

F. Meier*, N. Stelter*, D. M. Lee**, N. J. Zeese**, J. Tolls*

Rohstofflieferant und Waschmittelhersteller kooperieren bei der Umweltverträglichkeitsprüfung eines neuen Waschmittelrohstoffs – eine Fallstudie

■ Einleitung

Waschmittelhersteller müssen den Auswirkungen, die die Verwendung ihrer Produkte auf die Umwelt haben, besondere Aufmerksamkeit widmen, da diese Produkte im Rahmen ihrer vorgesehenen Verwendung in die Umwelt gelangen. Diese Situation wurde von den Gesetzgebern in der EU erkannt, und 2004 setzte die EU die sogenannte Detergenzienverordnung in Kraft (1). Zusätzlich zur Erfüllung der entsprechenden gesetzlichen Anforderungen erteilt Henkel in seiner Eigenschaft als Waschmittelhersteller eine biologische Freigabe von Rohstoffen im Rahmen eines obligatorischen internen Verfahrens. Bei diesem Verfahren werden alle neuen Rohstoffe auf diejenigen Eigenschaften geprüft, die für die Sicherheit von Mensch und Umwelt relevant sind, bevor sie zur Verwendung in Waschmitteln zugelassen werden. Der vorliegende Beitrag stellt eine Fallstudie vor, die den Mehrwert einer engen Zusammenarbeit zwischen Henkel und MonoSol, dem Lieferanten eines neuen Rohstoffs, bei der Bewertung eines neuen Rohstoffs hinsichtlich seines Umwelteigenschaftsprofils aufzeigt.

■ Datenerhebung

Anstoß für die Kooperation war die Entscheidung, einen neuen Rohstoff (NRM) – ein auf Polyvinylalkohol basierendes Material von MonoSol – als Bestandteil einer Flüssigwaschmittelformulierung von Henkel insbesondere für Einzeldosisprodukte zuzulassen. In der Anfangsphase der Zusammenarbeit wurden die Datenanforderungen vereinbart. Der Prozess für die biologische Zulassung von Rohstoffen seitens Henkel verlangt, dass eine Reihe von Daten zur aquatischen Toxizität und biologischen Abbaubarkeit für die Umweltverträglichkeitsprüfung zur Verfügung gestellt werden.

Toxizitätsdaten

Vor diesem Hintergrund besprachen MonoSol und Henkel, welche Ökotoxizitätsdaten für diese Anwendung erforderlich und sinnvoll sind. Es wurde vereinbart, dass die Toxizität von NRM für Algen und *Daphnia magna* experimentell unter Verwendung der OECD-Testprotokolle 201 (2) bzw. 202 (3) ermittelt

werden musste. Der Tod von Wirbeltieren bei Versuchen an Fischen wurde gegen den Nutzen des Erwerbs zusätzlicher Kenntnisse abgewogen. Es wurde festgestellt, dass Versuche an Fischen überflüssig waren, da die Toxizitätsdaten für Algen und *Daphnia* in vielen Fällen auch für den Schutz von Fischen angewendet werden können.

Daten zur biologischen Abbaubarkeit

In einem ähnlichen Ansatz wurde mit der Generierung von Daten zur biologischen Abbaubarkeit begonnen. Da bekannt ist, dass sich die überwiegende Anzahl von Polymeren nur schwer in der Umwelt abbauen, wurden die Vor- und Nachteile der Prüfung auf rasche biologische Abbaubarkeit und inhärente biologische Abbaubarkeit erörtert. Schließlich wurde beschlossen, zwei Prüfungen in Bezug auf inhärente biologische Abbaubarkeit durchzuführen. In einer Prüfung wurde das Prüfprotokoll (4, 5) nach OECD-Standard 302 angewendet. In einer zweiten Prüfung wurde die Versuchsdauer auf 63 Tage verlängert und das Prüfungsdesign modifiziert, um die CO₂-Entwicklung als Hinweis auf die Umwandlung der Rohstoffbestandteile in ihre mineralischen Bausteine zu messen (Abb.).

Zusammenfassung

Im Rahmen ihres Verwendungszwecks als Inhaltsstoff von Waschmitteln werden Stoffe in Oberflächengewässer eingeleitet. Es werden Umweltverträglichkeitsprüfungen durchgeführt, um sicherzustellen, dass diese Emissionen keine unangemessenen Auswirkungen haben. Die vorliegende Fallstudie zeigt, wie der Lieferant eines neuen Waschmittelrohstoffs und der Waschmittelhersteller bei der Zusammenstellung der grundlegenden Informationen zu Ökotoxikologie und biologischer Abbaubarkeit, der Entwicklung von Szenarien für den Waschmittelgebrauch und der Bewertung des mit der Verwendung des Rohstoffs verbundenen Risikos für die jeweiligen Szenarien zusammenarbeiten. In Bezug auf alle angesprochenen Szenarien wurde aufgezeigt, dass die Verwendung des neuen Inhaltsstoffs sicher ist.

Verwendung von NRM in einem Waschmittel von Henkel

Drittens wurden vier Szenarien entwickelt, um die potenzielle Menge an NRM, die in Waschmitteln verwendet wird, anhand der Verkaufsdaten für flüssige Einzeldosisprodukte von Henkel in Deutschland zu simulieren. Die vier Szenarien unterscheiden sich in Bezug auf die angenommenen Marktanteile und die entsprechende Anzahl von Waschladungen in Deutschland pro Jahr. Die Szenarien 1, 2, 3 und 4 gehen von einem Marktanteil von 1 %, 2 %, 3 % bzw. 4 % aus. Die entsprechende Anzahl an Waschladungen beträgt 30 Millionen, 60 Millionen, 90 Millionen bzw.

120 Millionen. Außerdem wird angenommen, dass bei jeder Waschladung 1 g Copolymer-NRM verwendet wird. Auf der Grundlage dieser Zahlen wurde der Rohstoffverbrauch in Deutschland berechnet und durch 82 Millionen Einwohner geteilt, um den Pro-Kopf-Verbrauch in Deutschland zu ermitteln. Gemäß den vier Szenarien beträgt der Pro-Kopf-Verbrauch 1, 2, 3 bzw. 4 mg pro Kopf und Tag.

■ **Datenbewertung**

Toxizitätsdaten

Tabelle 1 zeigt die Daten zur akuten Toxizität für Algen und *Daphnia magna*. Die Toxizität wird ausgedrückt als die Konzentration, bei der das Algenwachstum um 50 % (EC₅₀) verringert ist, und als die Konzentration, bei der 50 % der *Daphnia* bewegungsunfähig sind (IC₅₀). Die Werte betragen 1,4 mg/l bzw. 3,2 mg/l.

Biologische Abbaubarkeit

Die Abbildung zeigt die Zeitskala des DOC-Abbaus* (für beide Prüfmethode zur biologischen Abbaubarkeit) und der CO₂-Freisetzung bei den Prüfungen zur biologischen Abbaubarkeit von NRM. Der DOC-Abbau in der Standardprüfung beträgt nach 29 Tagen 85 %. Außerdem zeigt die modifizierte Prüfung, dass 78 % des im Polymer enthaltenen Kohlenstoffs über einen Zeitraum von 63 Tagen als CO₂ freigesetzt werden. Zusammen deutet dies darauf hin, dass ein signifikanter Teil von NRM in der Kläranlage aus dem Abwasser entfernt wird und biologisch abgebaut sowie in mineralische Bestandteile umgewandelt wird.

* DOC = dissolved organic carbon/ gelöster organischer Kohlenstoff
DOC = TOC nach Filtration

Persistenz in der Umwelt

Verschiedene Vorschriften haben Persistenzkriterien festgelegt. REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe) ist ein Beispiel für eine solche Verordnung (6) und klassifiziert persistente Stoffe als solche, die in Gewässern eine Halbwertszeit von 60 Tagen oder mehr aufweisen. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, werden mehr als 60 % des Rohstoffs innerhalb von 60 Tagen abgebaut. Daraus kann geschlossen werden, dass NRM nicht persistent ist und sich nicht in Gewässern anreichert. Darüber

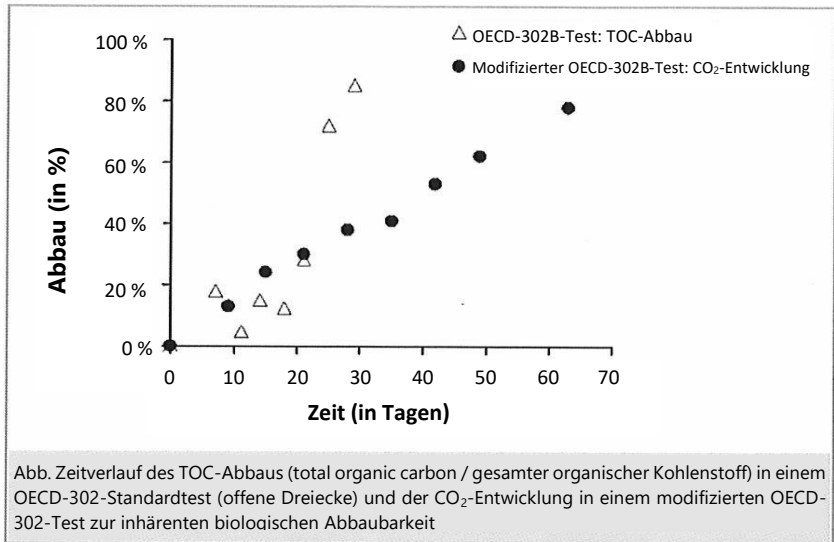


Abb. Zeitverlauf des TOC-Abbaus (total organic carbon / gesamter organischer Kohlenstoff) in einem OECD-302-Standardtest (offene Dreiecke) und der CO₂-Entwicklung in einem modifizierten OECD-302-Test zur inhärenten biologischen Abbaubarkeit

hinaus qualifizieren die Ergebnisse aus der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit den Rohstoff als „inhärent biologisch abbaubar“. Dem technischen Leitfaden der EU für die Risikobewertung von Chemikalien folgend, wird also davon ausgegangen, dass der biologische Abbau in der Kläranlage 41 % des NRM entfernt (7).

Umweltrisikobewertung

Der Pro-Kopf-Verbrauch von NRM gemäß den vier Szenarien ist in Tabelle 1

dargestellt. Für die Zwecke der Umweltrisikobewertung wurden die gemeinhin für eine Einheitsstadt genutzten Annahmen für die Bewertung der breiten dispersiven Verwendung von Stoffen (7) angewandt. In diesem Szenario wird davon ausgegangen, dass eine Stadt mit 10.000 Einwohnern 2.000 m³ Abwasser (das den Rohstoff enthält) in eine Kläranlage abführt, die wiederum das behandelte Abwasser in einen Fluss mit einer Durchflussrate von 20.000 m³/Tag leitet.

Parameter	Wert	Angewandte Methode
Toxizität für Algen (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	ErC ₅₀ : 1,4 mg/l	OECD-Prüfrichtlinie 201 (OECD, 2011)
Toxizität für Krebstiere (<i>Daphnia magna</i>)	IC ₅₀ : 3,2 mg/l	OECD 202 (OECD, 2004)
Vorausgesagte Konzentration, bei der keine Wirkung auftritt (predicted no effect concentration)	PNEC: 0,0032 mg/l	Technischer Leitfaden der EU (EU, 2003)
Biologische Abbaubarkeit	Abbau von 85 % des gelösten organischen Kohlenstoffs (dissolved organic carbon, DOC) nach 29 Tagen	OECD 302 B - (OECD, 1992)
Biologische Abbaubarkeit	78 % CO ₂ -Entwicklung in 63 Tagen	Modifizierter OECD-302-B-Test - (OECD, 1992)
Pro-Kopf-Verbrauch	Szenario 1: 1 mg/Kopf/Tag Szenario 2: 2 mg/Kopf/Tag Szenario 3: 3 mg/Kopf/Tag Szenario 4: 4 mg/Kopf/Tag	Der Umsatz von Henkel wird durch den Marktanteil von Henkel für Flüssigwaschmittel geteilt, um den Pro-Kopf-Verbrauch zu ermitteln.

Tabelle 1: Für die ökologische Bewertung von pH-NRM erhobene Parameter

Szenario	Vorausgesagte Umweltkonzentration (predicted environmental concentration – PEC) (in mg/l)	Risiko-verhältnis
1	0,3 x 10 ⁻³	0,21
2	0,6 x 10 ⁻³	0,41
3	0,9 x 10 ⁻³	0,62
4	1,2 x 10 ⁻³	0,82

Tabelle 2: Ergebnisse der Umweltextpositions- und Risikobewertung für die vier Szenarien

Unter Berücksichtigung des biologischen Abbaus in der Kläranlage (siehe oben) werden die vorausgesagten Umweltkonzentrationen von NRM im hypothetischen Fluss für die vier Szenarien in **Tabelle 2** im Detail aufgeführt. Die Werte liegen zwischen 0,3 und 1,2 µg/l.

In der Risikobewertung wird dieser Wert mit der sogenannten „vorausgesagten Konzentration, bei der keine Wirkung auftritt“ (predicted no effect concentration, PNEC) verglichen. Diese wird ermittelt, indem der niedrigere der beiden Toxizitätsdatenwerte aus **Tabelle 1** (d. h. 1,4 mg/l für den E.C₅₀-Wert für die Algen) durch drei Sicherheitsfaktoren geteilt wird. Jeder Sicherheitsfaktor hat den Wert 10. Sie werden verwendet, um von akuten zu chronischen Wirkungen zu extrapolieren, um die Unterschiede zwischen den Arten und auch Unterschiede innerhalb von Arten zu berücksichtigen. Der sich daraus ergebende PNEC-Wert beträgt 1,4 µg/l.

Tabelle 2 enthält auch die Werte des Risikoverhältnisses. Dieses Verhältnis ist der Quotient der PEC geteilt durch die PNEC. Bei allen Szenarien liegt dieser Wert unter 1, was bedeutet, dass die PEC den geschätzten Schwellenwert (PNEC) nicht überschreitet. Dies deutet darauf hin, dass in keinem der vier Szenarien negative Auswirkungen von NRM auf Wasserorganismen zu erwarten sind.

■ Schlussfolgerungen

Diese Fallstudie ist ein Beispiel für eine wissenschaftliche Zusammenarbeit im Rahmen einer erweiterten Umweltverträglichkeitsprüfung zwischen einem Rohstofflieferanten und einem Waschmittelhersteller. Die gemeinsame Ermittlung und Priorisierung der wissenschaftlichen Daten, die erforderlich sind, um die Datenanforderungen von Henkel zu erfüllen, waren der

Ausgangspunkt für die veröffentlichten Studien. Beide Unternehmen haben das Programm gemeinsam gesponsert und die Studien zur Umweltverträglichkeit gemeinsam überwacht. Die daraus resultierenden Daten wurden offen geteilt, wodurch sich die Effizienz für beide Partner erhöhte.

Schließlich profitierten beide Unternehmen von den Ergebnissen der biologischen Untersuchungen. MonoSol erhielt weitere wissenschaftliche Beweise für das günstige Umweltprofil des Rohstoffs. Henkel kann die gründliche Bewertung der Umweltauswirkungen seiner Waschmittelformulierungen anhand dieser Informationen nachweisen. Tatsächlich ermöglichen die Daten Henkel die Vermarktung dieser besonderen Art von Flüssigwaschmittel mit der Aussage einer minimierten Umweltbelastung.

Literaturhinweise

- (1) EG (2004) VERORDNUNG (EG) Nr. 648/2004 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 31. März 2004 über Detergenzien, ABl. EU, L104,1
- (2) OECD (2011), Test Nr. 201: *Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test*, OECD-Leitlinien für die Prüfung von Chemikalien – Abschnitt 2, OECD-Veröffentlichung. doi: 10.1787/9789264069923-en
- (3) OECD (2004), Test Nr. 202: *Daphnia sp. Acute Immobilisation Test*, OECD-Leitlinien für die Prüfung von Chemikalien – Abschnitt 2, OECD-Veröffentlichung. doi: 10.1787/9789264069947-en
- (4) OECD (1992), Test Nr. 302B: *Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/EVPA Test*, OECD-Leitlinien für die Prüfung von Chemikalien – Abschnitt 3, OECD-Veröffentlichung.

doi: 10.1787/9789264070387-en

- (5) OECD (1981), Test Nr. 302A: *Inherent Biodegradability: Modified SCAS Test*, OECD-Leitlinien für die Prüfung von Chemikalien – Abschnitt 3, OECD-Veröffentlichung. doi: 10.1787/9789264070363-en
- (6) EG 2006 Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission, Brüssel, Belgien
- (7) Europäisches Büro für chemische Stoffe (2003) Technischer Leitfaden für die Risikobewertung, Ispra, Italien

Anschrift der Autoren:

* Frank Meier
Norbert Stelter
Johannes Tolls
Henkel AG & Co. KGaA
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf
Deutschland
E-Mail: johannes.tolls@henkel.com

** David M. Lee
Nicholas J. Zeese
MonoSol LLC – A Kuraray Company
1701 County Line Rd
Portage, IN 46368
USA

Die englische Veröffentlichung der Case Study im SOFW-Journal, Ausgabe 3/2013 (Seite 59-62), steht im Internet zum Herunterladen bereit:
https://www.sofw.com/index/sofw_de/sofw_de_archiv.html?cosearch=&cosearch_ed=&costart=&do_search_ed=1&edition=237&naid=5145