

Kjemiske egenskaper og miljørisikovurdering

Line Sverdrup

Oversikt over emner

- Hva brukes fysisk-kjemiske data til i en miljørisikovurdering?
- Link mellom opptak/akkumulering og giftighet
- Nøytrale organiske stoffer i vann
- Ladde stoffer i vann
- Nøytrale organiske stoffer i jord
- Kationer/anioner i jordløsning
- Til slutt: Litt om risikovurdering i terrestrisk miljø, og noen eksempler.

Sentrale fysisk-kjemiske egenskaper

- Lipofilisitet (log Kow)
- Vannløselighet (omvendt korrelert med log Kow for nøytrale stoffer)
- Flyktighet (damptrykk)
- Ladet eller ikke (syre/base eller ion)
- Hvis syre/base: pKa/pKb

Fysisk-kjemiske data i miljørisikovurdering (TGD)

- Fasefordeling (jord/luft, sediment/vann, slam/avrenning fra renseanlegg...)
- Akkumulering i næringskjeden
- Vurdering av virkningsmekanisme
 - Er giftighet i overensstemmelse med QSAR-estimer for narkose?
- Evaluering av tokstester
 - Er målt giftighet innenfor løselighet av stoffet, eller kan effekten være fysisk?

Link mellom opptak/akkumulering og giftighet

- Generelt må stoffer tas opp i organismen for å utøve sin toksiske virkning
- Konsentrasjon i målorganet er avgjørende for effekten
- For uspesifikt virkende stoffer ("narkotiske stoffer") er målorganet biologiske membraner
 - Stoffet akkumuleres i membranen, og gir endret fluiditet og permeabilitet av denne
 - Biologiske membraner er svært like i svært ulike organismer (kritisk internkonsentrasjon relativt lik over ulike taxa)

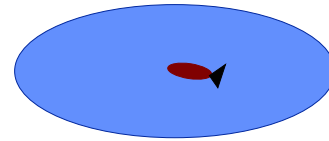
Kjemiske egenskaper vs biologi

- Kjemikaliers opptak og akkumulering i "laverestående" organismer kan ofte beskrives basert på enkle fysisk/kjemiske egenskaper (likevekt med vannfase).
- For stoffer som biomagnifiseres i næringskjeden er linken til enkle fysisk/kjemiske egenskaper i de høyere trofiske nivåene dårligere.
- Dyr som ikke regulerer vannopptak over store deler av huden (f.eks pattedyr, krypdyr, skolopendere) er i større grad i likevekt med konsentrasjonen i sin matkilde.

QSAR

- Quantitative Structure Activity Relationship
 - Matematisk uttrykk som kobler fysisk/kjemiske egenskaper med aktivitet
 - Aktivitet kan for eksempel være biologisk effekt eller sorpsjon til en overflate
- Ex. Sorpsjon- og effektestimater basert på log Kow
 - $\text{Log Koc} = a \cdot \text{log Kow} + b$
 - $\text{EC50 (mmol/L)} = a \cdot \text{log Kow} + b$

Kjemi vs biologi for akvatiske organismer som er i likevekt med vannfasen



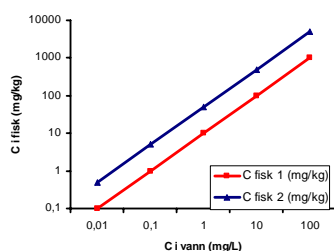
○ Nøytrale stoffer:

- Lipofilisitet avgjør akkumulering (passiv diffusjon), med mindre det finnes spesifikke opptaksveier
- Syrer/baser/ladde stoffer
 - Likevekten mellom nøytralt og ladd molekyl er viktig. Ladde stoffer (+/-) tas i mindre grad opp, med mindre det finnes spesifikke opptaksveier
 - pH/pKa avgjør likevekt.

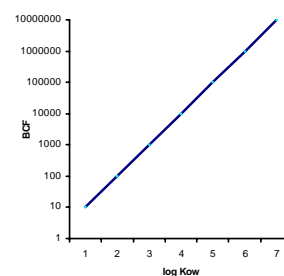
Nøytrale stoffer i vann

- Homologe serier: Log Kow (oktanol/vann fordelingskoeffisienten) innvirker på:
 - Biokonsentrasjonsfaktor (BCF)
 - Vannløselighet
 - Giftighet
- NB: Figurene uttrykker trender. Biologiske data gir ofte outliere pga forskjeller i mulighet for biotransformasjon

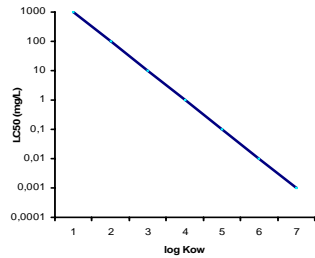
Konsentrasjon av stoff X i fisk avhenger av fiskens fettinnhold



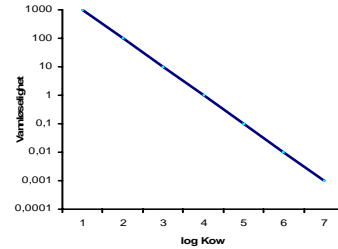
BCF øker med økende log Kow



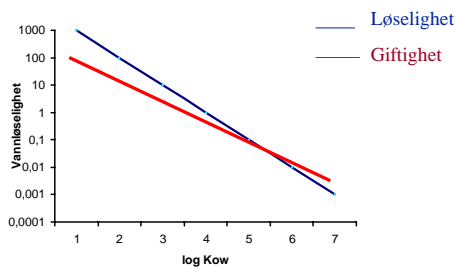
Giftighet øker med økende log Kow



Vannløselighet avtar med økende log Kow

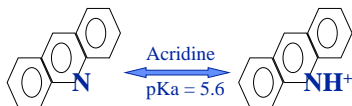


Uspesifikt virkende kjemikalier med høy log Kow (>5.5- 6.0) er ikke giftige i standard økotokstester



Men igjen, husk at noen organismer ikke er i likevekt med vannfasen!

- Ex. Binding av lipofile stoffer til partikler
 - Reduserer opptak av stoffet i fisk
 - Øker opptak av stoffet i filtrerende organismer (for eksempel en del muslinger og børstemark)
- Organismer som ikke regulerer vann over "huden", er mer i likevekt med matkilden.
- Enkelte persistente, biomagnifiserbare stoffer skiller i liten grad ut (ikke likevekt innenfor overskuelig tid)



- Ladede stoffer
 - Syre/base: Likevekten mellom nøytralt og ladd molekyl er viktig. Ladede stoffer (+/-) tas i mindre grad opp, med mindre det finnes spesifikke opptaksveier
 - pH avgjør opptak og dermed giftighet!!
 - Komplekse likevektssystemer!!

Organiske syrer/baser –stoffer med ladning

- For slike stoffer kan basis-settet med fysisk-kjemiske egenskaper være misvisende!
- Vannløselighet avhenger av pH
- Måling av log Kow
 - Stoffene kan være overflateaktive (massebalanse stemmer ikke)
 - Beregnet/målt log Kow avhenger av pH i vannfase
- Måling av log Koc (binding til jord/slam)
 - Binding til jord kan avhenge av kationbytte-kapasitet i jordtypene, ikke OC-innhold.

Giftigheten av metaller avhenger også av kjemi

- Fasefordeling (biotilgjengelighet)
 - Metaller bindes til kolloider og organisk materiale. Metaller i nøytral form har også et visst damptrykk.
- Spesiering (biotilgjengelighet)
 - Ser man bort fra organometaller, er det oftest aktiviteten (konsentrasjonen) av det frie ionet [ex. Cu^{2+}] som avgjør opptak/giftighet.
 - For noen organismer gir imidlertid kompleksing med f.eks klorid et økt opptak/giftighet
- Konkurransen ved opptak i organismer
 - Tilstedeværelse av andre ioner (ex Ca) kan konkurrere med metaller ved den biotiske liganden (for eksempel ved opptak over fiskegjeller).

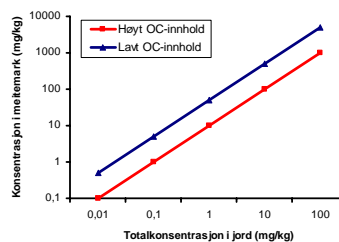
Kjemi vs biologi

Nøytrale organiske stoffer i jord

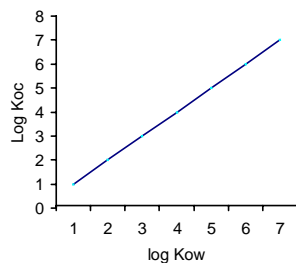
Nøytrale organiske stoffer i jord

- De fleste jordorganismer eksponeres via vannfasen - biotilgjengelig fraksjon er dermed bestemt av fordelingen mellom fast fase og vannfase (+gassfase) i jord.
 - Nøytrale stoffer bindes hovedsakelig til organisk materiale (jordens innhold av organisk karbon avgjør giftighet)

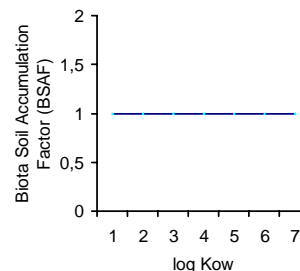
Biotilgjengelig fraksjon av stoffet avhenger av OC-innhold



Nøytrale stoffer i jord: Sorpsjon øker med økende log Kow



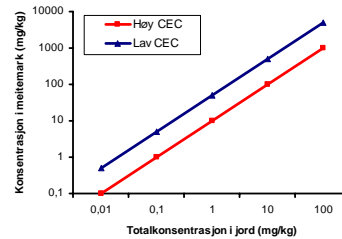
Konsekvens: Liten effekt av log Kow på opptak og giftighet av kjemikalier i jord



Ladde stoffer i jord

- Kationer
 - Syrer/baser: Fraksjonen av stoffet som forefinnes som kation avhenger av pH.
 - Kationer bindes hovedsakelig til kolloider og organisk materiale
 - Ved lik pH er det kationbyttekapasiteten i jorden som avgjør giftighet
- Anioner bindes i liten grad i jord

Biotilgjengelig fraksjon av kationer avhenger av CEC



Konklusjoner

- Forståelse for betydningen av kjemiske egenskaper er viktig i en miljørisikovurdering
- For noen typer stoffer er tilgjengelige fysisk-kjemiske data upålitelige
- Biotilgjengelighet og giftighet av et stoff kan avhenge av f.eks sorpsjon til jord/partikler og ionesammensetning i det testmedium som er benyttet. Informasjon om testmediet er derfor viktig i vurderingen av slike data.

Risikovurdering - kjemikalier

En PNEC beregnes ut ifra tilgjengelige data og en sikkerhetsfaktor (SF)

Tilgjengelig informasjon	SF
L(E)C50 fra korttidstester fra alle tre grupper (ex. Planter, meitemark, mikroorganismer)	1000
NOEC fra en langtidstest	100
NOEC fra to langtidstester	50
NOEC fra tre langtidstester	10
Mange NOECs Species sensitivity distribution	1-5
Felt-data	Case-by-case

Eksempel: Vurdering av avfall

- Kan avfallet mitt fungere som toppdekke på deponi?
 - F.eks opprettholde plantevekst samt noe invertebrater og bakterier som håndterer C- og N-syklus (bærekraftig system).
 - Tester på en plante, samt på for eksempel meitemark og nitrifikasjon.
 - Alltid et spørsmål om valg av referansejord.
 - Vurderer resultatene opp mot problemstillingen.

Eksempel: Kjemikalieholdige jordforbedringsmidler

- Kan mitt industriavfall (feks fosfatholdig sediment) benyttes på landbruksjord?
 - Hvis kjemi=OK, vil dette kunne være en billig avfallsløsning. Er avfallet en potensiell ressurs, er dette også i tråd med kretsøpnankegangen.
 - Har avfallet uønskede effekter på organismer? Tester minst en plante, en invertebrat og en bakteriell prosess. Helst flere!
 - Referansejord=jordbruksjord, fra 100% og ned i bruksdose.
 - Resultatene vurderes opp mot problemstillingen.

Eksempel: Forurenset grunn

- Er jord med små overkonsentrasjoner av f.eks. PAH skadelig for jordorganismer?
 - Tester på tre trofiske nivåer, hvis ingen effekt er jorden ansett å være OK, ellers må kvaliteten vurderes nærmere.
- Gjør ulike rensemetoder jorden mindre giftig for jordlevende organismer?
 - Testing av forurenset jordprøver før og etter rensing. Blir ikke alltid mindre giftig!
- Klassifisere jord i forhold til potensielt bruksområde (overflatejord eller ikke).