.h. bei diesen Konzentrationen ist der gesamte Stoffverlust durch Abbau im Modell genauso groß wie der Emissionsfluss ins Modell. Aus diesen Konzentrationen lässt sich die Persistenz t als die Aufenthaltszeit der Substanz im Modellsystem berechnen.

Mittels Persistenz und Reichweite lassen sich Stoffe in einem zweidimensionalen Diagramm anordnen und vergleichen. Abbildung 3 zeigt Modellresultate für 1200 Substanzen; dabei gelten Reichweiten von mehr als 20% des Erdumfangs und Persistenzen von mehr als 90 Tagen als hoch. Die konkrete Wahl dieser Zahlenwerte ist in gewissem Ausmaß subjektiv, aber auch mit anders gewählten Zahlenwerten lässt sich derselbe Zweck erreichen: die Identifizierung von Substanzen mit besonders hohem Potential für langdauernde und weiträumige Umweltexposition.

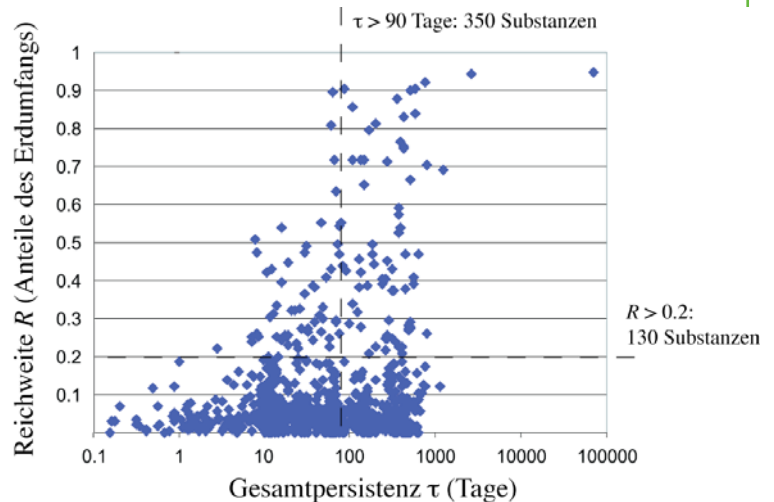


Abb. 3: Reichweite-Persistenz-Graphik mit Resultaten aus ChemRange für 1200 organische Substanzen /17/.

Auch ein stark vereinfachtes Modell wie ChemRange kann durch Bezug auf empirische Daten überprüft werden. Ansatzpunkt hierzu sind bei ChemRange keine in der Umwelt gemessenen Stoffkonzentrationen, sondern die so genannte "Junge-Beziehung" /18/. Diese Beziehung besagt, dass die atmosphärische Aufenthaltszeit einer Substanz einerseits und die Variabilität der Konzentration, mit der diese Substanz in der Atmosphäre gemessen wird, umgekehrt proportional sind: Substanzen mit langer Aufenthaltszeit sind in der Atmosphäre homogen verteilt und zeigen kleine Variabilität, Substanzen mit kurzer Aufenthaltszeit sind inhomogen verteilt und zeigen eine größere Konzentrationsvariabilität. Diese Beziehung wurde empirisch bestätigt, und das Modell ChemRange reproduziert sie in guter Übereinstimmung mit den empirischen Daten /19/. Damit ist gezeigt, dass die langfristige und weiträumige atmosphärische Transportdynamik im Modell ChemRange in angemessener Weise abgebildet wird.

Datenbedarf: Die stoffspezifischen Eingabedaten für ChemRange sind zwei Verteilungskoeffizienten und drei Halbwertszeiten: Henrykonstante und Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}), um das Verteilungsgleichgewicht zwischen den drei Medien Boden, Wasser und Luft zu beschreiben, sowie summarische Halbwertszeiten für die drei Medien, welche den Gesamteffekt von biologischem und chemischem Abbau darstellen. Henrykonstante und K_{ow} sind für viele Stoffe verfügbar; unter REACH werden K_{ow} , Dampfdruck und Wasserlöslichkeit für alle Produktionsvolumina ab 1 t/a verlangt. Halbwertszeiten sind deutlich schlechter verfügbar als Verteilungskoeffizienten; in vielen Fällen müssen sie aus der molekularen Struktur abgeschätzt werden. Die Unsicherheiten sind daher deutlich größer als bei den Verteilungskoeffizienten, s. Abschnitte 3.1 und 3.2.

2.3 Globale Verteilungsmodelle

Ein globales Modell, mit dem sich realistische Konzentrationen in den verschiedenen Umweltmedien berechnen lassen, ist das Modell "CliMoChem" (Climate Zone Model for Chemicals) /11/. Ähnlich wie das Modell Globo-POP /10/ besteht CliMoChem aus einer Sequenz von Breitenzonen vom Nordpol bis zum Südpol, s. Abbildung 4.

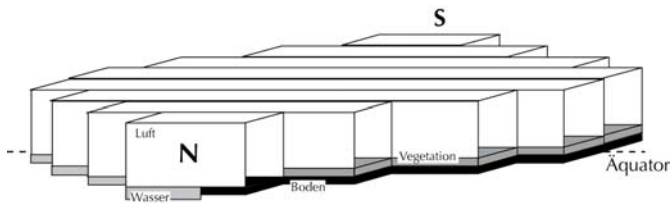


Abb. 4: Geometrie des Modells CliMoChem. N: Nordpolarzone, S: Südpolarzone.

Diese Breitenzonen unterscheiden sich im Jahresverlauf der Temperatur, in den Anteilen von Wasser und Land und in den Vegetationstypen. Die Struktur des Modells beruht auf der Annahme, dass Transport West-Ost-Richtung deutlich schneller ist (Zeitskala von ca. 2 Wochen) als Transport in Süd-Nord-Richtung (Zeitskala von 6 Monaten bis zu einem Jahr). Diese Annahme steht im Zusammenhang mit dem Zweck des Modells: Das Modell CliMoChem dient dazu, den Transport persistenter Substanzen aus den Tropen und gemäßigten Breiten bis in die Arktis zu untersuchen und insbesondere das Phänomen der "globalen Fraktionierung" zu analysieren. Globale Fraktionierung steht dafür, dass Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften eine unterschiedliche Tendenz haben, bis in die Polargebiete transportiert zu werden, und dass sich daher ein Gemisch aus Substanzen, die in der selben Gegend freigesetzt werden, z.B. PCBs, während des Ferntransports in verschiedene Fraktionen aufspaltet /20/. So plausibel diese Hypothese ist, so vielschichtig ist das Phänomen der globalen Fraktionierung in der Realität. Das Ausmaß und die Geschwindigkeit, mit der eine Substanz bis in die Arktis transportiert wird, hängt von dem Zusammenspiel aller Stoffeigenschaften (Verteilungskoeffizienten, Abbauraten sowie deren Temperaturabhängigkeiten) mit einer Vielzahl von Umweltbedingungen ab. Zudem ist das Emissionsmuster der in der Arktis gefundenen Substanzen nicht einheitlich, so dass Unterschiede im Emissionsmuster tatsächlich vorhandene Fraktionierungseffekte überdecken können. In der Realität konnte ein Fraktionierungsmuster in einigen Fällen festgestellt werden /21/, in anderen Fällen hingegen nicht /22/. Aufgrund dieser Komplexität ist es hilfreich, den Einfluss der verschiedenen Faktoren mit einem Transportmodell zu untersuchen. Damit lässt sich auch mechanistisch verstehen, welche Stoffeigenschaften die Unterschiede in der Transporteffizienz bestimmen.

In einer ersten Simulationsrechnung mit dem Modell CliMoChem hat sich gezeigt, dass das Modell die empirisch beobachtete Fraktionierung von PCBs gut reproduziert, s. Abbildung 5. Damit ist gewährleistet, dass der zu unter-

suchende Effekt im Modell überhaupt beobachtet werden kann. In weiteren Schritten sind wir gegenwärtig dabei, den Einfluss einzelner Stoffeigenschaften auf das Fraktionierungsmuster aufzuschlüsseln.

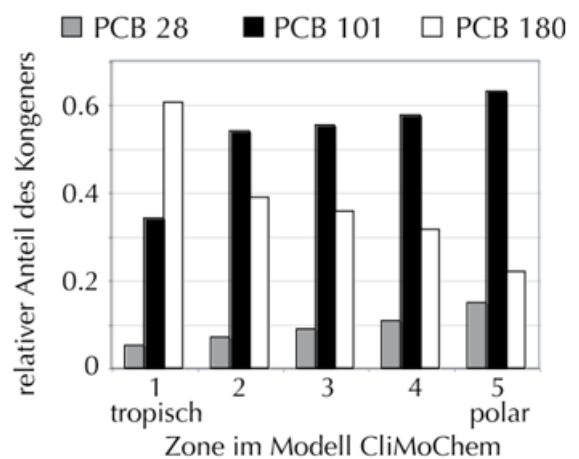
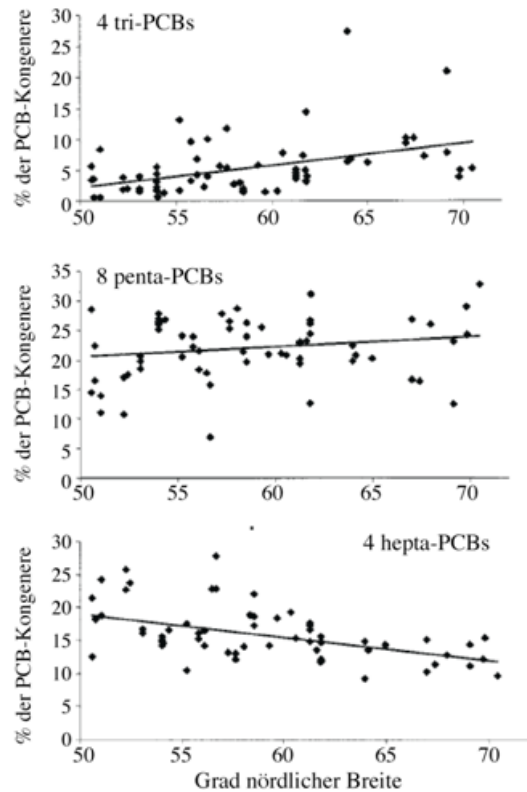


Abb. 5: Globale Fraktionierung von PCBs in nordeuropäischen Böden (Messdaten, oben) und im Modell CliMoChem (unten). Quelle der Graphik links: Environ. Sci. Technol. 36 (2002), 2151 /21/.

Validieren lässt sich das Modell CliMoChem durch den Vergleich der berechneten Konzentrationen mit in der Umwelt gemessenen Werten. Damit die Modellresultate in Beziehung zu gemessenen Werten gesetzt werden können, müssen historische Emissionsdaten in das Modell eingespeist werden. Für viele Substanzen sind langfristige und globale Emissions-

daten jedoch nicht verfügbar, s. Abschnitt 3.3, was diese Art der direkten Validierung bei globalen Modellen erheblich erschwert. Für DDT sind mittlerweile relativ verlässliche Emissionsdaten verfügbar /23–26/, und in einem derzeitigen Projekt analysieren wir, wie gut das Modell CliMoChem die in verschiedenen Regionen der Welt gemessenen Konzentrationen in Wasser, Boden und Luft reproduziert, und zwar für DDT selbst und seine Umwandlungsprodukte DDE und DDD /6/.

Datenbedarf: Die Datenanforderungen im Modell CliMoChem und ähnlichen globalen Modellen sind höher als bei evaluativen Modellen wie ChemRange, weil mehr Umweltkompartimente und mehr Regionen abgebildet werden. Neben den Verteilungskoeffizienten und Halbwertszeiten werden auch die Temperaturabhängigkeiten dieser Größen benötigt. Für die Abbaureaktionen sind dies entweder Aktivierungsenergien oder Angaben zur Zu- oder Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperaturänderung; für die Verteilungskoeffizienten müssen die Enthalpien des Phasenübergangs zwischen Wasser und Luft sowie Oktanol und Luft bekannt sein.

Für "realistische" Modellrechnungen werden neben den Stoffeigenschaften auch Daten zur räumlichen und zeitlichen Verteilung der Emissionen benötigt, s.o. Wenn solche Emissionsdaten nicht vorliegen, lassen sich immerhin noch idealisierte Berechnungen durchführen, bei denen für alle Stoffe eine Einheitsemission verwendet wird. Auch wenn diese Berechnungen keine realistischen Bedingungen repräsentieren, sind sie oft sehr hilfreich, um das Stoffverhalten prinzipiell zu verstehen.

2.4 Modelle zur Erfassung von Transformationsprodukten

Da sich die mathematische Struktur von Multikompartiment-Modellen relativ einfach um Massenbilanzgleichungen für weitere Substanzen erweitern lässt und weil der Rechenaufwand der Modelle relativ niedrig ist, können mit diesen Modellen auch Kaskaden aus Ausgangssubstanz und Umwandlungsprodukten untersucht werden /27, 28/. Die größte Herausforderung besteht bei solchen Untersuchungen darin, die relevanten Umwandlungsprodukte zu identifizieren sowie Daten zur Kinetik ihrer Bildung und zu ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften zu finden. In vielen Fällen sind diese Daten nur ansatzweise vorhanden und müssen mit Abschätzmethoden gewonnen werden, s. Abschnitt 3.2. Andererseits wird das Problem dadurch etwas entschärft, dass oft nur Umwandlungsprodukte der ersten und allenfalls zweiten Generation relevant sind (hinsichtlich Menge und/oder toxischen Eigenschaften) /28/.

In einigen Fällen sind Umwandlungsprodukte auch auf globaler Ebene von Bedeutung, so z. B. bei einigen der unter der Stockholm-Konvention regulierten persistenten organischen Schadstoffe (POPs). Ein wichtiger Fall ist DDT, das

sich in die ebenfalls persistenten Substanzen DDE und DDD umwandelt, welche weltweit nachgewiesen werden können /6/.

3 Datenbedarf

Multikompartiment-Modelle benötigen zwei Sorten von Daten: Umweltparameter und Stoffeigenschaften. Umweltparameter beschreiben z.B. den Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff, die Regenintensität, die Konzentration von Aerosolpartikeln in der Luft u.v.a.m. Bei Modellen mit geringer räumlicher Auflösung werden für diese Umweltparameter großräumige oder globale Mittelwerte verwendet. Bei Modellen mit höherer Auflösung hingegen werden zunehmend auch hochaufgelöste Umweltdaten aus Bodenmessstationen oder Satellitenmessungen verwendet, z.B. für Temperatur, Vegetationstypen, Niederschlagsintensität und Aerosolkonzentrationen. In Zukunft werden hochaufgelöste Umweltdaten, auch auf der Basis geographischer Informationssysteme, für die Weiterentwicklung von Multikompartiment-Modellen weiter an Bedeutung gewinnen. Diese umfassende Thematik können wir hier jedoch nicht weiter ausführen; wir betrachten im Folgenden die zweite Parametergruppe, die substanzbezogenen Daten. Diese umfassen physikalisch-chemische Eigenschaften (Abschnitt 3.1), Geschwindigkeitskonstanten für chemischen und biologischen Abbau (Abschnitt 3.2) sowie Angaben zum Emissionsmuster (Abschnitt 3.3).

3.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Um das Verteilungsgleichgewicht zwischen den verschiedenen Modellkompartimenten zu beschreiben, werden Henrykonstante (Luft-Wasser), K_{ow} (Boden-Wasser; organisches Material im Boden wird durch Oktanol beschrieben) und K_{oa} (Boden-Luft) benötigt. Alle drei Verteilungskoeffizienten können direkt gemessen werden, zudem kann einer der drei aus den beiden anderen berechnet werden. Weiterhin kann jeder der drei Verteilungskoeffizienten aus den jeweiligen beiden Löslichkeiten bestimmt werden (die "Löslichkeit" in Luft ergibt sich aus dem Dampfdruck). Insgesamt stehen für eine gegebene Substanz somit maximal sechs gemessene Größen zur Verfügung, die zudem untereinander in Beziehung stehen. Wenn alle drei Komponenten einer solchen Beziehung, z.B. Dampfdruck, Löslichkeit in Oktanol und K_{oa} , gemessen wurden, kann die theoretische Beziehung zwischen den drei Größen benutzt werden, um festzustellen, ob die gemessenen Werte vom theoretischen Zusammenhang abweichen. Wenn Abweichungen bestehen, was aufgrund von Messungenauigkeiten meistens der Fall ist, können diese Abweichungen durch Anpassung der gemessenen Werte korrigiert werden. Diese Anpassungen werden anhand eines Verfahrens zur Minimierung der kleinsten Quadrate vorgenommen /29/. Auf der Web-Seite www.sust-chem.ethz.ch/downloads steht eine Excel-Datei zur Verfügung, welche das Anpassungsverfahren und angepasste physikalisch-chemische Daten für diverse Substanzen enthält.

Unter REACH werden drei der sechs physikalisch-chemischen Basisgrößen für alle registrierten Stoffe verlangt, nämlich Wasserlöslichkeit, Dampfdruck und K_{ow} . Für viele Stoffe lassen sich in der Literatur weitere gemessene oder abgeschätzte Werte finden, zudem werden weiterhin verbesserte Schätzverfahren für physikalisch-chemische Eigenschaften entwickelt /30/. Trotz erheblichen Unsicherheiten in den physikalisch-chemischen Daten insbesondere für mittelflüchtige Substanzen kann die Datenlage in diesem Bereich als einigermaßen gut bezeichnet werden. Dennoch sind – angesichts der bestehenden Lücken und Unsicherheiten – weitere systematische Messungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften umweltrelevanter Substanzen notwendig.

Weniger gut verfügbar sind Angaben zur Temperaturabhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Größen werden durch Verdampfungs- und Lösungsenthalpien beschrieben. Für einige Substanzen und Substanzgruppen sind Verdampfungs- und Lösungsenthalpien relativ gut charakterisiert, sie stehen jedoch nicht für die Gesamtmenge der unter REACH zu registrierenden Stoffe zu Verfügung. Die Verdampfungsenthalpie kann aus dem Dampfdruck abgeschätzt werden /31/. Die Enthalpie der Lösung in Oktanol kann für viele organische Substanzen – im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie und der Lösungsenthalpie für Wasser – als klein angenommen werden. Die größte Unsicherheit besteht bei der Lösungsenthalpie für Wasser, die erheblich schwanken und sogar negative Werte annehmen kann.

Neben den erwähnten Verteilungskoeffizienten und Löslichkeiten, die sich auf Boden (Oktanol), Wasser und Luft beziehen, werden für andersartige Umweltkompartimente weitere Verteilungskoeffizienten benötigt. Beispiele sind Vegetation, Eis- oder Schneeflächen und mineralische Oberflächen. Um Verteilungskoeffizienten für die Adsorption an Oberflächen zu bestimmen, haben Goss et al. in den letzten Jahren die so genannte Abraham-Gleichung auf umweltrelevante Systeme übertragen /32/. Für viele Substanzen mit einfacher Molekülstruktur sind Abraham-Parameter vorhanden und tabelliert, bei komplizierteren Molekülen (Pestizide, Pharmaka) fehlen sie hingegen oft bzw. sind nicht in der offenen Literatur verfügbar.

Aufgrund ihrer mechanistischen Fundierung und allgemeinen Anwendbarkeit hat die Abraham-Gleichung ein großes Potential für die systematische Beschreibung von Phasengleichgewichten im Rahmen der Expositionsanalyse. Damit dieses Potential auch genutzt werden kann, müssen jedoch unbedingt mehr Messungen der Abraham-Parameter für ein breites Spektrum umweltrelevanter Substanzen durchgeführt werden. Man vergleiche hierzu auch Schüürmann et al. /30/.

3.2 Daten zu chemischem und biologischem Abbau

Um Abbauprozesse in Multikompartiment-Modellen zu beschreiben, werden zumindest Daten zum aeroben biologischen Abbau und zur Gasphasenreaktion mit OH-Radikalen benötigt. Bereits diese Prozesse sind für viele Substanzen nur unzureichend charakterisiert; die umfassende Reaktivität einer Substanz in der Umwelt umfasst eine ganze Reihe weiterer Reaktionen (Hydrolyse, direkte Photolyse, diverse Oxidations- und Reduktionsreaktionen). Somit ist die Datenlage bezüglich Abbauprozessen deutlich schlechter als bezüglich physikalisch-chemischen Eigenschaften. Es ist dringend erforderlich, die verschiedenen Abbauprozesse in umfassenden Forschungsprogrammen experimentell zu untersuchen und systematisch Daten zu erheben.

Unter REACH ist zunächst (ab 1 t/a Produktionsvolumen) nur der Test auf leichte biologische Abbaubarkeit gefordert, welcher keine Angaben über die Kinetik des Abbaus liefert. Ab 10 t/a kommen Angaben zur Hydrolyse hinzu, und erst ab 100 t/a müssen Halbwertszeiten in Simulationstests bestimmt werden (vor allem für Wasser und bei starker Adsorption an organisches Material auch für Boden). Die Reaktivität in der Gasphase wird unter REACH gar nicht betrachtet. Für Substanzen mit Produktionsvolumina unter 100 t/a – das sind ca. 20 000 Substanzen – stehen somit keine Halbwertszeiten für die Hauptabbauprozesse in Boden, Wasser und Luft zur Verfügung. Dies erschwert erstens die Berechnung der zu erwartenden Umweltkonzentration (PEC) mittels Multikompartiment-Modellen, und zweitens verunmöglicht es die Anwendung der Halbwertszeit-Kriterien aus Anhang XIII von REACH, die im Rahmen der für alle Substanzen vorgesehenen PBT-Bewertung vorgeschrieben ist.

Für viele Substanzen besteht der einzige Ausweg zurzeit darin, die benötigten Halbwertszeiten aus der molekularen Struktur abzuschätzen. Dies ist möglich mit den Schätzverfahren des Programmpakets EpiSuite (Estimation Program Interface), das von der US EPA zur Verfügung gestellt wird (BioWin für biologischen Abbau, AOPWin für Reaktionen mit OH-Radikalen) /33/. Bei diesen Abschätzungen bestehen jedoch erhebliche Unsicherheiten. BioWin liefert zunächst einen Zahlenwert zwischen 0 und 5, der anschließend in eine Halbwertszeit umgerechnet werden muss /34/. Fenner et al. haben für die Unsicherheit dieser Umrechnung einen Faktor von mindestens 5 in den resultierenden Halbwertszeiten bestimmt /35/. Eine Implikation dieser Unsicherheit ist, dass unter den ca. 20 000 Substanzen mit Produktionsvolumina unter 100 t/a die Zahl der möglicherweise falsch positiven und der möglicherweise falsch negativen Resultate der Persistenz-Bewertung bei einigen 100 bis einigen 1000 Substanzen liegt /2/.

AOPWin liefert verlässliche Werte für Verbindungen mit einfacher Molekülstruktur, weil die zugrunde liegende Struktur-Reaktivitäts-Beziehung nur anhand einfacher Strukturen entwickelt wurde. Komplizierte Moleküle hingegen liegen

außerhalb der Anwendungsdomäne von AOPWin, und die Unsicherheiten der Resultate für solche Moleküle sind erheblich. Es wäre daher geboten, dass für mittelflüchtige Substanzen die Reaktivität mit OH-Radikalen experimentell untersucht und die Anwendungsdomäne von AOPWin vergrößert wird.

Bei Umwandlungsprodukten schließlich ist die Datenlage noch fragmentarischer. Im Bereich der Industriechemikalien wurden Umwandlungsprodukte bisher nur vereinzelt betrachtet und in Risikobewertungen einbezogen. Unter REACH wird sich das insofern ändern, als wichtige Umwandlungsprodukte bei Substanzen mit Produktionsvolumina über 100 t/a identifiziert werden müssen. Solange Umwandlungsprodukte nicht experimentell identifiziert werden, kann man das Spektrum möglicher Umwandlungsprodukte mit Expertensystemen wie CATABOL oder der *Biocatalysis/Biodegradation Database* der Universität Minnesota untersuchen /36, 37/. Diese Systeme liefern bisher jedoch nur erste Anhaltspunkte, da in ihrer Datenausgabe viele nicht relevante Umwandlungsprodukte enthalten sind oder aber auch einige relevante Umwandlungsprodukte fehlen.

3.3 Emissionsdaten

Die Untersuchung von Breivik et al. zu PCB-Emissionen /38/ hat gezeigt, wie schwierig es sein kann, für Substanzen, die in vielen Produkten und Prozessen, an vielen Orten und über längere Zeiten angewendet werden, die Emissionen in die Umwelt abzuschätzen. Dementsprechend fehlen bisher umfassende Emissionsinventare für die meisten Industriechemikalien. Bei Pestiziden sind die Unsicherheiten tendenziell geringer; im Vergleich zu einem Faktor von ca. 100, um den die jährlichen weltweiten PCB-Emissionen bei Breivik et al. unsicher sind, haben wir einen Faktor von ungefähr 10 für unser Emissionsinventar für DDT gefunden. Dies beruht darauf, dass die Anwendungsform, -periode und -region von Pestiziden i. a. weniger heterogen und besser bekannt ist als bei einer Substanzgruppe wie den PCBs. Bei regionalen Betrachtungen, bei denen die relevanten Quellen besser eingegrenzt werden können, sind die Unsicherheiten auch bei Industriechemikalien geringer als im Fall der globalen PCB-Emissionen. Dennoch ist festzuhalten, dass es oft die Unsicherheiten der Emissionsdaten sind, welche die Unsicherheiten der Modellresultate dominieren. Je weiter die Entwicklung der Modelle zu höherer Realitätstreue voranschreitet und je besser die Stoffeigenschaften bekannt sind, desto wichtiger wird es, auch die Emissionsdaten systematischer zu erheben und zu dokumentieren. Idealerweise würde der unter REACH geforderte Informationsaustausch entlang der Wertschöpfungskette dazu beitragen.

4 Schlussfolgerungen

Multikompartiment-Modelle sind ein zweckmäßiges Instrument, um die weiträumige Verteilung von Chemikalien, die zwischen mehreren Umweltmedien hin- und herwechseln, zu untersuchen; dies wird zunehmend auch durch den Vergleich mit Felddaten bestätigt. Die Modelle dieses Typs haben sich in den letzten Jahren stark weiterentwickelt und können nunmehr mehr Umweltkompartimente (neben Boden, Wasser und Luft auch Vegetation, Schnee u.a.m.) sowie neben den Ausgangssubstanzen auch Umwandlungsprodukte beschreiben. Im regulatorischen Kontext können die Modelle eingesetzt werden, um expositionsbezogene Gefährdungs-Indikatoren wie Persistenz und Ferntransportpotential zu berechnen, und um in der Risikobewertung Schadstoffkonzentrationen in der Umwelt (PEC-Werte) abzuschätzen.

Multikompartiment-Modelle ermöglichen es, das umweltchemische Wissen zum Verteilungs- und Umwandlungsverhalten einer Substanz in einer Massenbilanz zu bündeln. Dadurch können die wichtigsten Massenflüsse, welche Transport und Verteilung bestimmen, identifiziert werden; es wird auch erkennbar, in welchen Bereichen die größten Unsicherheiten bestehen und wie sich diese Unsicherheiten auf die Modellresultate auswirken.

Bei den Stoffeigenschaften, die in die Modelle eingegeben werden müssen, bestehen große Unterschiede hinsichtlich ihrer Verfügbarkeit. Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und K_{ow} sind i. a. vorhanden und werden auch unter REACH gefordert. Halbwertszeiten oder Geschwindigkeitskonstanten des chemischen oder biologischen Abbaus sind viel weniger umfassend verfügbar und werden auch unter REACH nicht in genügender Weise verlangt. Damit die hier bestehenden Unsicherheiten vermindert werden können, müssen zumindest die Abschätzmethoden für Halbwertszeiten des biologischen Abbaus und der Reaktion mit OH-Radikalen verbessert werden. Zu diesem Zweck wiederum sind gezielte Messungen an verschiedenen Substanzklassen erforderlich, damit die Trainingsdatensätze für die Abschätzmethoden erweitert werden können.

Multikompartiment-Modelle haben weiteres Entwicklungspotential, das für die Chemikalienbewertung genutzt werden kann. So wird es z.B. die weitere Anwendung der Abraham-Gleichung ermöglichen, weitere Umweltkompartimente einzubeziehen. Weiterhin wird sich durch die Verfügbarkeit hoch aufgelöster Umweltdaten die Auflösung der Modelle erhöhen lassen. Aufgrund ihres relativ geringen Bedarfs an Rechenleistung sind Multikompartiment-Modelle vor allem geeignet für die vergleichende Untersuchung vieler Substanzen, für umfassende Sensitivitäts- und Unsicherheitsanalysen, und für die systematische Analyse des Einflusses, den die einzelnen Stoffeigenschaften auf die Modellresultate haben. Dies unterstützt ein mechanistisches Verständnis des Stoffverhaltens und hilft, besonders problematische Kombinationen von Stoffeigenschaften zu erkennen und zu vermeiden.

Literatur

- /1/ C. De Avila, E. Sandberg: *Chimia* **60** (2006), 645
- /2/ M. Scheringer, S. Böschen, K. Hungerbühler: *Chimia* **60** (2006), 699
- /3/ T.G. Vermeire, D.T. Jager, B. Bussian, J. Devillers, K. den Haan, B. Hansen, I. Lundberg, S. Robertson, H. Tyle, P.T.J. van der Zandt: *Chemosphere* **34** (1997), 1823
- /4/ A. Leip, G. Lammel: *Environ. Pollut.* **128** (2004), 205
- /5/ F. Wania, D. Mackay: *Environ. Pollut.* **100** (1999), 223
- /6/ U. Schenker, M. Scheringer, K. Hungerbühler: *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008), im Druck
- /7/ D. Mackay, S. Paterson, A. Di Guardo, C.E. Cowan: *Environ. Toxicol. Chem.* **15** (1996), 1627
- /8/ M. MacLeod, D.G. Woodfine, D. Mackay, T.E. McKone, D.H. Bennett, R. Maddalena: *Environ. Sci. Pollut. Res.* **8** (2001), 156
- /9/ A. Beyer, M. Matthies: *Criteria for Atmospheric Long-range Transport Potential and Persistence of Pesticides and Industrial Chemicals*. UBA Berichte Nr. 7/02, E. Schmidt-Verlag, Berlin, 2002
- /10/ F. Wania, D. Mackay: *The Global Distribution Model. A Non-Steady-State Multi-Compartmental Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Global Environment; Technical Report and Computer Program on CD-ROM*, 2000
- /11/ M. Scheringer, F. Wegmann, K. Fenner, K. Hungerbühler: *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000), 1842
- /12/ M. MacLeod, W.I. Riley, T.E. McKone: *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005), 6749
- /13/ T.E. McKone, K.G. Enoch: *CalTOX, A Multimedia Total Exposure Model Spreadsheet User's Guide, Version 4.0; Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-47399; 2002; <http://eetd.lbl.gov/ied/era/>*
- /14/ T.E. McKone, M. MacLeod: *Ann. Rev. Environ. Resources* **28** (2003), 11
- /15/ M. Scheringer: *Persistence and Spatial Range of Environmental Chemicals*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- /16/ M. Scheringer, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997), 2891
- /17/ V. Maeder: *Characterization of the Persistence, Bioaccumulation and Environmental Toxicity of Organic Chemicals Using a Customized Database for Substance Properties*. Dissertation No. 15404, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2004
- /18/ C.E. Junge: *Tellus* **26** (1974), 477
- /19/ M. Stroebe, M. Scheringer, K. Hungerbühler: *Sci. Total Environ.* **367** (2006), 888
- /20/ F. Wania, D. Mackay: *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996), 390A
- /21/ S.N. Meijer, E. Steinnes, W.A. Ockenden, K.C. Jones: *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002), 2146
- /22/ A.F.H. ter Schure, P. Larson, J. Merilä, K.I. Jönsson: *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002), 5057
- /23/ Y.F. Li, T.F. Bidleman: *Canadian Arctic contaminants assessment report II*. Ottawa: Canada, 2003
- /24/ Y.F. Li, R.W. Macdonald: *Sci. Total Environ.* **342** (2005), 87
- /25/ S. Semeena, G. Lammel: *Fresenius Environ. Bull.* **12** (2003), 925
- /26/ F. Wegmann: *The Global Dynamic Multicompartment Model CliMoChem for Persistent Organic Pollutants*. Dissertation No. 15427, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2004
- /27/ K. Fenner, M. Scheringer, K. Hungerbühler: *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000), 3809
- /28/ K. Fenner, M. Scheringer, K. Hungerbühler: *Risk Anal.* **23** (2003), 35
- /29/ U. Schenker, M. MacLeod, M. Scheringer, K. Hungerbühler: *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005), 8434
- /30/ G. Schüürmann, R.-U. Ebert, R. Kühne: *Chimia Band-Nr.* **60** (2006), 691
- /31/ K.U. Goss, R.P. Schwarzenbach: *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999), 3390
- /32/ K.U. Goss: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **34** (2004), 339
- /33/ US EPA: *Epi Suite 3.12*, available from the US EPA Office of Pollution Prevention and Toxics, www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm
- /34/ D. Aronson, R.S. Boethling, P. Howard, W. Stiteler: *Chemosphere* **63** (2006), 1953
- /35/ K. Fenner, S. Canonica, B.I. Escher, L. Gasser, H. Tülp: *Chimia* **60** (2006), 683
- /36/ B.K. Hou, L.B.M. Ellis, L.P. Wackett: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **31** (2004), 261
- /37/ J. Jaworska, S. Dimitrov, N. Nikolova, O. Mekenyan: *SAR QSAR Environ. Res.* **13** (2002), 307
- /38/ K. Breivik, A. Sweetman, J.M. Pacyna, K.C. Jones: *Sci. Total Environ.* **290** (2002), 181

Korrespondenzadresse:

PD Dr. Martin Scheringer
Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften
ETH Zürich, HCI G 127
Wolfgang-Pauli-Str. 10
CH-8093 Zürich
Tel: ++41-44-632 30 62
Fax: ++41-44-632 11 89