



2. ATP der GHS, Neuerungen mit Auswirkungen auf den Bereich „umweltrelevante Gefahren“

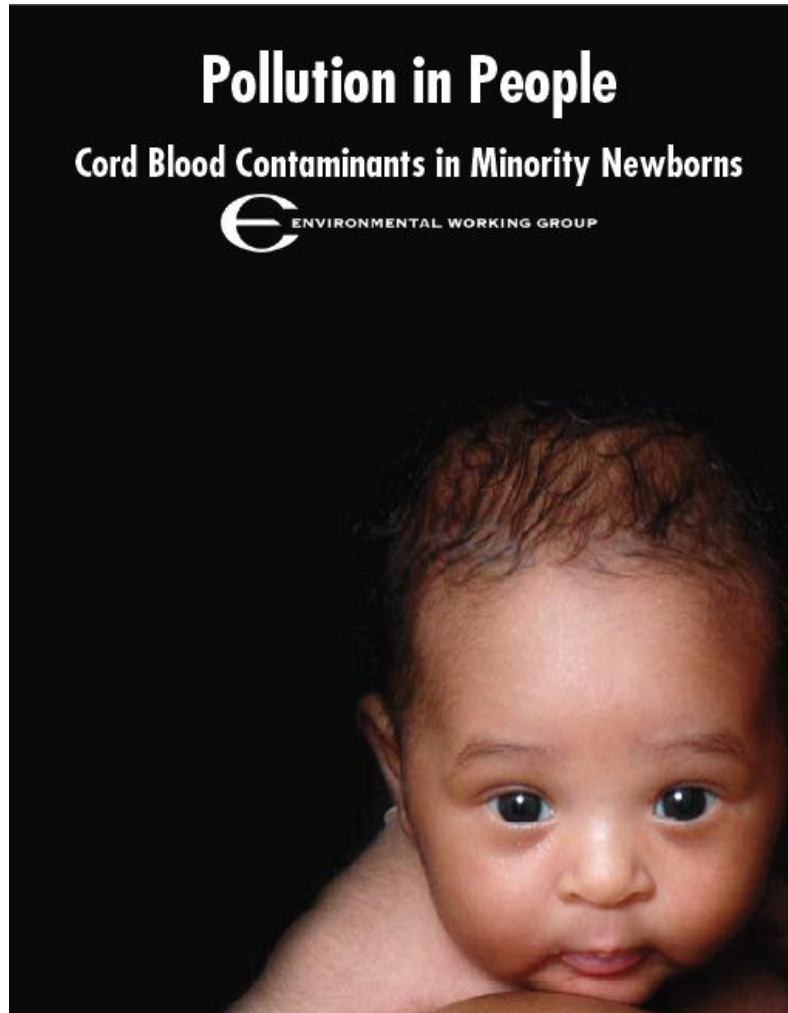
chronische Gewässergefährdung,
Schädigung der Ozonschicht

R. Arno Wess
Regulatory Ecotoxicologist
WKÖ
14. Dezember 2012

Die unterschätzte Disziplin?

„It always strikes back on us!“

Bedenklich ... (die Verschmutzung kommt zurück zu den Verursachern)



Research | Children's Health
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons–Aromatic DNA Adducts in Cord Blood and Behavior Scores in New York City Children
Frederica P. Perera,^{1,2} Shuang Wang,^{2,3} Julia Vishnevetsky,^{1,2} Bingzhi Zhang,^{2,3} Kathleen J. Cole,⁴ Deliang Tang,^{1,2} Virginia Rauh,^{2,5} and David H. Phillips⁴

¹Department of Environmental Health Sciences, Mailman School of Public Health, Columbia University, New York, New York, USA; ²Columbia Center for Children's Environmental Health, Columbia University, New York, New York, USA; ³Department of Biostatistics, Mailman School of Public Health, Columbia University, New York, New York, USA; ⁴Institute of Cancer Research, Section of Molecular Carcinogenesis, Sutton Surrey, United Kingdom; ⁵The Herlihy Department of Population and Family Health, Columbia University, New York, New York, USA

Konsequenzen des begrenzten Verteilungsvolumens

Da die Quantitäten der globalen Produktion ein entsprechendes Niveau haben gilt:

- Das Verteilungsvolumen ist in relevanter Weise begrenzt und deshalb
 - ist Umweltexposition immer auch Humanexposition

Nabelschnurblutkontamination → Ökotoxikologie ist Toxikologie!

Umwelt ist mit einem „Überorganismus“ vergleichbar – Populationen treten an die Stelle von Organen, in Analogie zu STOT ist nur die Gesamtheit des Ökosystems dauerhaft funktionsfähig

Toxikologie versus Ökotoxikologie

Weltweite Sicht:

Es gilt es als progressiv und typisch für die Europäische Union

- für den Menschen unmittelbare, also toxikologische, Risiken als gleichrangig zu
- mittelbaren, also ökotoxikologischen Risiken anzusehen

Europäische Sicht/Praxis:

Primat der Toxikologie?

- aus meiner Sicht wird die Bewertung der Umweltgefährlichkeit öfter mit anscheinend geringerer Sorgfalt betrieben ...

Legislative, Judikative, Praxis

Es ist der Erfahrung nach so, dass:

- zuerst die veränderte Rechtssetzung erfolgt. Dies ist auf Europäischer Ebene recht klar in Hinblick auf Gleichwertigkeit geschehen
 - REACH, CLP, Wasserrahmenrichtlinie, Umwelthaftungsrecht etc.
- sich die tatsächliche Fachpraxis zunächst wenig oder gar nicht ändert
- schließlich durch Einschreiten der Behörden oder Gerichtsurteile die tatsächliche Umsetzung eingeleitet wird
 - Der Haken dabei: Persönliche Haftung der Experten nicht ausgeschlossen ... :-)

Genug der Vorrede!

An die Arbeit!





Vorschriften und Richtlinien

Die offiziellen Dokumente

Das (derzeit) zentrale Dokument: Die 2. ATP

VERORDNUNG (EU) Nr. 286/2011 DER KOMMISSION

vom 10. März 2011

zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen zwecks Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt

(Text von Bedeutung für den EWR)

Mit der 2. ATP (Adaptation to the Technical Progress) wurden die Regeln zur Bewertung der Umweltgefahren, d.h. der Einstufung oder Nichteinstufung als „gewässergefährdend“ neu gefasst. Der Text auf Seiten L 83/18 bis 32 tritt an die Stelle von Anhang I, Teile 4 & 5 der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.

Harmonisierte Einstufungen aus Tabelle 3.1 sind zwingend zu übernehmen („Legaleinstufung“) – alle anderen Stoffe und Gemische sind durch Selbsteinstufung gem. den gegebenen Grundsätzen zu klassifizieren

eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:083:0001:0053:DE:PDF

Weitere Dokumente, Interpretationshilfen von der Europäischen Kommission, erst übernommen von ECHA

Guidance to Regulation (EC) No 1272/2008 on Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures

27 July 2009

Collaboratively established by EU experts (in alphabetic order):

Hendrik Abma (FECC)	Thomas Hoefler (DE)	Agneta Ohlsson (SE)
Nils Henrik Agerup (N)	Peter Howden (UK)	Elodie Pasquier (FR)
Alicja Andersson (SE)	Sue Hubbard (Eurometaux)	Jürgen Pauluhn (CEFIC)
Walter Aulmann (Business Europe)	Sine Husa (N)	Finn Pedersen (ECHA)
Thomasina Barron (IRL)	Lena Höglund (DK)	Gema Plaza (ES)
Sigitas Berzinskas (LT)	Raluca Iagher (DG ENV)	Marie-Pierre Rabaud (CEFIC)
Sylvain Bintein (DG ENV)	Christina Ihlemann (DK)	Carmen Ramos (ES)
Christine Borge (N)	Juan José Izquierdo (ES)	Lida Regoli (Eurometaux)
Marie-Noëlle Biauade (BE)	Katinka van der Jagt (DG ENTR)	Anthony Riley (CONCAWE)
Elisabeth Brandes (DE)	Uta Jensen-Korte (DG ENTR)	Henk Roelfzema (NL)
Jan Brezumer (ECPA)	Paul Keymolen (DUCC)	Steve Robertson (UK)
Johan Breukelaar (CEFIC)	Anja Klauk (ECHA)	Henk Roelfzema (NL)
Wendy Cameron (AISE)	Juliane Koch (DE)	Maristella Rubbiani (IT)
Jan Cepcek (SK)	Paul Kreuzer (FIN)	Heinz-Günter Schäfer (Business Europe)
Walter Claes (EuPC)	Thaly Lakhamsky (BE)	Roland Schubert (DG ENTR)
Henning Jan Clausen (DK)	Mathieu Lassus (FR)	Gabriele Schöning (ECHA)
Bruno Costes (Business Europe)	Douglas Leech (FECC)	Diederik Showanek (AISE)
Alain D'haese (FEA)	Markus Leindefcker (EFFA)	Peter Schuurman (CEFIC)
Lorens van Dam (SE)	Riitta Leinonen (FIN)	Christine Stevens (CEFIC)
Katrien Delbeke (Eurometaux)	Sara Lloyd (ECPA)	Eva Stocker (AT)
Kassandra Dimitriou (EL)	Annamarie Losert (AT)	Sylvie Tissot (FR)
Paola Di Prospero (IT)	Evita Luschnitzky (AT)	Phil Todd (ECPA)
Gary Dougherty (UK)	Wim Mak (NL)	Johannes Tolls (Business Europe)
Gunilla Ericsson (ECHA)	Guy Marlair (FR)	Mathieu Vaissière (CONCAWE)
Natascha Erlach (CEFIC)	Marie-Louise Meisters (CEFIC)	Hugo Waeterschoot (Eurometaux)
Jonas Falck (SE)	Maria Melanitou (EL)	Caroline Walsh (IE)
Margaret Feehan (IE)	Karin Merki (CEFIC)	Klaus-Dieter Wehrstedt (DE)
Helmut Fleig (Business Europe)	Gregory Moore (SE)	Werner Wildner (CEFIC)
Robin Foster (UK)	Martin Moore (Business Europe)	Cordula Wilrich (DE)
Eleni Fouta (EL)	Andre Müller (NL)	Pierre Wolfs (CEFIC, EIGA)
Thomas Gebel (DE)	Tamta Nakopoulou (EL)	Michelle Wyart-Ranny (Eurometaux)
Raimund Grau (ECPA)	Andrea Nam (DG ENV)	Lorenzo Zullo (INTERGRAF)
Katleen Hendrix (DG ENTR)	Constantin Neda (RO)	
Dieter Herkamp (CEFIC)	Lars Nyhundi (FIN)	
Anita Hillmer (Business Europe)	Norah O'Farrell (IRL)	

Edited by Ingrid Langezaal, Kerstin Nordenhäll and Elisabet Berggren
Institute for Health and Consumer Protection,
DG Joint Research Centre, European Commission

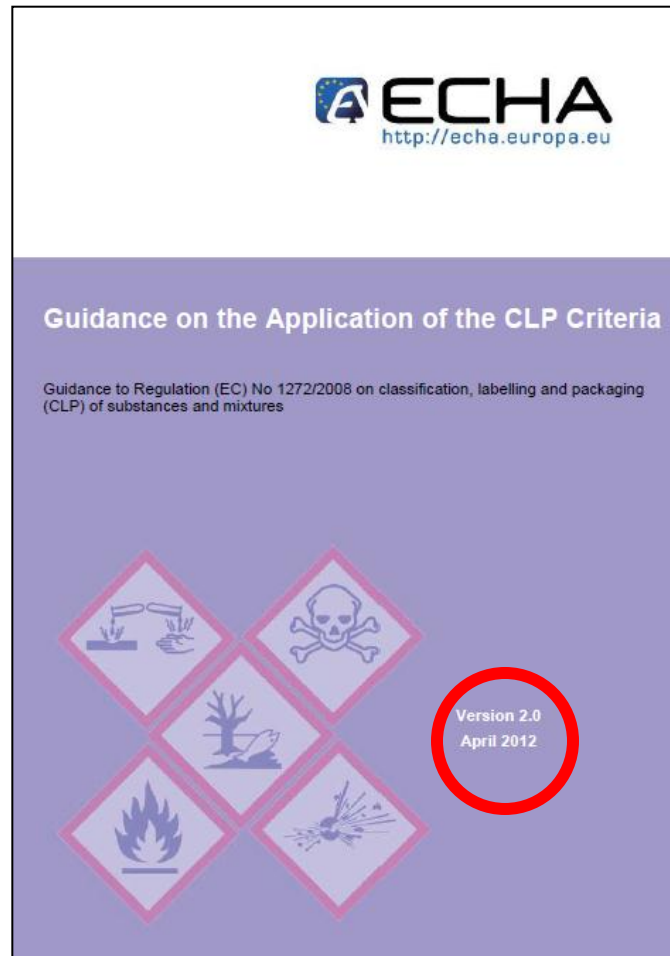
 **ECHA**
<http://echa.europa.eu>

Guidance on the Application of the CLP Criteria

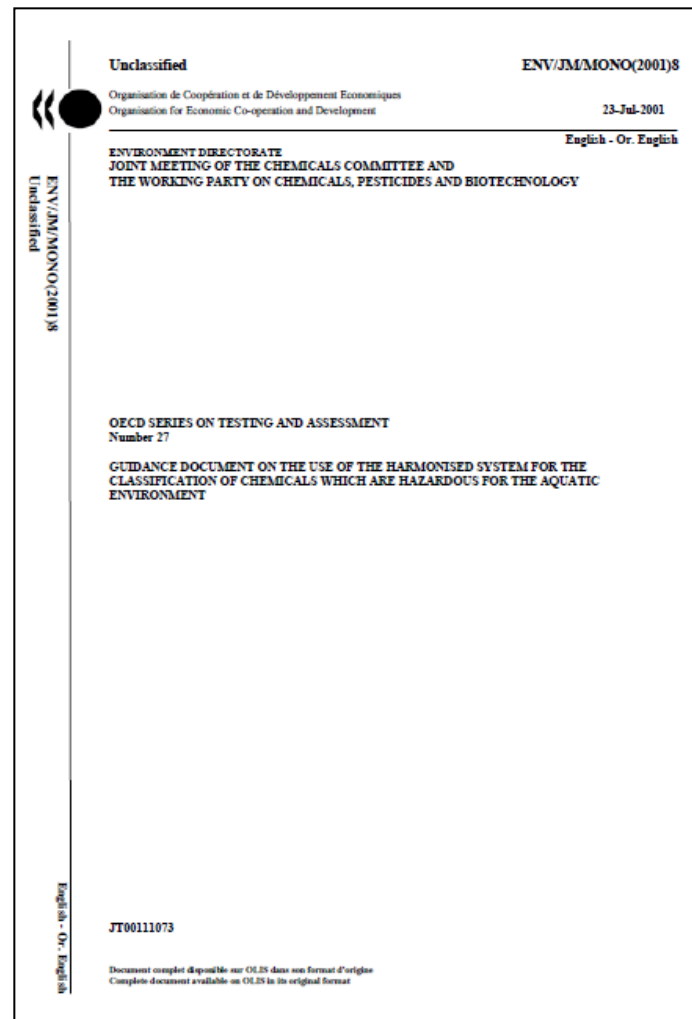
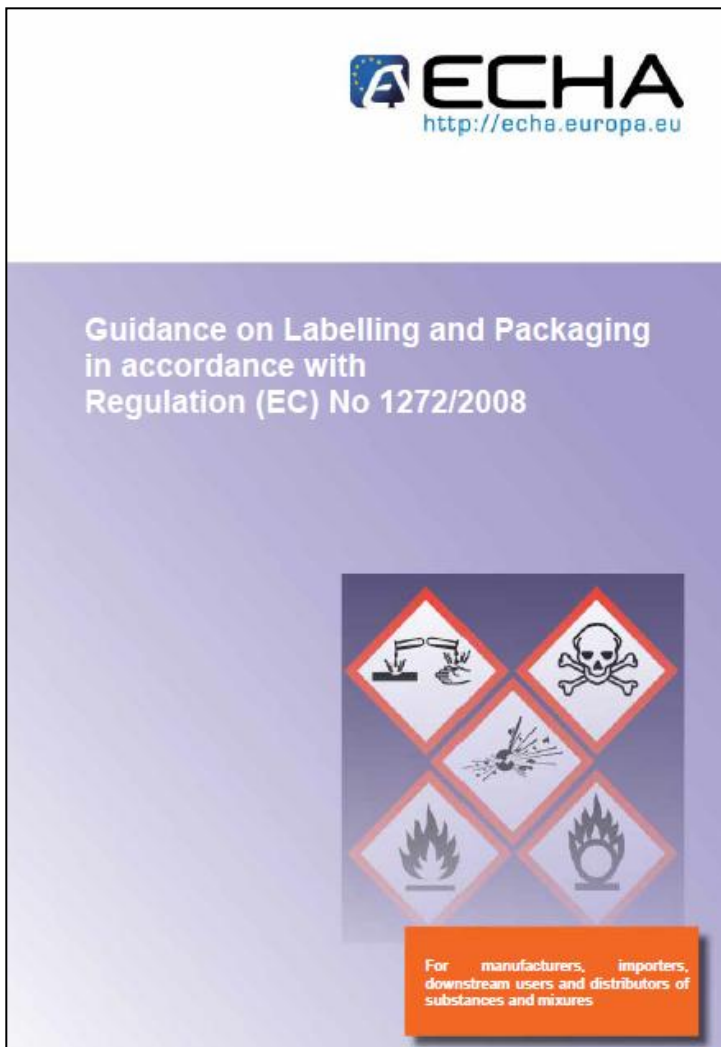
Guidance to Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures



Weitere Dokumente, Interpretationshilfen ... und 2012 erstmals überarbeitet vorliegend! Neu Version 3!



Weitere Dokumente, Interpretationshilfen von ECHA und OECD (STA 27)



Die relevanten Endpunkte

Ökotoxikodynamik und -
kinetik

Die relevanten Endpunkte

1. Toxizität („Ökotoxikodynamik“)

- Gegenüber relevanten „Stellvertreterorganismen“ = Süßwasser- oder Meerwasserarten der ersten 3 trophischen Ebenen (terrestrische und sedimentbewohnende Arten sind geringer exponiert, Abschätzung über „Equilibrium Partitioning Method“)

2. Verhalten und Verbleib in der Umwelt („Ökotoxikokinetik“)

Stabilität in der belebten und unbelebten Umwelt (Persistenz)

- Schnelle Abbaubarkeit für organische Substanzen (hier nicht „leichte Abbaubarkeit“ genannt)
- Konzept der Bioverfügbarkeit anstelle Abbau für anorganische Substanzen
- Metaboliten und/oder Transformationsprodukte können für die Einstufung relevant sein, wenn $DT50 < 12 \text{ h}$

3. (Potentielle) Bioakkumulation

- Innere und äußere Dosis
 - Lage des Gleichgewichtes
 - Rolle der Kinetik

Ökotoxikodynamik - Stellvertreterorganismen

Abschätzen der Wirkung auf das aquatische Ökosystem

- **Stellvertreterorganismen aus den ersten drei Stufen der Nahrungskette werden herangezogen**
 - **Assimilierende Primärproduzenten (normalerweise Algen, auch andere Wasserpflanzen möglich)**
 - **Pflanzenfressende Primärkonsumenten (Krebstiere)**
 - **Fleischfressende Sekundärkonsumenten (Fische)**

Ökotoxikodynamik - Datenanforderungen

Von den drei Organismengruppen werden Daten (Effektkonzentration oder Information über deren Abwesenheit bis zur der Wasserlöslichkeit der Prüfsubstanz oder bis 100 mg/L bzw. 1 mg/L wenn chronische Daten vorliegen) benötigt zur

- akuten Toxizität (Exposition 2 - 4 Tage)
 - LC50 für Krebstiere und Fische (50 % Mortalität)
 - ErC50 für Algen (50 % Effekt auf die Wachstumsrate oder hilfsweise die Biomasse)
- chronischen Toxizität, sofern verfügbar
 - NOEC (No Observed Effect Concentration) oder die Konzentration ab der eine biologische Antwort erfolgt, die einem 10 % - Effekt entspricht

Ökotoxikokinetik – Hydrolysestabilität

Grundsätzlich erfolgt die Einstufung nach den Eigenschaften der Substanz selbst

Im Falle sehr instabiler Substanzen (Halbwertszeit $DT_{50} < 12$ h) ist es allerdings fachgerecht die Umweltgefahren nach den Effekten der Zerfallsprodukte zu bewerten (ECHA 2008 Information requirements and chemical safety assessment, Kapitel R.7b: Endpoint specific guidance, Seite 66).

Konsequenterweise ist dann auch die Gewässergefährdung nach den Effekten der Zerfallsprodukte vorzunehmen

Ökotoxikokinetik – Schnelle Abbaubarkeit

Unter Abbau organischer Stoffe ist deren chemische Veränderung zu nicht gewässergefährdenden Stoffen oder idealerweise Mineralisierung zu Wasser, Kohlendioxid und Salzen zu verstehen

"Stoffe, die sich schnell abbauen, können rasch aus der Umwelt entfernt werden. Zwar können aufgrund dieser Stoffe Wirkungen auftreten, insbesondere bei Leckagen oder Unfällen, sie bleiben aber örtlich begrenzt und sind von kurzer Dauer. Findet kein schneller Abbau in der Umwelt statt, hat ein Stoff im Wasser das Potenzial, langfristig und großräumig toxisch zu wirken." (4.1.2.9.1.)

"Eine Möglichkeit zum Nachweis einer schnellen Abbaubarkeit besteht im Bioabbaubarkeits - Screeningtest, bei dem bestimmt wird, ob ein organischer Stoff ‚leicht biologisch abbaubar‘ ist. Sind derartige Daten nicht verfügbar, gilt ein BSB(5 Tage) / CSB-Verhältnis von $\geq 0,5$ als Hinweis auf die schnelle Abbaubarkeit." (4.1.2.9.2.)

Ökotoxikokinetik – Schnelle Abbaubarkeit, Kriterien (4.1.2.9.5)

"Stoffe gelten als schnell in der Umwelt abbaubar, wenn eines der folgenden Kriterien erfüllt ist:

- a) In 28-tägigen Studien auf leichte Bioabbaubarkeit werden mindestens folgende Abbauwerte erreicht:
 - i) Tests basierend auf gelöstem organischem Kohlenstoff: 70 %;
 - ii) Tests basierend auf Sauerstoffverbrauch oder Kohlendioxidbildung (respiratorische Parameter): 60 % des theoretischen Maximums.

Diese Schwellenwerte der Bioabbaubarkeit müssen innerhalb von 10 Tagen nach dem Beginn des Abbauprozesses (Zeitpunkt, zu dem 10 % des Stoffes abgebaut sind) erreicht sein, es sei denn, der Stoff wurde als UVCB-Stoff oder als komplexer, aus mehreren, strukturell ähnlichen Bestandteilen bestehender Stoff identifiziert. In diesem Fall kann bei hinreichender Begründung von dem vorgeschriebenen Zeitfenster von 10 Tagen abgesehen werden und stattdessen nach 28 Tagen beurteilt werden, ob die Kriterien erfüllt sind, oder

- b) in Fällen in denen nur BSB- und CSB-Daten vorliegen, beträgt das Verhältnis $BSB_5/CSB \geq 0,5$; oder
- c) es liegen andere stichhaltige wissenschaftliche Nachweise darüber vor, dass der Stoff in Gewässern innerhalb von 28 Tagen zu $> 70\%$ (biotisch und/oder abiotisch) abgebaut werden kann."

Ökotoxikokinetik – Schnelle Abbaubarkeit, Basis Halbwertszeiten

Die primäre Bioabbaubarkeit reicht normalerweise bei der Beurteilung der schnellen Abbaubarkeit nicht als Nachweis aus, es sei denn, es kann belegt werden, dass die Abbauprodukte nicht die Kriterien für die Einstufung als gewässergefährdend erfüllen. (4.1.2.9.3.)

Die herangezogenen Kriterien spiegeln die Tatsache wider, dass der Abbau in der Umwelt biotisch oder abiotisch erfolgen kann. Hydrolyse kann berücksichtigt werden, wenn die Hydrolyseprodukte nicht die Kriterien für die Einstufung als gewässergefährdend erfüllen. (4.1.2.9.4.)

Ökotoxikokinetik – Schnelle Abbaubarkeit, Kriterienkatalog gem. ECHA (2012) Guidance on CLP, vorzugsweise

Section 4.1.3.2.3.2: “A substance is considered to be not rapidly degradable unless at least one of the following is fulfilled:

- (a) The substance is demonstrated to be readily biodegradable in a 28-day test for ready biodegradability. The pass level of the test (70 % DOC removal or 60 % theoretical oxygen demand) must be achieved within 10 days from the onset of biodegradation, if it is possible to evaluate this according to the available test data (the ten-day window condition may be waived for complex multi-component substances and the pass level applied at 28 days, as discussed in point II.2.3 of Annex II to this document). If this is not possible, then the pass level should be evaluated within a 14 days time window if possible, or after the end of the test; or
- (b) The substance is demonstrated to be ultimately degraded in a surface water simulation test with a half-life of < 16 days (corresponding to a degradation of >70 % within 28 days); or
- (c) The substance is demonstrated to be primarily degraded biotically or abiotically e.g. via hydrolysis, in the aquatic environment with a half-life < 16 days (corresponding to a degradation of >70 % within 28 days), and it can be demonstrated that the degradation products do not fulfill the criteria for classification as hazardous to the aquatic environment.”

Ökotoxikokinetik – Schnelle Abbaubarkeit, Kriterienkatalog gem. ECHA (2012) Guidance on CLP, hilfsweise

“When these preferred data types are not available rapid degradation may be demonstrated if one of the following criteria is justified:

- (d) The substance is demonstrated to be **ultimately degraded** in an aquatic sediment or soil simulation test with a half-life of < 16 days (corresponding to a degradation of > 70 % within 28 days); or
- (e) In those cases where only BOD5 and COD data are available, the ratio of BOD5/COD is greater than or equal to 0.5. The same criterion applies to ready biodegradability tests of a shorter duration than 28 days, if the half-life furthermore is < 7 days; or
- (f) A weight of evidence approach based on read-across provides convincing evidence that a given substance is rapidly degradable.”

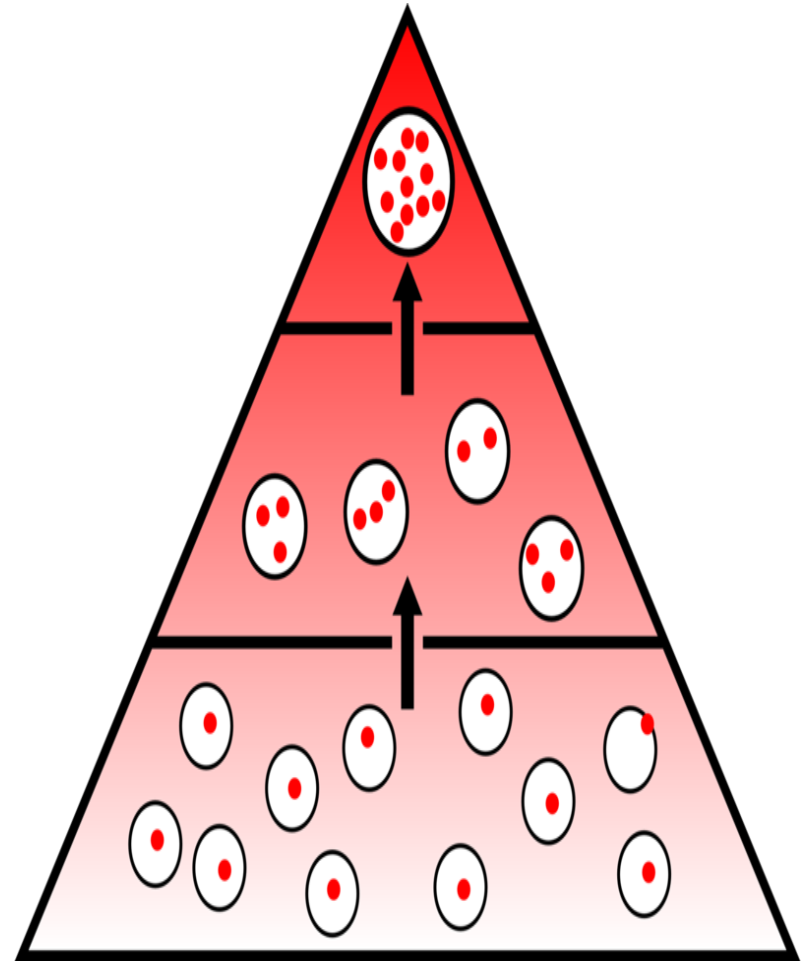
Ökotoxikokinetik – Bioakkumulation

Die Anreicherung eines Stoffes in über die trophischen Ebenen geschieht durch

Biokonzentration (passive Diffusion vom Wasser in die Organismen)

Biomagnifikation (durch Nahrungsaufnahme, i.e. passive Diffusion vom Darminhalt in die Organismen)

Abzüglich der Elimination durch Metabolismus (plus Ausatmen bei Landlebewesen)



Quelle: Wikipedia, martin-rnr

Ökotoxikokinetik – Maß der Bioakkumulation

Zur Einstufung stellt GHS/CLP ab auf den bei ausschließlicher Exposition über das Wasser gefundenen

- **Aquatischen Biokonzentrationsfaktor (BCF) = Quotient aus**
 - **Gleichgewichtskonzentration im Organismus / Wasserkonzentration (Statischer BCF)**
 - **oder Geschwindigkeitskonstante der Anreicherung / Geschwindigkeitskonstante der Abreicherung (dynamischer BCF)**

Statischer und dynamischer BCF sind gleichwertig. Wegen der Anreicherung über die Nahrungskette ist der Fisch die bevorzugte Spezies

Die Daten müssen erlauben zu entscheiden, ob der $BCF \geq 500$ ist

Ökotoxikokinetik – Potentielle Bioakkumulation

Sind keine Messdaten zur Bioakkumulation verfügbar, kann hilfsweise eine Abschätzung aufgrund von Fugazitätseigenschaften erfolgen.

- Maßgebend ist der Oktanol - Wasser Verteilungskoeffizient K_{ow}
 - Oktanol ist ein akzeptables Surrogat für die Fettmasse der Organismen
 - K_{ow} = Gleichgewichtskonzentration in der Oktanolphase / Konzentration in der Wasserphase)

Die Daten müssen erlauben zu entscheiden, ob der $\log K_{ow} \geq 4$ ist (und zwar im gesamten umweltrelevanten pH-Bereich, e.g. 5-9).

Dazu kann auch die Molekulargeometrie, Schätzungen aufgrund der Retentionszeit in geeigneter HPLC oder andere Evidenz wie Dissoziation oder QSAR mit Expertengutachten geeignet sein

Datenerhebung

Die Einstufung nach GHS/CLP soll aufgrund von Messdaten erfolgen

- Um dem Tierschutz Rechnung zu tragen müssen alle verfügbaren Informationen aus der Literatur und Testalternativen verwendet werden. Neue Testung ist letzte Option und wegen der Registrierpflichten und vorhandenen Endpunktdaten eher für Mischungen relevant
 - Read-across (Abschätzung aufgrund von Analogien)
 - QSAR / QSPR (Berechnung)

So wie beim Testen Prüfrichtlinienkonformität (e.g. OECD, EU, OPPTS, ISO, ASTM) und gute Laborpraxis (GLP) gefordert sind, so ist bei Testalternativen ein hoher Evidenzgrad vorausgesetzt (Expertengutachten, bzw. Dokumentation und Berechnung unter Einhaltung der 5 OECD – Kriterien, i.e. definierter Endpunkt, klarer Algorithmus, chemische & Vorhersagedomäne, akzeptable statistische Genauigkeit, optional eine mechanistische Interpretation)!



Gefahrenklassen und - kategorien

Art und Schwere der
relevanten Umweltgefahren


Prinzip der Einstufung: Intrinsische Eigenschaften

- Wie die Stoffrichtlinie ist GHS/CLP gefahrenbasiert.
- Maßgebend für die Klassifizierung sind die einer Substanz (Stoff oder Mischung) innewohnenden Eigenschaften = Intrinsische Eigenschaften.
- Keine Betrachtung der Exposition und/oder der Vergleich mit Grenzwerten, also auch keine Risikobewertung
- **Gefahrenklasse = Art** der Gefahr.
Zur Umweltbewertung :
 - Gewässergefährdung
 - Ozonschichtschädigung
- **Gefahrenkategorien = Schwere** der Gefahr

Kennzeichnungselemente: Gewässergefährdung, Kategorie „Akut gewässergefährdend“ (Aquatic acute) 1

Tabelle 4.1.4

Kennzeichnungselemente für Gewässergefährdung

AKUT GEWÄSSERGEFÄHRDEND	
	Akut 1
GHS-Piktogramm	GHS09 
Signalwort	Achtung
Gefahrenhinweis	H400: Sehr giftig für Wasserorganismen
Sicherheitshinweise — Prävention	P273
Sicherheitshinweise — Reaktion	P391
Sicherheitshinweise — Lagerung	
Sicherheitshinweise — Entsorgung	P501



Kennzeichnungselemente: Gewässergefährdung, Kategorien „Langfristig gewässergefährdend“ (Aquatic chronic) 1 - 4

30.3.2011

DE

Amtsblatt der Europäischen Union


L 83/31

LANGFRISTIG GEWÄSSERGEFÄHRDEND				
	Chronisch 1	Chronisch 2	Chronisch 3	Chronisch 4
GHS-Piktogramm	GHS09 	GHS09 	Kein Piktogramm	Kein Piktogramm
Signalwort	Achtung	Kein Signalwort	Kein Signalwort	Kein Signalwort
Gefahrenhinweis	H410: Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	H411: Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	H412: Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	H413: Kann für Wasserorganismen langfristig schädlich sein
Sicherheitshinweise — Prävention	P273	P273	P273	P273
Sicherheitshinweise — Reaktion	P391	P391		
Sicherheitshinweise — Lagerung				
Sicherheitshinweise — Entsorgung	P501	P501	P501	P501"

Kennzeichnungselemente: Ozonschichtschädigung (Ja/Nein) „Die Ozonschicht schädigend“ (Hazardous to the Ozone Layer)

Tabelle 5.2

Kennzeichnungselemente für ‚die Ozonschicht schädigend‘

GHS-Piktogramm	GHS07 
Signalwort	Achtung
Gefahrenhinweis	H420: Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre
Sicherheitshinweise	P502

Mögliche Kombinationen

Die Gefahrenkategorien

- Akut gewässergefährdend
- Langfristig gewässergefährdend 1, 2, 3, oder 4
- Ozonschicht schädigend

werden grundsätzlich aufgrund verschiedener Daten vergeben und können unabhängig voneinander in allen Kombinationen vorkommen (4.1.2.2).

Sind keine geeigneten Daten über die chronische Toxizität verfügbar, wird die langfristige Gewässergefährdung hilfsweise mit Daten über die akute aquatische Toxizität und Daten über Verbleib und Verhalten in der Umwelt (Abbaubarkeits- und Bioakkumulationsdaten) zugeordnet (4.1.2.3). In diesem Fall kann „Akut gewässergefährdend“ nur mit „Langfristig gewässergefährdend 1“ zusammenfallen.

Kriterien der Einstufungen

Tabelle 4.1.0

Einstufungskriterien:

a) „Akut gewässergefährdend“

a) Gewässergefährdend, akute (kurzfristige) Wirkung

Kategorie Akut 1: (Hinweis 1)

96 h LC₅₀ (für Fische) ≤1 mg/l und/oder

48 h EC₅₀ (für Krebstiere) ≤1 mg/l und/oder

72 oder 96 h ErC₅₀ (für Algen oder andere Wasserpflanzen) ≤1 mg/l (Hinweis 2)

Hinweis 1: Bei der Einstufung von Stoffen in die Kategorien Akut 1 und/oder Chronisch 1 muss ein entsprechender Multiplikationsfaktor angegeben werden (siehe Tabelle 4.1.3).

Hinweis 2: Die Einstufung erfolgt auf der Grundlage der ErC50 (= EC50 (Wachstumsrate)). Ist die Grundlage der EC50 nicht angegeben oder wird keine ErC50 berichtet, hat die Einstufung auf dem niedrigsten verfügbaren EC50-Wert zu basieren.

Multiplikationsfaktor – Tabelle 4.1.3 „Akut gewässergefährdend“

Akute Toxizität	Faktor M
L(E)C ₅₀ -Wert mg/l	
$0,1 < L(E)C_{50} \leq 1$	1
$0,01 < L(E)C_{50} \leq 0,1$	10
$0,001 < L(E)C_{50} \leq 0,01$	100
$0,0001 < L(E)C_{50} \leq 0,001$	1 000
$0,00001 < L(E)C_{50} \leq 0,0001$	10 000
(weiter in Faktor-10-Intervallen)	

Einstufungskriterien „Langfristig gewässergefährdend“, b) Nicht Schnell Abbaubar (NSA), chronische Daten

b) Gewässergefährdend, langfristige Wirkung

- i) Nicht schnell abbaubare Stoffe (Hinweis 3), über die geeignete Daten zur chronischen Toxizität vorliegen

Kategorie Chronisch 1: (Hinweis 1)

chronischer NOEC oder EC_x (bei Fischen) $\leq 0,1$ mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Krebstieren) $\leq 0,1$ mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Algen oder anderen Wasserpflanzen) $\leq 0,1$ mg/l

Kategorie Chronisch 2:

chronischer NOEC oder EC_x (bei Fischen) 0,1 bis ≤ 1 mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Krebstieren) 0,1 bis ≤ 1 mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Algen oder anderen Wasserpflanzen) 0,1 bis ≤ 1 mg/l

Hinweis 1: Bei der Einstufung von Stoffen in die Kategorien Akut 1 und/oder Chronisch 1 muss ein entsprechender Multiplikationsfaktor angegeben werden (siehe Tabelle 4.1.3).

Einstufungskriterien: „Langfristig gewässergefährdend“, b) Schnell Abbaubar (SA), chronische Daten

ii) Schnell abbaubare Stoffe (Hinweis 3), über die geeignete Daten zur chronischen Toxizität vorliegen

Kategorie Chronisch 1: (Hinweis 1)

chronischer NOEC oder EC_x (bei Fischen) ≤0,01 mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Krebstieren) ≤0,01 mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Algen oder anderen Wasserpflanzen) ≤0,01 mg/l

Kategorie Chronisch 2:

chronischer NOEC oder EC_x (bei Fischen) > 0,01 bis ≤0,1 mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Krebstieren) > 0,01 bis ≤0,1 mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Algen oder anderen Wasserpflanzen) > 0,01 bis ≤0,1 mg/l

Kategorie Chronisch 3:

chronischer NOEC oder EC_x (bei Fischen) > 0,1 bis ≤1 mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Krebstieren) > 0,1 bis ≤1 mg/l und/oder

chronischer NOEC oder EC_x (bei Algen oder anderen Wasserpflanzen) > 0,1 bis ≤1 mg/l

Hinweis 3: Liegen keine verwertbaren, entweder experimentell bestimmten oder geschätzten Daten über die Abbaubarkeit vor, sollte der Stoff als nicht schnell abbaubar behandelt werden. „**In dubio CONTRA reo!**“ = **Vorsichtsprinzip**

Einstufungskriterien: „Langfristig gewässergefährdend“, b) Nur akute Daten vorhanden

iii) Stoffe, über die keine geeigneten Daten zur chronischen Toxizität vorliegen

Kategorie Chronisch 1: (Hinweis 1)

96 h LC ₅₀ (für Fische)	≤ 1 mg/l und/oder
48 h EC ₅₀ (für Krebstiere)	≤ 1 mg/l und/oder
72 oder 96 h ErC ₅₀ (für Algen oder andere Wasserpflanzen)	≤ 1 mg/l (Hinweis 2)

und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden $\log K_{ow} \geq 4$). (Hinweis 3)

Kategorie Chronisch 2:

96 h LC ₅₀ (für Fische)	> 1 bis ≤ 10 mg/l und/oder
48 h EC ₅₀ (für Krebstiere)	> 1 bis ≤ 10 mg/l und/oder
72 oder 96 h ErC ₅₀ (für Algen oder andere Wasserpflanzen)	> 1 bis ≤ 10 mg/l (Hinweis 2)

und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden $\log K_{ow} \geq 4$). (Hinweis 3)

Kategorie Chronisch 3:

96 h LC ₅₀ (für Fische)	> 10 bis ≤ 100 mg/l und/oder
48 h EC ₅₀ (für Krebstiere)	> 10 bis ≤ 100 mg/l und/oder
72 oder 96 h ErC ₅₀ (für Algen oder andere Wasserpflanzen)	> 10 bis ≤ 100 mg/l (Hinweis 2)

und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden $\log K_{ow} \geq 4$). (Hinweis 3)

Einstufungskriterien: „Langfristig gewässergefährdend“, Sicherheitsnetz

Einstufung wegen wahrscheinlicher Gefahr („Sicherheitsnetz“)

Kategorie Chronisch 4:

Fälle, in denen die verfügbaren Daten eine Einstufung nach den vorgenannten Kriterien nicht erlauben, aber trotzdem Anlass zu Besorgnis besteht. Dazu gehören beispielsweise schwer lösliche Stoffe, die in Bereichen bis zur Wasserlöslichkeit keine akute Toxizität zeigen (Hinweis 4), die gemäß Abschnitt 4.1.2.9.5 nicht schnell abbaubar sind und einen experimentell bestimmten BCF von ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden einen $\log K_{ow}$ von ≥ 4) aufweisen, was auf ein Bioakkumulationspotenzial hindeutet; sie werden in diese Kategorie eingestuft, sofern sonstige wissenschaftliche Erkenntnisse eine Einstufung nicht als unnötig belegen. Solche Erkenntnisse sind beispielsweise NOEC-Werte für chronische Toxizität $>$ Wasserlöslichkeit oder > 1 mg/l oder auch andere Nachweise über einen schnellen Abbau in der Umwelt, die nicht durch eines der in Abschnitt 4.1.2.9.5 aufgeführten Verfahren erbracht werden.

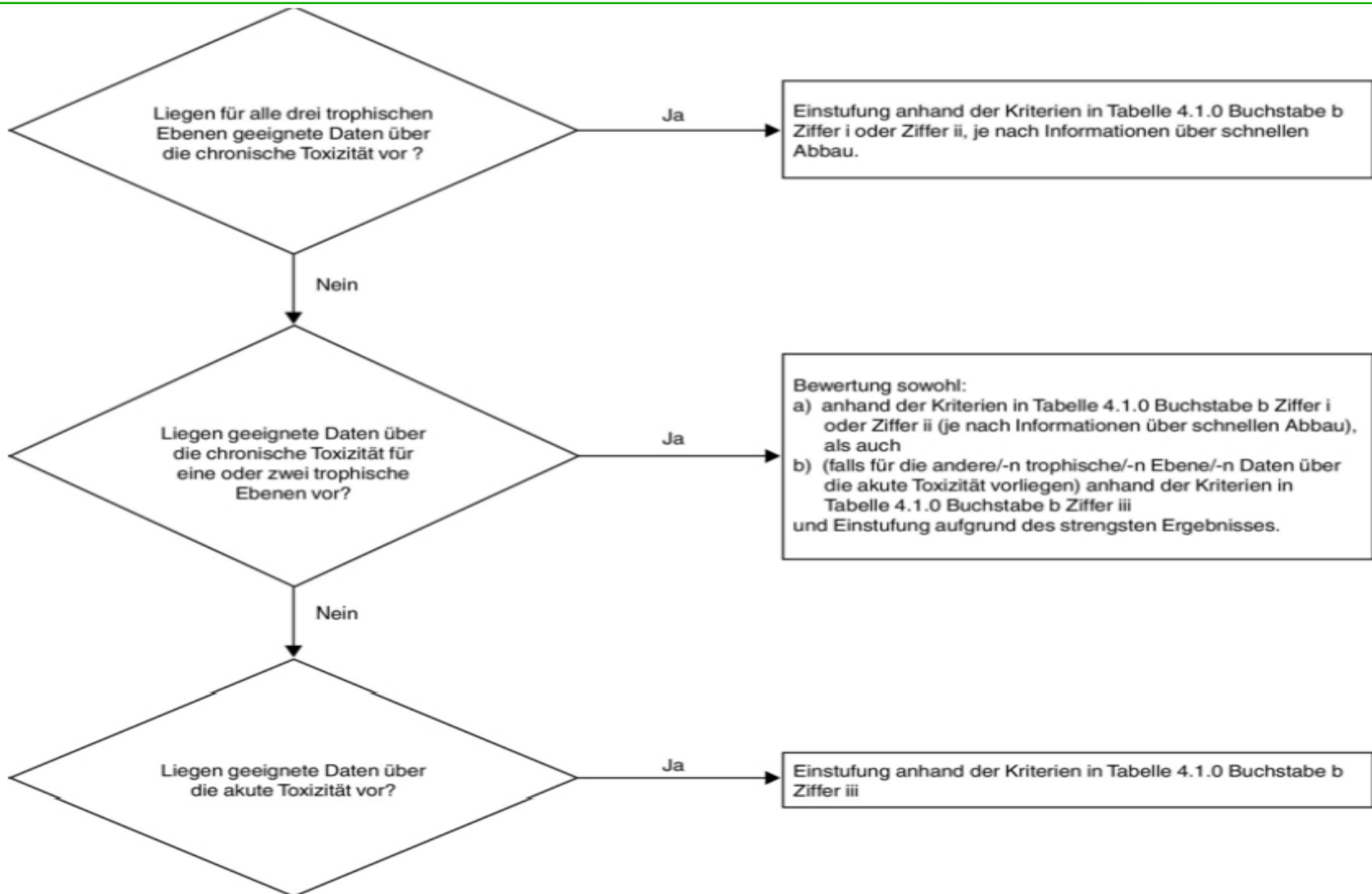
Hier ist die sogenannte „Ausstiegsklausel“ formuliert: Liegen alle drei NOEC – Werte vor und zeigen die Abwesenheit von Effekten bis zur Wasserlöslichkeit oder bei 1 mg/L an, so ist keine Einstufung als gewässergefährdend vorgesehen.

Multiplikationsfaktor – Tabelle 4.1.3 „Langfristig gewässergefährdend“

Chronische Toxizität NOEC-Wert mg/l	M-Faktor	
	NSA (a) Bestandteile	SA (b) Bestandteile
$0,01 < \text{NOEC} \leq 0,1$	1	—
$0,001 < \text{NOEC} \leq 0,01$	10	1
$0,0001 < \text{NOEC} \leq 0,001$	100	10
$0,00001 < \text{NOEC} \leq 0,0001$	1 000	100
$0,000001 < \text{NOEC} \leq 0,00001$	10 000	1 000


(weiter in Faktor-10-Intervallen)

Chronisch/akut gemischte Datensätze, Abbildung 4.1.1



Einstufungskriterien: „die Ozonschicht schädigend“

- Ein Stoff wird als ‚die Ozonschicht schädigend‘ (Kategorie 1) eingestuft, wenn die verfügbare Nachweise für seine Eigenschaften und seinen erwarteten oder beobachteten Verbleib bzw. sein erwartetes oder beobachtetes Verhalten in der Umwelt darauf hinweisen, dass er eine Gefahr für die Struktur und/oder die Funktionsweise der stratosphärischen Ozonschicht darstellen kann. (5.1.2.1.)
- Hierzu gehören Stoffe, die in Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 1005/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. September 2009 über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen, aufgeführt werden. (5.1.1.1)
- Maßgebend für das Ozonabbaupotential (ODP, Ozone Depletion Potential) ist der Quotient aus der Gesamtozonschädigung einer Substanz / Gesamtozonschädigung der gleichen Menge des Standards FCKW-11.



Übertragbarkeit alter Einstufungen

Vorsicht ist geboten



„Äquivalenztafel“ (DG JRC)

EU Classification/ R-Phrase		GHS Hazard class / category	Annex I / Annex II
No	Wording		
R50	Very toxic to aquatic organisms	Acute Category 1	Annex I Part 4
R50-53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment	Chronic Category 1	Annex I Part 4
R51-53	Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment	Chronic Category 2	Annex I Part 4
R52-53	Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment	Chronic Category 3	Annex I Part 4
R52	Harmful to aquatic organisms	Not applied	
R53	May cause long-term adverse effects in the aquatic environment	Chronic Category 4	Annex I Part 4
R54	Toxic to flora	Not applied	
R55	Toxic to fauna	Not applied	
R56	Toxic to soil organisms	Not applied	
R57	Toxic to bees	Not applied	
R58	May cause long-term adverse effects in the environment	Not applied	
R59	Dangerous for the ozone layer		Annex I Part 5

Neuerliche Bewertung der Datenlage erforderlich

Mit der 2. ATP (Adaptation to the Technical Progress) wurden die Regeln zur Bewertung der Umweltgefahren, d.h. der Einstufung oder Nichteinstufung als „gewässergefährdend“ neu gefasst. Der Text auf Seiten L 83/18 bis 32 tritt an die Stelle von Anhang I, Teile 4 & 5 der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.

Dem Konzept der bevorzugten Nutzung chronischer Effektdaten wurde Rechnung getragen. Es erforderlich chronische Daten einzubeziehen, bzw. ihre Verfügbarkeit zu prüfen.

Alle Krebstiere sind in GHS/CLP an die Stelle von speziell Daphnien getreten, Wasserpflanzen und Salzwasserorganismen sind ebenfalls im Fokus

Änderungen können sich durch die in GHS/CLP weniger strengen Berücksichtigungsgrenzwerte für Bioakkumulation (BCF 100→500, $\log K_{ow}$ 3→4 und die Erweiterung der NOEC > 1 mg/L Ausstiegsklausel ergeben

Neu für Mischungen sind Übertragungsgrundsätze und Anhebung von Kategoriegrenzwerten für Mischungen (0.1 %→1 %) mit hochtoxischen Komponenten; die M-Faktoren tragen dafür den hohen Toxizitäten Rechnung

Präzisierungen des Konzepts der nunmehr „schnellen“ statt vormals „leichten“ Abbaubarkeit



Anorganische Substanzen

Andere Konzepte für
Bioakkumulation und
Abbaubarkeit

Anorganische Substanzen nicht automatisch persistent (1 von 2)

- In der alten Version (ECHA 2011 Guidance on the Application of the CLP Criteria, IV.3 Assessment of environmental transformation) gab es brauchbare Klarstellungen:

.... "Aluminium, iron and tin all form metal hydroxides that are rapidly removed from the water column at various pH values. With time, these hydroxides either polymerise to form larger insoluble stable complexes or they are trapped and buried in sediments." ...

... "Rapid metal removal from the water column can be demonstrated if, ..., soluble metal concentrations are decreased by >70 % in 28 days."

... "For a range of metals (Cu, Zn, Ni, Pb, Cd), such can be assessed from information on Acid Volatile Sulphide concentrations and Simultaneously Extracted Metal concentrations (AVS and SEM) as described in IR/CSA Annex R.7.13-2 (gemäß ist ECHA 2008 Information requirements and chemical safety assessment, Kapitel R.7.13-2) and in Di Toro et al. (2001). In such cases, the metal is considered as rapidly removing from the water column without significant remobilisation and the "persistent" criterion can be removed.

Anorganische Substanzen nicht automatisch persistent (2 von 2)

- In neuen Version (ECHA 2012 Guidance on the Application of the CLP Criteria, IV.3 Assessment of environmental transformation) heisst es nichtssagend:

.... “Comment by ECHA: Please note that in the light of a lack of scientific consensus and continuing discussions on the interpretation of rapid removal from the water column in the context of classification, it has been decided to remove certain parts from the Annex IV for the time being until agreement on the validity of use of the concept of rapid removal for classification purposes has been reached.”

Abbau von Metallen (anorganischen Verbindungen)

OECD (2001) STA 27:

“As defined in the Glossary of this document, the term “degradation” refers to the decomposition of organic molecules. For inorganic compounds and metals, clearly the concept of degradability, as it has been considered and used for organic substances, has limited or no meaning. Rather, the substance may be transformed by normal environmental processes to either increase or decrease the bioavailability of the toxic species. Equally, the $\log K_{ow}$ cannot be considered as a measure of the potential to accumulate. Nevertheless, the concepts that a substance, or a toxic metabolite/reaction product may not be rapidly lost from the environment and/or may bioaccumulate are as applicable to metals and metal compounds as they are to organic substances.”

Persistenz von Metallen (anorganischen Verbindungen)

OECD (2001) STA 27:

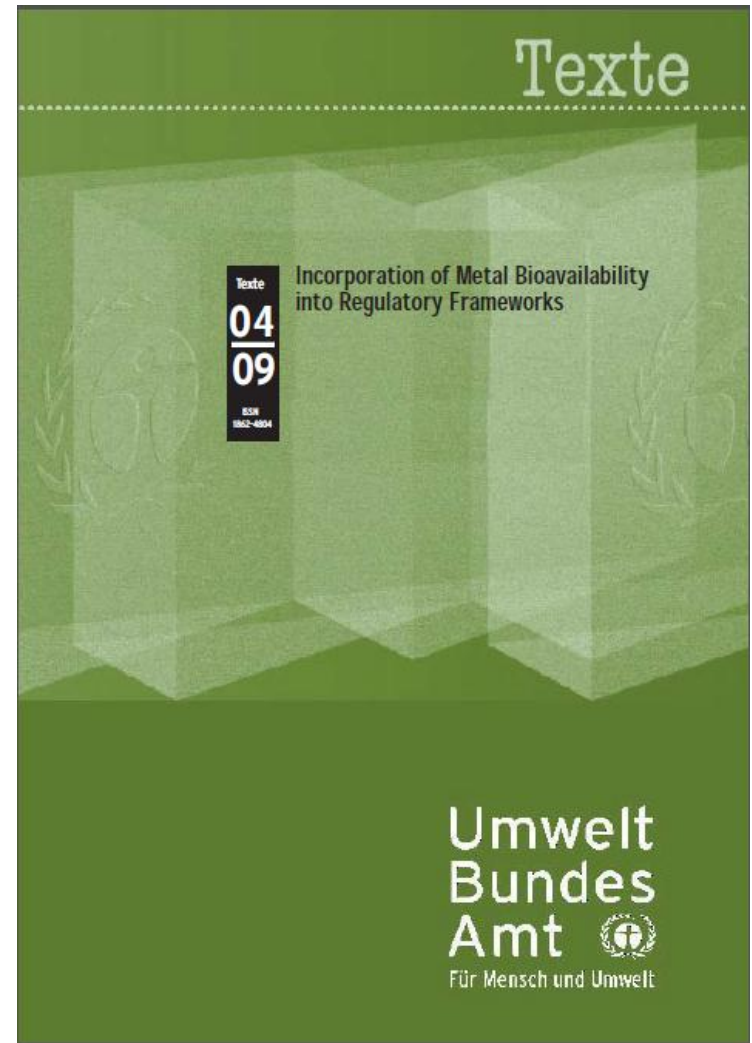
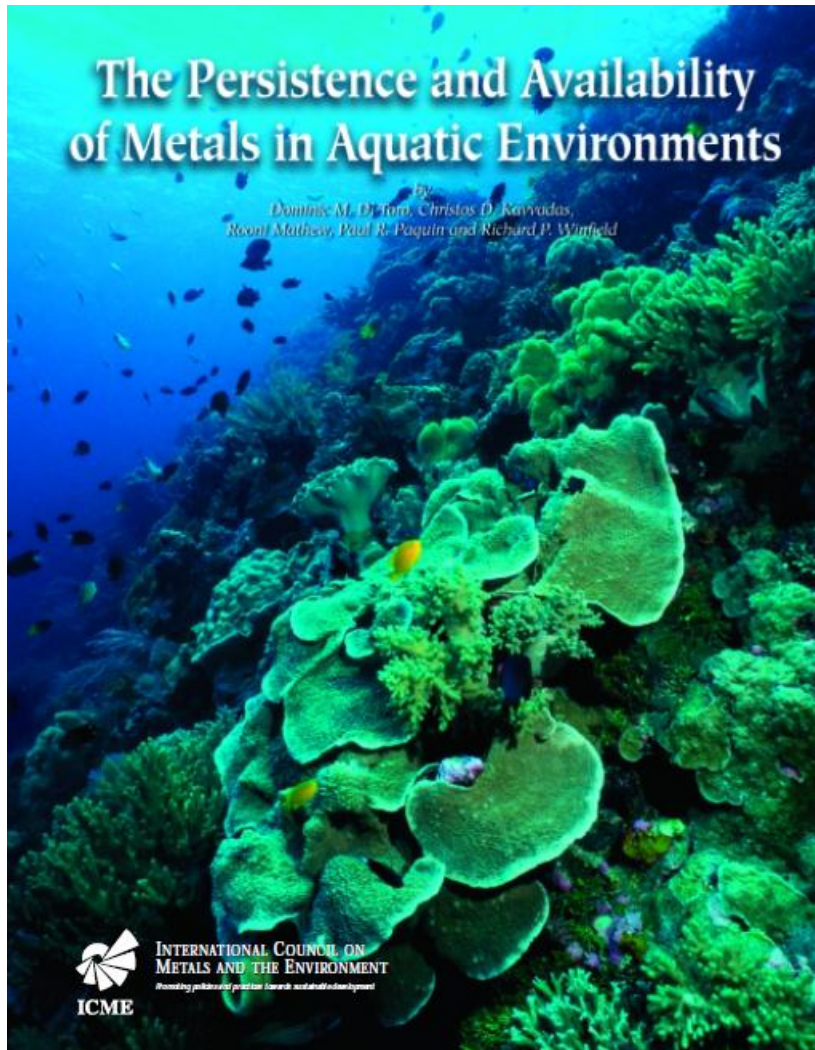
“Speciation of the soluble form can be affected by pH, water hardness and other variables, and may yield particular forms of the metal ion which are more or less toxic. In addition, metal ions could be made non-available from the water column by a number of processes (e.g., mineralisation and partitioning). Sometimes these processes can be sufficiently rapid to be analogous to degradation in assessing chronic classification. However, partitioning of the metal ion from the water column to other environmental media does not necessarily mean that it is no longer bioavailable, nor does it mean that the metal has been made permanently unavailable.”

Bioakkumulation von Metallen (anorganischen Verbindungen)

ECHA 2012 Guidance on the Application of the CLP Criteria, IV.4
Bioaccumulation:

- Biokonzentrationsabschätzung aufgrund Oktanol – Wasser -
Partitionskoeffizient nicht tauglich für Metalle
 - Metalle werden nicht durch passive Diffusion sondern
aktiv aufgenommen
- Aktive Regulierung essentieller und bis zu einem gewissen Grad
auch nicht-essentieller Metalle
 - „Inverse Relation“, d.h. sinkender BCF mit steigender
Exposition (Konzentration im Umweltmedium)
- Biokonzentrationsfaktoren gemessen in der Größenordnung der
Umweltkonzentrationen sind zu verwenden
 - das ist neu: in der Version von 2011 sollten es der
Konzentrationsbereich der L(E)C50 sein!

Leitfäden zum integrierenden Begriff der Bioverfügbarkeit





Gemische

Messung, Übertragung,
Zuordnungen, Rechnungen

Gemische – Relevante Bestandteile (4.1.3.1.)

„Als ‚relevante Bestandteile‘ eines Gemisches gelten jene, die als

‚Akut 1‘ oder ‚Chronisch 1‘

eingestuft sind und in Konzentrationen von mindestens

0,1 % (w/w) vorliegen, und solche, die als

‚Chronisch 2‘, ‚Chronisch 3‘ oder ‚Chronisch 4‘ eingestuft sind und in

Konzentrationen von mindestens

1 % (w/w) vorliegen,

sofern (wie bei hochtoxischen Bestandteilen der Fall, siehe Abschnitt

4.1.3.5.5.5) kein Anlass zu der Annahme besteht, dass ein in einer

niedrigeren Konzentration enthaltener Bestandteil dennoch für die

Einstufung des Gemisches aufgrund seiner Gefahren für die aquatische

Umwelt relevant ist.

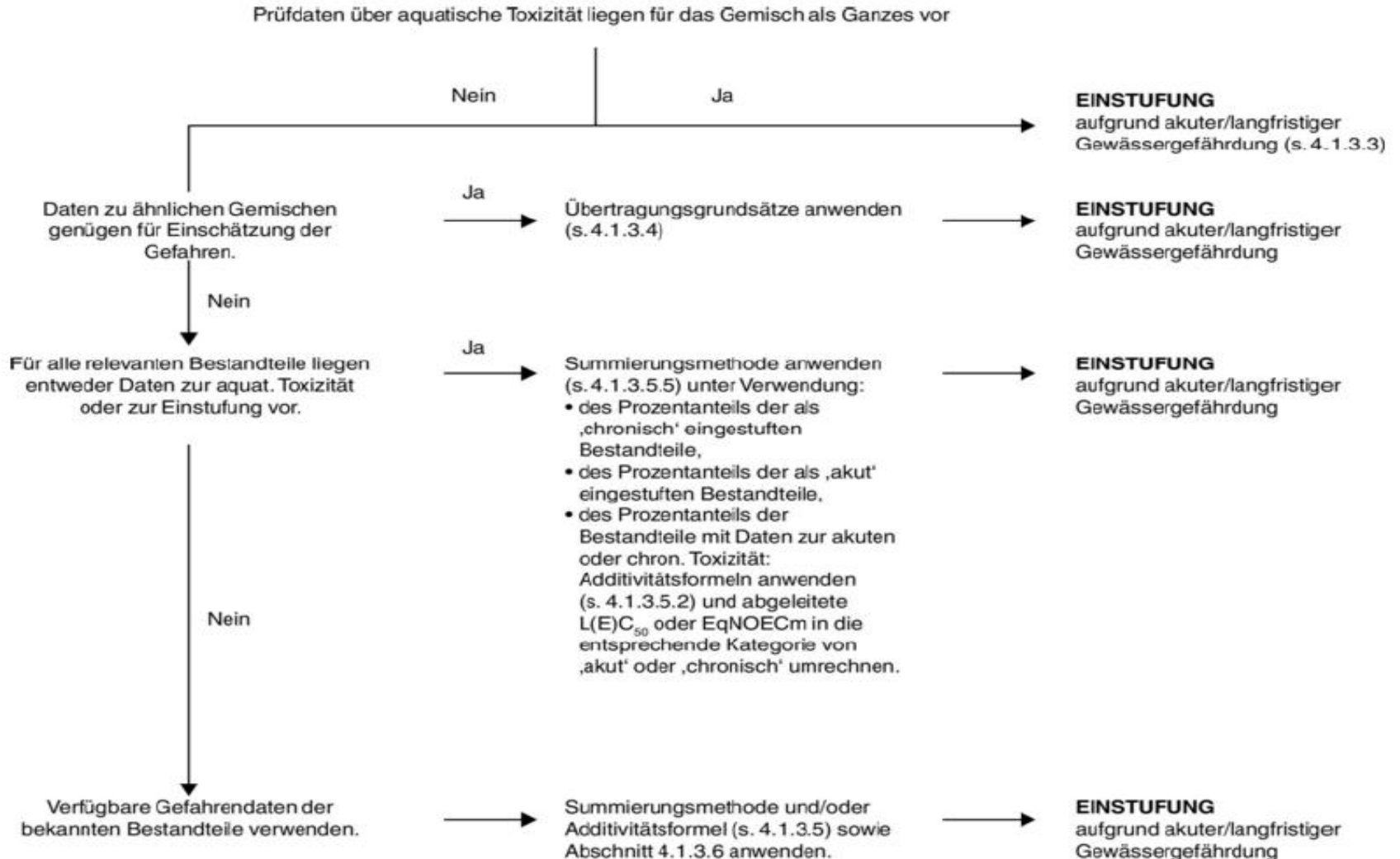
Die Konzentration, die normalerweise für als ,

‚Akut 1‘ oder als ‚Chronisch 1‘

eingestufte Stoffe berücksichtigt wird, ist

(0,1/M) %. (Siehe Abschnitt 4.1.3.5.5.5 zur Erläuterung des M-Faktors.)“

Gemische – Stufenkonzept Gewässergefährdung, Abbildung 4.1.2



Gemische – Stufenkonzept, Datenanforderungen, gelistet nach Priorität

1. Prüfdaten des Gemisches selbst
2. Daten ähnlicher Gemische (Übertragungsgrundsätze, 1.1.3) (Zusammensetzung und Anteile eingestufte Komponenten)
3. Einstufungsinformation der eingestuften Komponenten
4. Prüfdaten der eingestuften Komponenten

Generell: Summierungsformel hat Vorrang vor Additivitätsformel.

Gemische – Summieremethode „Akut gewässergefährdend“

Tabelle 4.1.1

Einstufung eines Gemisches nach seiner akuten Gewässergefährdung auf der Grundlage der Summierung der eingestufteten Bestandteile

Summe der Bestandteile, die eingestuft sind als:	Gemisch wird eingestuft als:
Akut 1 x M ^(a) ≥ 25 %	Akut 1

^(a) Siehe Abschnitt 4.1.3.5.5.5 zur Erläuterung des M-Faktors.

Gemische – Summierungsverfahren „Langfristig gewässergefährdend“

Tabelle 4.1.2

Einstufung eines Gemisches nach seiner langfristigen Gewässergefährdung auf der Grundlage der Summierung der Konzentrationen der eingestuften Bestandteile

Summe der Bestandteile, die eingestuft sind als	Gemisch wird eingestuft als
Chronisch 1 \times M ^(a) \geq 25 %	Chronisch 1
(M \times 10 \times Chronisch 1) + Chronisch 2 \geq 25 %	Chronisch 2
(M \times 100 \times Chronisch 1) + (10 \times Chronisch 2) + Chronisch 3 \geq 25 %	Chronisch 3
Chronisch 1 + Chronisch 2 + Chronisch 3 + Chronisch 4 \geq 25 %	Chronisch 4

^(a) Siehe Abschnitt 4.1.3.5.5.5 zur Erläuterung des M-Faktors.

Gemische – Additivitätsformel „Akut gewässergefährdend“ (4.1.3.5.2)

a) ausgehend von der akuten aquatischen Toxizität:

$$\frac{\sum C_i}{L(E)C_{50m}} = \sum_n \frac{C_i}{L(E)C_{50i}}$$

wobei gilt:

- C_i = Konzentration des Bestandteils i (Gewichtsprozentsatz)
- $L(E)C_{50i}$ = (mg/l) LC_{50} oder EC_{50} für Bestandteil i
- n = Zahl der Bestandteile, alle Werte von i zwischen 1 und n
- $L(E)C_{50m}$ = $L(E)C_{50}$ des Teils des Gemisches mit Prüfdaten.

Die errechnete Toxizität dient dazu, diesem Anteil des Gemisches eine Kategorie der akuten Gefährdung zuzuordnen, die anschließend in die Anwendung der Summiermethode einfließt.

Gemische – Additivitätsformel „Langfristig gewässergefährdend“ (4.1.3.5.2)

b) ausgehend von der chronischen aquatischen Toxizität

$$\frac{\sum C_i + \sum C_j}{EqNOEC_m} = \sum_n \frac{C_i}{NOEC_i} + \sum_n \frac{C_j}{0,1 \times NOEC_j}$$

wobei gilt:

- C_i = Konzentration von Bestandteil i (Gewichtsprozentsatz) zur Erfassung der schnell abbaubaren Bestandteile
- C_j = Konzentration von Bestandteil j (Gewichtsprozentsatz) zur Erfassung der nicht schnell abbaubaren Bestandteile
- $NOEC_i$ = NOEC (oder eine andere anerkannte Maßeinheit für die chronische Toxizität) für Bestandteil i zur Erfassung der schnell abbaubaren Bestandteile, in mg/l
- $NOEC_j$ = NOEC (oder eine andere anerkannte Maßeinheit für die chronische Toxizität) für Bestandteil j zur Erfassung der nicht schnell abbaubaren Bestandteile, in mg/l
- n = Anzahl der Bestandteile, alle Werte von i zwischen 1 und n
- $EqNOEC_m$ = äquivalente NOEC jenes Teils des Gemisches, für den Prüfdaten vorliegen.

Gemische – Additivitätsformel

„Langfristig gewässergefährdend“ (4.1.3.5.2), Kommentar

Die äquivalente Toxizität spiegelt somit die Tatsache wider, dass nicht schnell abbaubare Stoffe um eine Gefahrenkategorie höher (also ‚strenger‘) eingestuft werden als schnell abbaubare Stoffe.

Die errechnete äquivalente Toxizität dient dazu, diesem Anteil des Gemisches anhand der Kriterien für schnell abbaubare Stoffe (Tabelle 4.1.0 Buchstabe b Ziffer ii) eine langfristige Gefahrenkategorie zuzuordnen, die anschließend in die Anwendung der Summierungsformel einfließt.

Gemische - Allgemeine Konzentrationsgrenzwerte für Einstufung als „die Ozonschicht schädigend“ (Kategorie 1)

Tabelle 5.1

Allgemeine Konzentrationsgrenzwerte für als die Ozonschicht schädigend (Kategorie 1) eingestufte Stoffe (in einem Gemisch), die zu einer Einstufung des Gemisches als die Ozonschicht schädigend (Kategorie 1) führen

Einstufung des Stoffes	Einstufung des Gemisches
die Ozonschicht schädigend (Kategorie 1)	$C \geq 0,1 \%$

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Contract Research Services

Harlan Laboratories

Research Models and Services

R. Arno Wess

+41-61-975-1565

awess@harlan.com