

CLP – Optionen für die Bewertung von Mischungen

- I. Einstufung basierend auf Tests an der Mischung
- II. Einstufung basierend auf Analogiebetrachtungen
- III. Einstufung basierend auf Berechnungen
 - ▶ Summation (unter Einbeziehung der "M-Faktoren")
 - ▶ Additivität

Experimentelle Prüfung der Mischung

- GHS erlaubt die Einstufung anhand von Testdaten zur Mischung nur für die aquatische Toxizität. Zu beachten ist, unter anderem:
 - ▶ Komponenten mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit
 - Nicht gelöste Komponenten können zu physikalischen Interaktionen führen, was keine toxische Wirkung im engeren Sinn darstellt
 - Prüfung von sog. "water accommodated fractions" (WAF) ist gegebenenfalls eine Alternative
 - ▶ Begleitanalytik
 - Abhängig von Art und Anzahl der Komponenten kann die Analyse aller Bestandteile unpraktikabel sein.
 - Expert judgement ist zur Auswahl der geeigneten Methode notwendig.
- Prüfungen zur biologischen Abbaubarkeit und zur Bioakkumulation sind für Mischungen nicht sinnvoll.

Analogiebetrachtungen

- Analogiebetrachtungen können angestellt werden, wenn keine Daten zur Mischung selbst, aber zu einem vergleichbaren Stoffgemisch vorliegen. ‘Vergleichbarkeit’ kann begründet sein in:
 - ▶ Verdünnung
 - ▶ Chargen
 - ▶ Höherer Konzentration von Komponenten, die Akut/Chronisch I eingestuft sind
 - ▶ Interpolation
 - ▶ Im Wesentlichen ähnliche Mischungen

Berechnung: Relevante Komponenten

- Die “relevanten Komponenten” einer Mischung sind diejenigen, welche eine Konzentration von
 - $\geq 0.1\%$ (w/w) [Stoffe mit einer Einstufung akut und/oder chronisch 1] bzw.
 - $\geq 1\%$ (w/w) [alle übrigen] aufweisen.
- Besteht der Verdacht (z.B. bei hochtoxischen Stoffen), dass eine Komponente unterhalb einer Konzentration von 0.1% (w/w) Einfluss auf die Umwelteinstufung der Mischung haben kann, so ist auch diese zu berücksichtigen.

Berechnung: Summationsmethode

Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie	Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie
M x Akut 1 $\geq 25\%$	Akut 1	M x chronisch 1 $\geq 25\%$	Chronisch 1
(10 x (M x Akut 1)) + Akut 2 $\geq 25\%$	Akut 2	(10 x (M x chronisch 1)) + chronisch 2 $\geq 25\%$	Chronisch 2
(100 x (M x Akut1)) + (10 x Akut 2) + Akut 3 $\geq 25\%$	Akut 3	(100 x (M x chronisch 1)) + (10 x chronisch 2) + chronisch 3 $\geq 25\%$	Chronisch 3
		chronisch 1 + chronisch 2 + chronisch 3 + chronisch 4 $\geq 25\%$	Chronisch 4

Additivität

Formel akute Gefährdung

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

C_i = Konzentration der Komponente i (Gewichts-%)

$L(E)C_{50i}$ = $L(E)C_{50}$ der Komponente i (mg/L)

n = Anzahl der Komponenten mit geeigneten, aber nicht genutzten Daten zur Toxizität

$L(E)C_{50m}$ = $L(E)C_{50}$ des Anteils an der Mischung mit Testdaten, die nicht zur Einstufung herangezogen wurden

Formel chronische Gefährdung

$$\frac{\sum C_i + \sum C_j}{EqNOEC_m} = \sum_n \frac{C_i}{NOEC_i} + \sum_n \frac{C_j}{0.1x NOEC_j}$$

C_i = Konzentration der Komponente i (Gewichts-%), rapidly abbaubarer Stoff

C_j = Konzentration der Komponente i (Gewichts-%), nicht rapidly abbaubarer Stoff

$NOEC_i$ = (mg/l) NOEC der Komponente i (Gewichts-%), rapidly abbaubarer Stoff

$NOEC_j$ = (mg/l) NOEC der Komponente i (Gewichts-%), nicht rapidly abbaubarer Stoff

n = Anzahl der Komponenten

$EqNOEC_m$ = NOEC des Anteils an der Mischung mit Testdaten

Die Ozonschicht schädigend

Kategorie 1

Gemische, die mindestens einen Stoff, der als die Ozonschicht schädigend eingestuft ist, mit einer Konzentration $\geq 0.1\%$ enthalten, sind als die Ozonschicht schädigend einzustufen.

Summation: Beispiel 1

Komponente	Einstufung	Konzentration [%]
A	Akut 2	3
B	Akut 2	10
C	Keine Einstufung	87

Summation: Beispiel 1 (nur akute Einstufung)

■ Akut 1?

- ▶ 0 [$<25\%$]
- ▶ => keine Einstufung mit A1

■ Akut 2?

- ▶ $0 + (10+3) = 13$ [$<25\%$]
- ▶ => keine Einstufung mit A2

■ Akut 3?

- ▶ $0 + 10 \times (10+3) + 0 = 130$ [$>25\%$]
- ▶ => Einstufung mit **A3**

Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie
M x Akut 1 $\geq 25\%$	Akut 1
(10 x (M x Akut 1)) + Akut 2 $\geq 25\%$	Akut 2
(100 x (M x Akut 1)) + (10 x Akut 2) + Akut 3 $\geq 25\%$	Akut 3

Komp	Einst	Konz
A	A2	3
B	A2	10
C	keine	87

Summation: Beispiel 2

Komponente	Einstufung	Konzentration [%]
A	Akut 2 / Chronisch 2	3
B	Akut 3 / Chronisch 3	10
C	Keine Einstufung	87

Summation: Beispiel 2 (akute Einstufung)

■ Akut 1?

- ▶ 0 [$<25\%$]
- ▶ => keine Einstufung mit A1

■ Akut 2?

- ▶ $0 + (3) = 3$ [$<25\%$]
- ▶ => keine Einstufung mit A2

■ Akut 3?

- ▶ $0 + 10 \times (3) + 10 = 40$ [$>25\%$]
- ▶ => Einstufung mit **A3**

Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie
M x Akut 1 $\geq 25\%$	Akut 1
(10 x (M x Akut 1)) + Akut 2 $\geq 25\%$	Akut 2
(100 x (M x Akut 1)) + (10 x Akut 2) + Akut 3 $\geq 25\%$	Akut 3

Komp	Einst	Konz
A	A2/C2	3
B	A3/C3	10
C	keine	87

Summation: Beispiel 2 (chronische Einstufung)

■ Chronisch 1?

- ▶ 0 [$<25\%$]
- ▶ => keine Einstufung mit A1

■ Chronisch 2?

- ▶ $0 + (3) = 3$ [$<25\%$]
- ▶ => keine Einstufung mit A2

■ Chronisch 3?

- ▶ $0 + 10 \times (3) + 10 = 40$ [$>25\%$]
- ▶ => Einstufung mit **A3**

Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie
M x chronisch 1 $\geq 25\%$	Chronisch 1
(10 x (M x chronisch 1)) + chronisch 2 $\geq 25\%$	Chronisch 2
(100 x (M x chronisch 1)) + (10 x chronisch 2) + chronisch 3 $\geq 25\%$	Chronisch 3
chronisch 1 + chronisch 2 + chronisch 3 + chronisch 4 $\geq 25\%$	Chronisch 4

Komp	Einst	Konz
A	A2/C2	3
B	A3/C3	10
C	keine	87

Summation: Beispiel 3

Komponente	Einstufung	Konzentration [%]	L(E)C50 bzw. NOEC [mg/L]	M-Faktor
A	A1	0,009	0,003	
B	A3 / C3	10	nicht relevant	--
C	Keine	80,991	nicht relevant	--
D	A2	5	nicht relevant	--
E	A1 / C1	4	0,4 0,07	

Summation: Beispiel 3

Komponente	Einstufung	Konzentration [%]	L(E)C50 bzw. NOEC [mg/L]	M-Faktor
A	A1	0,009	0,003	100
B	A3 / C3	10	nicht relevant	--
C	Keine	80,991	nicht relevant	--
D	A2	5	nicht relevant	--
E	A1 / C1	4	0,4 0,07	1 1

Summation: Beispiel 3 (akute Einstufung)

Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie
M x Akut 1 $\geq 25\%$	Akut 1

■ Akut 1?

► $(100 \times 0,009) + (1 \times 4) = 4,9$ [$<25\%$] \Rightarrow nicht A1

$(10 \times (M \times Akut 1)) + Akut 2$ $\geq 25\%$	Akut 2
--	--------

■ Akut 2?

► $10 \times 4,9 + 5 = 54$ [$<25\%$] \Rightarrow **A2**

Komp	Einst	Konz	M
A	A1	0,009	100
B	A3 / C3	10	--
C	Keine	80,991	--
D	A2	5	--
E	A1 / C1	4	1 1

Summation: Beispiel 3 (chronische Einstufung)

Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie
M x chronisch 1 $\geq 25\%$	Chronisch 1

■ Chronisch 1?

▶ $(1 \times 4) = 4$ [$<25\%$] \Rightarrow nicht C1

$(10 \times (M \times \text{chronisch 1}))$ + chronisch 2 $\geq 25\%$	Chronisch 2
--	--------------------

■ Chronisch 2?

▶ $(10 \times 4) + 0 = 40$ [$<25\%$] \Rightarrow **C2**

Komp	Einst	Konz	M
A	A1	0,009	100
B	A3 / C3	10	--
C	Keine	80,991	--
D	A2	5	--
E	A1 / C1	4	1 1

Summation: Beispiel 4

Komponente	Einstufung	Konzentration [%]	L(E)C50 bzw. NOEC [mg/L]	M-Faktor
A	A3 / C3	10	nicht relevant	--
B	C4	7	nicht relevant	--
C	A1 / C1	0,005	0,007 0,0002	
D	keine	73,495	nicht relevant	--
E	A2 / C2	0,5	nicht relevant	--
F	A3 / C3	9	nicht relevant	--

Summation: Beispiel 4

Komponente	Einstufung	Konzentration [%]	L(E)C50 bzw. NOEC [mg/L]	M-Faktor
A	A3 / C3	10	nicht relevant	--
B	C4	7	nicht relevant	--
C	A1 / C1	0,005	0,007 0,0002	100 10
D	keine	73,495	nicht relevant	--
E	A2 / C2	0,5	nicht relevant	--
F	A3 / C3	9	nicht relevant	--

Summation: Beispiel 4 (akute Einstufung)

■ Akut 1?

Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie
M x Akut 1 $\geq 25\%$	Akut 1

▶ $100 \times 0,005 = 0,5 \Rightarrow$ nicht A1

■ Akut 2?

$(10 \times (M \times \text{Akut 1})) + \text{Akut 2} \geq 25\%$	Akut 2
--	--------

▶ $10 \times 0,5 = 5$ (Komp E: nicht relevant) \Rightarrow nicht A2

■ Akut 3?

$(100 \times (M \times \text{Akut 1})) + (10 \times \text{Akut 2}) + \text{Akut 3} \geq 25\%$	Akut 3
---	--------

▶ Komp C: $100 \times 0,5 = 50$

Komp A & F: $10 + 9 = 19$ **$50 + 19 = 69 [> 25\%] \Rightarrow A3$**

Komp	Einst	Konz	M
A	A3 / C3	10	--
B	C4	7	--
C	A1 / C1	0,005	100 10
D	none	73,495	--
E	A2 / C2	0,5	--
F	A3 / C3	9	--

Summation: Beispiel 4 (chronische Einstufung)

	Σ Komponenten eingestuft mit	Kategorie
■ Chronisch 1?	M x chronisch 1 $\geq 25\%$	Chronisch 1

- ▶ Komp C: $10 \times 0.005 = 0.05$ ($< 0,1$; nicht relevant)

■ Chronisch 2?	$(10 \times (M \times \text{chronisch 1})) + \text{chronisch 2}$ $\geq 25\%$	Chronisch 2
----------------	--	-------------

- ▶ Keine relevanten Komponenten

■ Chronisch 3?	$(100 \times (M \times \text{chronisch 1})) + (10 \times \text{chronisch 2}) + \text{chronisch 3}$ $\geq 25\%$	Chronisch 3
----------------	--	-------------

- ▶ Komp A & F: $10 + 9 = 19 \Rightarrow$ nicht C3

■ Chronisch 3?	chronisch 1 + chronisch 2 + chronisch 3 + chronisch 4 $\geq 25\%$	Chronisch 4
----------------	---	-------------

- ▶ Komp A, F, B: $10 + 9 + 7 = 26$ [$> 25\%$] \Rightarrow **C4**

Komp	Einst	Konz	M
A	A3 / C3	10	--
B	C4	7	--
C	A1 / C1	0,005	100 10
D	none	73,495	--
E	A2 / C2	0,5	--
F	A3 / C3	9	--

Relevante Komponenten: Expert judgement

Komponente	Konzentration	Einstufung
1	0,9	C2
2	0,9	C2
3	0,9	C2
4	0,9	C2
5	0,9	C2
6	0,9	C2
7	0,9	C2
8	0,9	C2
9	0,9	C2
...
100	0,9	C2
Wasser	10	keine

- Eine Mischung mit 100 Komponenten, die zu jeweils 0,9% enthalten sind und die jeweils mit Chronisch 2 eingestuft sind (plus 10 % Wasser)
 - ▶ muss nach den Regeln der CLP nicht umwelteingestuft werden
 - ▶ **ABER:** 90% mit chronisch 2 eingestufte Komponenten und 10% Wasser ergeben eine Mischung, die natürlich eingestuft werden sollte!



We create chemistry

Multiplikationsfaktoren für hochtoxische Bestandteile von Gemischen

Akute Toxizität		M-Faktor	Chronische Toxizität	
$L(E)C_{50}$ -Wert [mg/L]			NSA ^a - Bestandteile	SA ^b - Bestandteile
$0,1 < L(E)C_{50} \leq 1$		1	1	
$0,01 < L(E)C_{50} \leq 0,1$		10	10	1
$0,001 < L(E)C_{50} \leq 0,01$		100	100	10
$0,0001 < L(E)C_{50} \leq 0,001$		1000	1000	100
$0,00001 < L(E)C_{50} \leq 0,0001$		10 000	10 000	1000
(weiter in Faktor-10-Intervallen)			(weiter in Faktor-10-Intervallen)	

a = nicht schnell abbaubar
b = schnell abbaubar