

Einfluss der Partikelbindung von PBT-Substanzen auf abiotische Abbauprozesse

Lena Reiber*, Stefan Meinecke**, Michael Feibicke**, Claudia Kohls**, David Kneis*

*Universität Potsdam, Am Neuen Palais 10, 14469 Potsdam

** Umweltbundesamt, Schichauweg 58, 12307 Berlin

Korrespondierende Autorin: lena.reiber@gmx.de

Einleitung & Zielstellung

PBT-Stoffe (persistent, bioakkumulierend, toxisch) gehören nach der REACH-VO (Art. 57) zu den besonders Besorgnis erregenden Stoffen. Als Persistenzkriterien werden Triggerwerte von Halbwertszeiten (DT_{50} , Abnahme der Stoffkonzentration um 50 %) für den biotischen wie auch für den abiotischen (Hydrolyse oder Photolyse) Abbau verwendet. Bei Unterschreiten der Triggerwerte können beide Abbauewege – biotisch oder abiotisch – zur Entlastung führen. Abiotische Abbaustudien werden jedoch ausschließlich in sterilen Pufferlösungen in partikelfreiem Wasser durchgeführt. Die in natürlichen Wässern vorhandenen Partikel (z.B. Detritus, Staub, Sedimentflocken) und deren Einfluss (z.B. Sorptionsprozesse) auf den abiotischen Abbau bleiben hierbei unberücksichtigt. Unter dem Aspekt des Vorsorgeprinzips muss hinterfragt werden, ob Halbwertszeiten aus abiotischen Labortests für die Prognose der Persistenz geeignet sind. Deshalb wurde in einem Laborversuch der Einfluss von Partikeln auf die Hydrolysegeschwindigkeit einer Modellschubstanz mit PBT-ähnlichen Eigenschaften untersucht. Erste Ergebnisse der Hydrolyseversuche werden vorgestellt.

Material & Methoden

Material:

- Substanz: **Metilox®** (Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionsäure) (Abb. 1)
- $\log_{\text{Pow}}$: 5,7; Wasserlöslichkeit: 2,2 mg/L [2]

Partikel: **Natürliche Partikel:**

- Sediment aus dem Schmachter See (Rügen)
- Belebtschlamm (steril / nicht steril): BS / st.BS

Synthetische Partikel:

- Polystyrol-Divinylbenzol-Harz: PS/DVB (Isolute), ($\varnothing$ 120 μm), Harzpartikel für Fest-Phasen-Extraktion (SPE)

Bedingungen:

- Temperatur: 20°C
- pH: 9, steriler Boratpuffer entsprechend OECD 111
- Lichtverhältnisse: Dunkelheit
- Vermischung: permanentes Rühren (Magnetrührer)
- Versuchsdauer :14 Tage

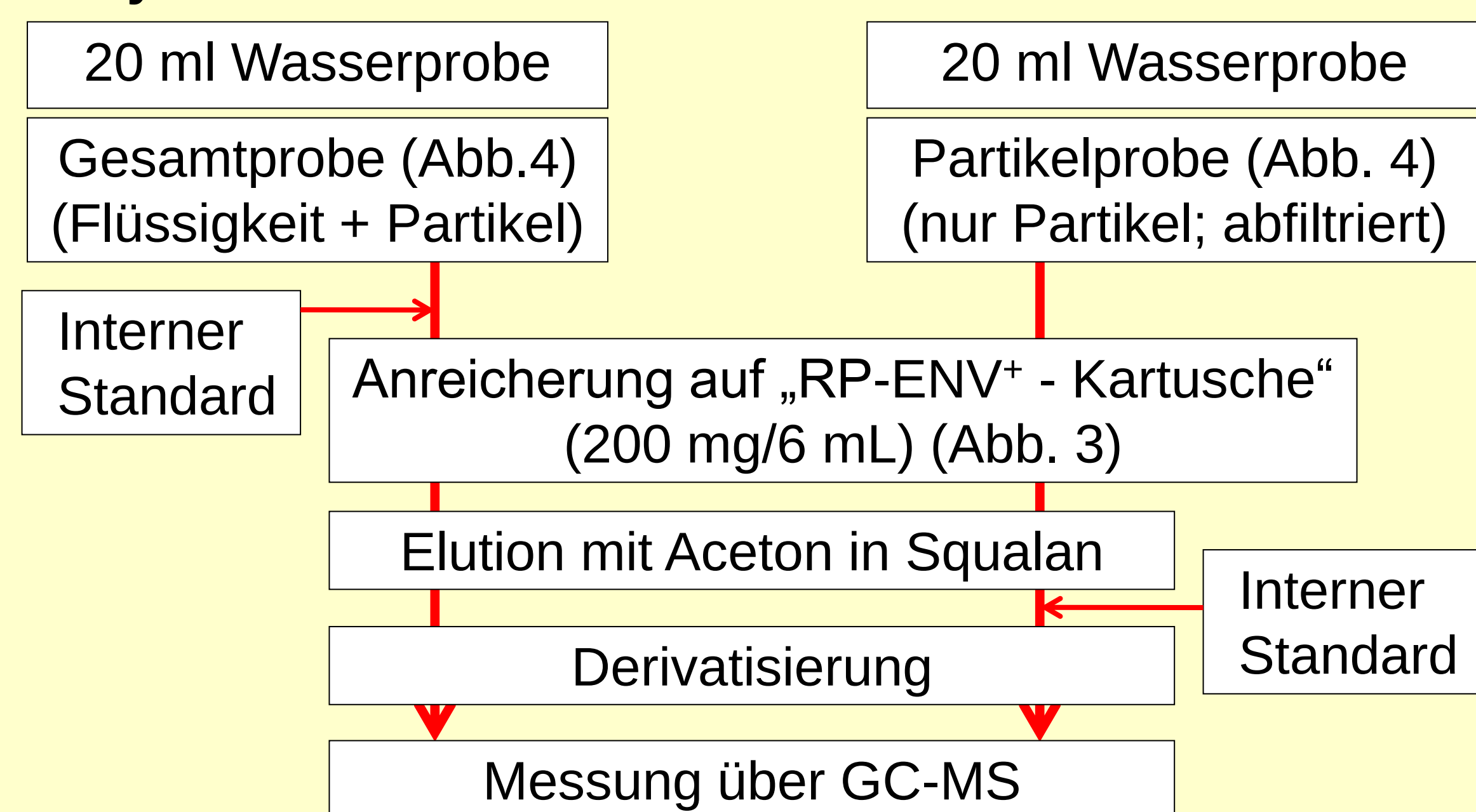
Versuchsaufbau: (Abb. 2)

- Ansatz: 1 L Duran-Glasflaschen (Doppelansatz) im Wasserbad mit je 30 mg Partikeln und 100 μg Metilox

Probenahmen:

- Gesamtproben (Wasser und Partikel): 7 Probenahmen
- Partikelproben (abfiltrierte Partikel): 3 Probenahmen

Analytik:



Auswertung:

- DT_{50} -Berechnung: Single First Order-Kinetik (SFO) [3]
- Vergleich von Kontrolle (ohne Partikel)
- Darstellung: Median, Extrema, 95 % Konfidenzintervall der Abbaukurve

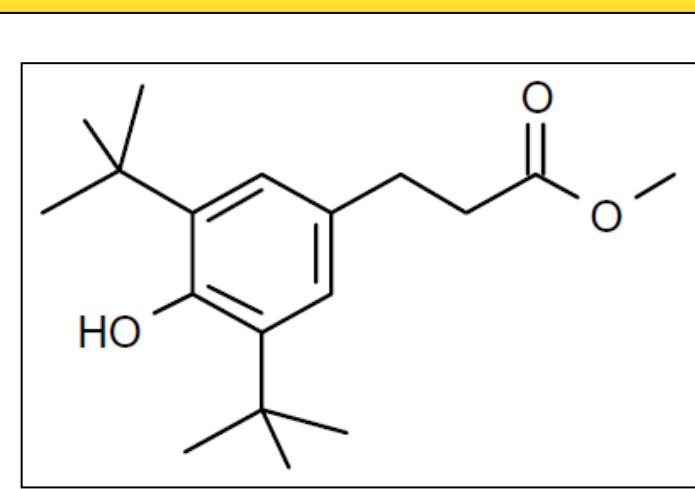


Abb. 1: Strukturformel von Metilox [1]



Abb. 2: Versuchsaufbau im Thermo-Wasserbad



Abb. 3: Anreicherung auf Kartuschen



Abb. 4: Partikelproben (A, C) und gemischte Proben (B, D) nach Anreicherung

Ergebnisse & Diskussion

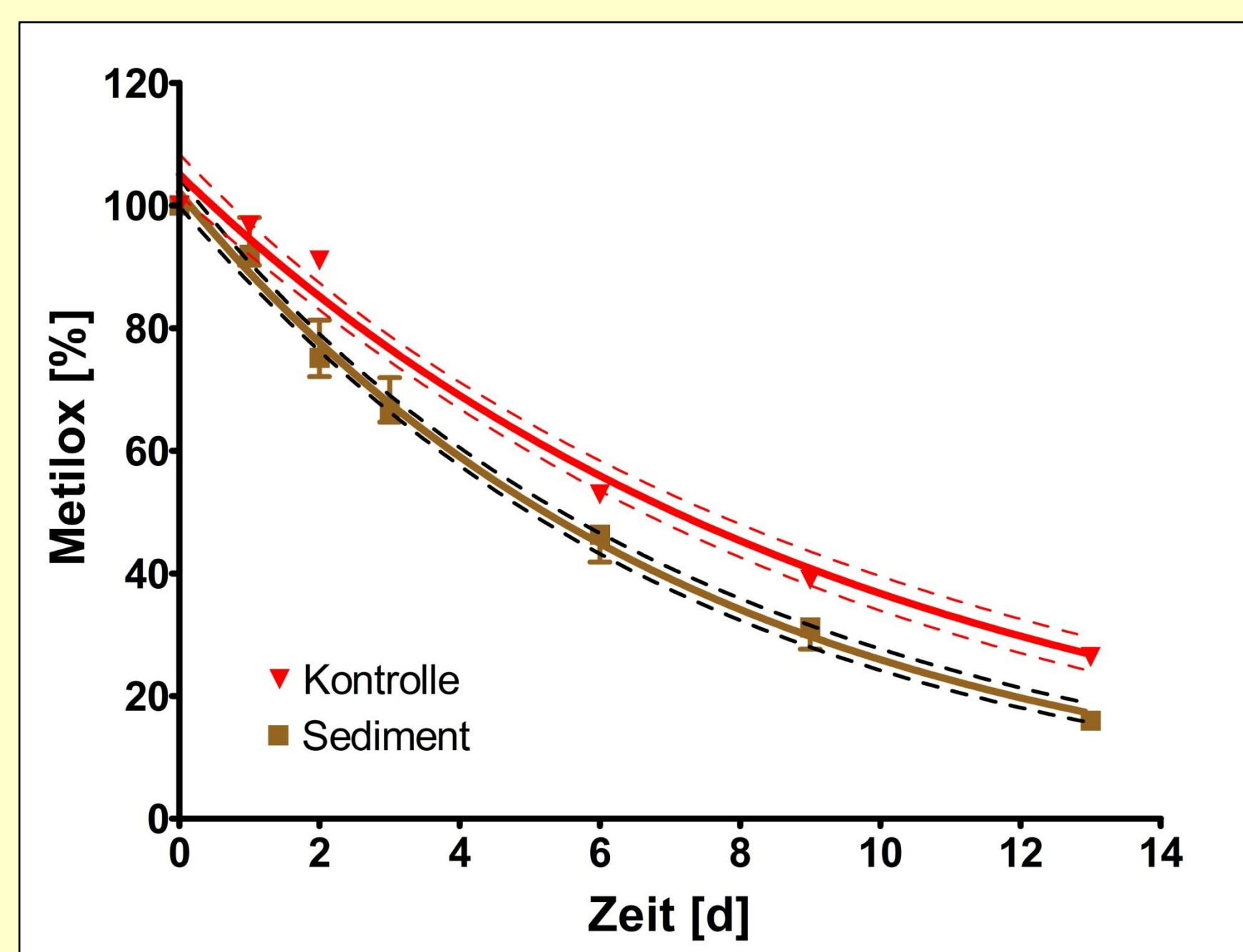


Abb. 5: Abbau mit Sediment im Vergleich zur Kontrolle

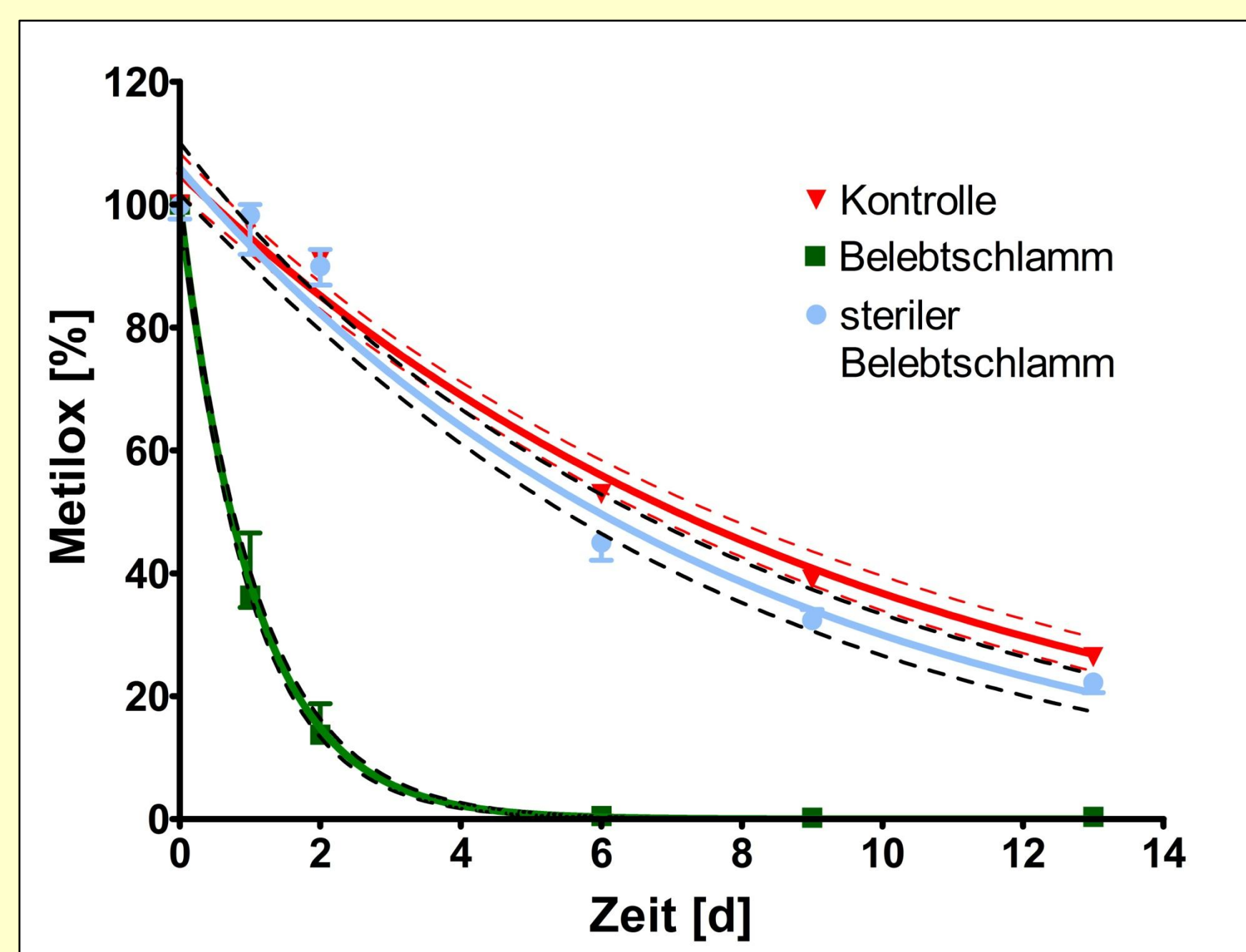


Abb. 6: Abbau mit Belebtschlamm im Vergleich zur Kontrolle

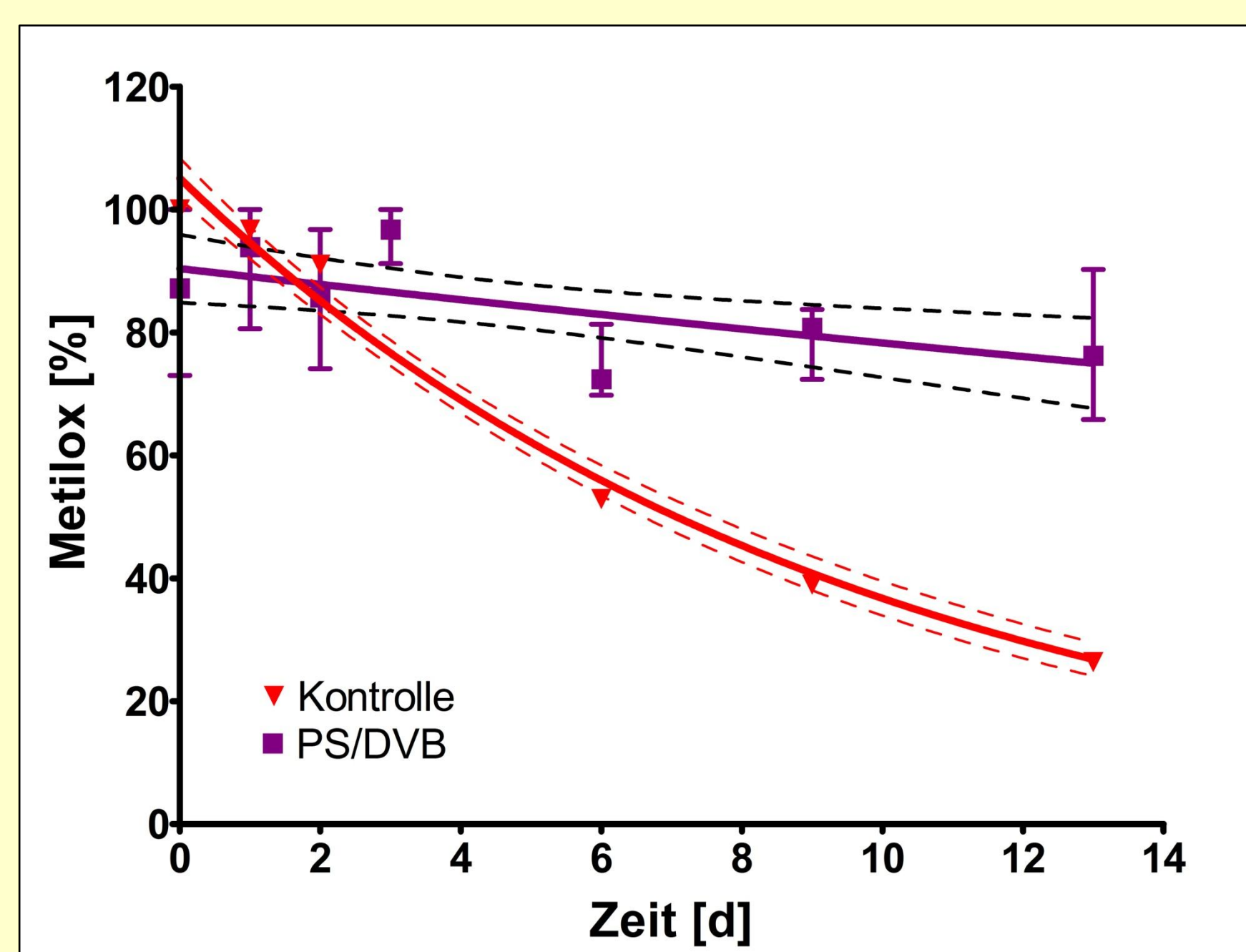


Abb. 7: Abbau mit PS/DVB*2 im Vergleich zur Kontrolle

- Kontrolle (Abb. 5-7): DT_{50} : 6,6 d
- DT_{50} (Sediment): 5,1 d
- Partikelproben: max. 9 % Sorption
- $\Rightarrow DT_{50}$ (Sediment) $\approx DT_{50}$ (Kontrolle)
- $\Rightarrow$ Sediment hat keinen markanten Einfluss auf die Hydrolyse-Geschwindigkeit
- $\Rightarrow \log_{\text{Pow}}$ (Metilox): 5,7 $\rightarrow$ stärkere Sorption erwartet
- DT_{50} (BS*1): 0,7 d
- DT_{50} (st. BS*1): 5,5 d
- Partikelproben: max. 6 % Sorption
- $\Rightarrow DT_{50}$ (st. BS*1) $\approx DT_{50}$ (Kontrolle)
- $\Rightarrow$ Steriler Belebtschlamm hat keinen markanten Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit
- $\Rightarrow DT_{50}$ (BS*1) $\neq DT_{50}$ (Kontrolle)
- $\Rightarrow$ Metilox wird biotisch abgebaut.
- DT_{50} (PS/DVB*2): 48 d
- Partikelproben: max 70 % Sorption
- $\Rightarrow DT_{50}$ (PS/DVB*2) $\neq DT_{50}$ (Kontrolle)
- $\Rightarrow$ PS/DVB*2 hat einen starken Einfluss auf die Hydrolyse-Geschwindigkeit

*1 (st.) BS: (steriler) Belebtschlamm

*2 PS/DVB: Polystyrol-Divinylbenzol-Harz

Schlussfolgerungen

- Der Partikel-Einfluss auf die Hydrolyse-Geschwindigkeit von Chemikalien wurde nachgewiesen, so dass Hydrolyse-Studien (OECD 111) zur Persistenzbewertung von schwerlöslichen Substanzen unzureichend geeignet sind.
- $\Rightarrow$ Das PBT-Persistenzkriterium (DT_{50}) sollte überdacht werden.
- Weitere Versuche mit anderen Partikeln und Substanzen sind notwendig und werden durchgeführt.
- Untersuchungen zum photolytischen Abbau sind erforderlich!

Literatur:

[1] OECD 111, [2] OECD SIDS – Metilox, [3] FOCUS – Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration

Danksagung:

Unser besonderer Dank gilt B. Alscher, R. Böttger, W. Mailahn, I. Schmiedling, S. Loth, D. Schnee, I. Buggisch, N. Wagener, C. Jennemann, I. Hübner, S. Wende, S. Rust, L. Hohndorf, J. Schott und allen anderen Mitarbeitern des FG IV 2.5 für ihre Unterstützung.