

TILLÄGG F. REGLER FÖR JÄMFÖRANDE TOLKNING (INTERPOLATION) AV MINERALISERINGSDATA

Tillägg F.1. Inledning

Det är redan vid internationell riskbedömning en erkänd princip att analogisera data från ett ämne till ett liknande (analogisering), även i OECD:s HPV-kemikalieprogram. I det nya förslaget till REACH-förordning sägs följande i punkt 1.5 i bilaga IX, rörande kategorisering av ämnen och jämförande tolkning ("read-across"):

"Ämnen vilkas fysisk-kemiska, toxikologiska och ekotoxikologiska egenskaper förväntas svara mot varandra eller följa ett regelbundet mönster på grund av sin strukturella likhet, kan anses vara en grupp eller "kategori" av ämnen. Tillämpningen av gruppbegreppet förutsätter att de fysisk-kemiska egenskaperna, verkningarna på människors hälsa och miljöverkningarna eller ämnens form i miljön kan förutses genom interpolation utifrån data för ett referensämne i gruppen till de andra ämnena i gruppen (read-across-metod eller analogisering). Därigenom undviker man att testa varje ämne för varje verkan.

Likheterna kan baseras på

- (1) en gemensam funktionell grupp,
- (2) gemensamma prekursorer och/eller sannolikhet för gemensamma nedbrytningsprodukter genom fysiska och biologiska processer som resulterar i ämnen med strukturella likheter, eller
- (3) ett fast mönster för hur styrkan av de olika egenskaperna ändrar sig inom kategorin."

Ytaktiva ämnen är särskilt lämpliga för detta tillvägagångssätt, då de i allmänhet är medlemmar av homologa serier och vanligen uppfyller alla tre ovannämnda krav. Den hydrofoba delen av de flesta ytaktiva ämnen är en kolvätekedja eller en blandning av kolvätekedjor, normalt bestående av mellan 8 och 22 kolatomer. Generellt är den hydrofila delen av ytaktiva ämnen av mera varierad natur, men när man ser på en rad homologer är den antingen oförändrad (t.ex. många anjoniska ytaktiva ämnen) eller systematiskt varierande (t.ex. många icke-joniska ytaktiva ämnen).

Tillägg F.2. Hänsynstagande till kemisk struktur

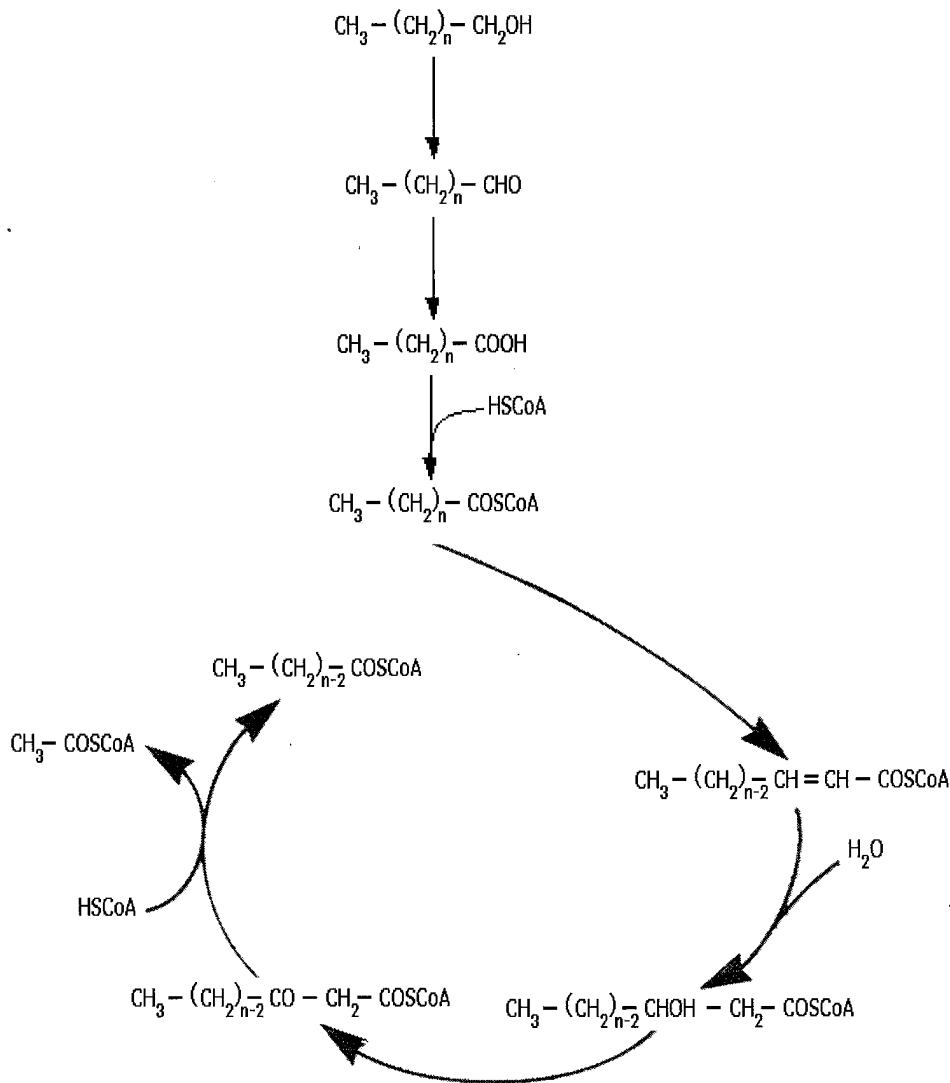
• Joniska ytaktiva ämnen

– Homologer

Var och en av de olika jonslagen eller grupperna av ytaktiva ämnen har en gemensam hydrofil slutgrupp, som är bestämmande för produktens funktionella typ, t.ex. (eter)sulfat; sulfonat; karboxylater; (eter)fosfater; amin; betain; fyrvärt ammoniumsalt; imidazolin. Den enda

variabla faktorn mellan homologer inom var och en av dessa familjer är längden och förgreningen av den kolvätekedja som är hydrofob.

Metaboliseringsvägarna för de flesta ytaktiva ämnen är välkända. En central uppsplätning av ytaktiva ämnen ger den hydrofoba kedjan i form av alkoholer, alkanaler eller alkansyror, som lätt assimileras vid β -oxidering. Mikroorganismerna kan också metabolisera alkylkedjan från den bortre ändan med hjälp av ω -/ β -oxidering. β -oxideringscykeln för sådana strukturer i området C8 till C22 är välkänd och leder till fullständig mineralisering; ett exempel visas i



figur 1.

Figur 1: Aktivering av fettsyror och β -oxideringscykeln.

β -oxideringscykeln behandlar också omättade alkoholer, alkanaler och fettsyror. Det sker en isomerisering av de dubbla bindningarna för att säkerställa den korrekta positioneringen av de dubbla bindningarna i substratet för β -oxideringssekvensen.

Interpolationsregel: För familjer av joniska ytaktiva ämnen där den enda skillnaden mellan de enskilda homologerna är längden på kolkedjan i den hydrofoba beståndsdelen, kan det i sådana fall där det föreligger positiva mineraliseringsdata för två medlemmar antas att alla homologer mellan dessa två kommer att kunna mineraliseras.

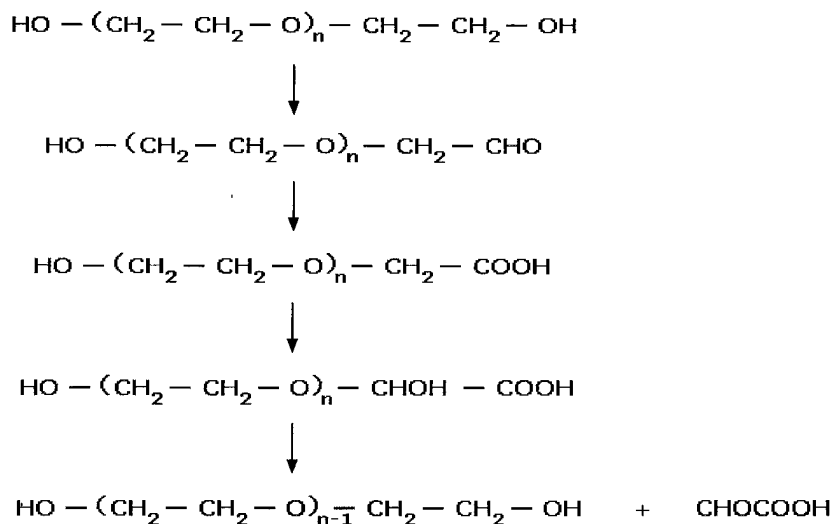
Joniska ytaktiva ämnen är av nödvändighet knutna till så kallade motjoner för att balansera den joniska laddningen. Dessa är generellt Na⁺; K⁺ eller NH₄⁺, när det rör sig om anjoniska ytaktiva ämnen och Cl⁻ eller MeOSO₃⁻, när det rör sig om katjoniska ytaktiva ämnen. Joniska ytaktiva ämnen löses i stor utsträckning upp i vattenlösningar, och vid användning och avlägsnande kommer de typiskt att förekomma tillsammans med många olika motjoner från andra kemiska ämnen som kan förekomma. Dessa motjoner spelar ingen roll i den biologiska nedbrytningsprocessen.

Interpolationsregel: För joniska ytaktiva ämnen där det föreligger positiva mineraliseringsdata för det ytaktiva ämne som neutraliseras med en motjon, kan det antas att samma ytaktiva ämne som neutraliseras med andra motjoner också kommer att kunna mineraliseras.

• Icke-joniska ytaktiva ämnen

Icke-joniska ytaktiva ämnen av alkoholetoxylat-familjen har en ytterligare egenskap, nämligen att den hydrofila delen av poly(oxyetylen) kan varieras, liksom längden av kolkedjan i hydrofoba delen av alkyl. Det gäller också för alkyletersulfater. Den ytterligare strukturfaktor som man måste ta hänsyn till i båda fallen, är EO-numret eller EO-blockets molekylmassa.

Metaboliseringsvägen för polyetrar av poly(oxyetylen)typen har bestämts av Kawai (1985), och det finns blandade mikrobiella kulturer som kan mineralisera polyetylen glykoler med en molekylmassa på upp till 20000.



Figur 2: Oxideringsmekanism för eterupp spaltning av polyglykoler med hjälp av mikroorganismer resulterande i successiv eliminering av etyleneglykolenheter.

De flesta icke-joniska ytaktiva ämnen har hydrofoba delar av alkylkedjan innehållande mellan 8 och 18 kolatomer och hydrofila delar av polyetylen glykol med en molekylmassa på upp till 2000. Mekanistiska undersökningar visar att de metaboliska fragmenten (från primär biologisk nedbrytning) av alkoholetoxylater är fettsyror och polyetylen glykoler. Bägge kan mineraliseras fullständigt.

Interpolationsregel: För icke-joniska ytaktiva ämnen av alkoholetoxylattypen:

Vid en fast etoxyleringsgrad eller ett genomsnittligt EO-nummer, och om den enda skillnad mellan enskilda homologer är längden på kolkedjan i den hydrofoba delen, och om det föreligger positiva mineraliseringsresultat för ämnen med kolkedjelängder X och Y, så kan man anta att alla homologer med alkylkedjelängder mellan X och Y kan mineraliseras.

Om det rör sig om en hydrofob del av en alkylkedja med fast sammansättning, och om det föreligger positiva mineraliseringsresultat för ämnen med genomsnittliga EO-nummer för X och Y, så kan alla familjemedlemmar med EO-nummer mellan X och Y antas kunna mineraliseras.

