

9. del

REACH ZAKONODAJA

REACH

- **Registration** (registracija)
- **Evaluation** (ocena)
- **Authorisation, restriction** (odobritev, omejitve)
- **Chemicals**

Zakonodaja Evropske komisije, katere cilj je izboljšati zaščito zdravja ljudi in okolja pred tveganjem zaradi kemikalij

V veljavi od 1.6.2007

Cilji REACH strategije

- Zagotavljati zaščito za zdravje ljudi in za okolje
- Povečati konkurenčnost evropske kemijske industrije
- Preprečiti drobitev notranjega trga
- Povečati transparentnost
- Zmanjšati testiranje na živalih
- Spodbujati iskanje nadomestkov za strupene kemikalije

Registracija

- Vsako kemikalijo, ki se je proizvede ali uvozi več kot 1 tona letno, je potrebno registrirati
- To je dolžnost proizvajalca ali uvoznika
- Podati morajo lastnosti kemikalije, njeno rabo in podatke o njenem tveganju za zdravje ljudi in za okolje
- Vse podatke v obliki registracijskega dosjeja dostavijo Evropski agenciji za kemikalije (ECHA)
- „No data, no market“

Ocena

- ECHA pregleda predložene dosjeje in oceni snov
- Če so potrebna nadaljnja testiranja ali drugi podatki, ECHA o tem obvesti države članice, ki odločitev potrdijo.
- V tem primeru morajo registracijski zavezanci priskrbeti dodatne informacije
- ECHA lahko določi, da so potrebna testiranja na vretenčarjih (samo enkrat za vsako posamezni snov)

Odobritev

- Če se za snov ugotovi, da obstaja tveganje, pride na listo snovi, ki vzbuja veliko zaskrbljenost (substances of very high concern, SVHC)
- Namen postopka odobritve je zagotoviti, da se tveganja, povezana s snovmi, ki vzbuja veliko zaskrbljenost, ustrezno nadzorujejo in da se te snovi postopno zamenjujejo z ustreznimi alternativami

Odobritev

Kot snovi, ki vzbujaajo veliko zaskrbljenost (SVHC), se lahko opredelijo snovi z naslednjimi nevarnimi lastnostmi:

- snovi, ki so rakotvorne, mutagene ali strupene za razmnoževanje (snovi CMR)
- snovi, ki so obstojne, se kopičijo v organizmih in so strupene (PBT) ali so zelo obstojne in se zelo lahko kopičijo v organizmih (vPvB)
- snovi, opredeljene za vsak primer posebej, za katere obstaja znanstveni dokaz o verjetnih resnih učinkih, ki povzročajo enakovredno stopnjo zaskrbljenosti, kakor snovi CMR ali PBT/vPvB

Prepovedi in omejitve

- Omejitev je orodje za zaščito zdravja ljudi in okolja pred nesprejemljivimi tveganji, povezanimi s kemikalijami. Zajema lahko omejitev ali prepoved proizvodnje, dajanja na trg ali uporabe snovi.
- Predlaga jo lahko država članica ali na zahtevo Evropske komisije tudi agencija ECHA, če menita, da je treba tveganja obvladati na ravni Skupnosti
- Pripombo k predlogu za omejitev snovi lahko poda vsakdo.
- ECHA s pomočjo strokovnjakov iz držav članic zagotavlja znanstvena mnenja o vsaki predlagani omejitvi

Registracijski dosje

Letna proizvodnja (uvoz) 1 tona ali več:

REACH zahteva predložitev informacij o:

- identiteti snovi;
- fizikalno-kemijskih lastnostih;
- strupenosti za sesalce;
- strupenosti za okolje;
- Obstojnosti v okolju, vključno z abiotsko in biotsko razgradnjo;
- proizvodnji in uporabah ter ukrepih za obvladovanje tveganja

Registracijski dosje

Letna proizvodnja (uvoz) 10 ton ali več:

REACH zahteva tudi **oceno kemijske varnosti** (Chemical Safety Report), ki zajema naslednje faze:

1. zbiranje in priprava informacij o intrinzičnih lastnostih snovi;
2. ocena nevarnosti za zdravje ljudi;
3. ocena nevarnosti fizikalno-kemijskih lastnosti;
4. ocena nevarnosti za okolje;
5. oceno obstojnosti, bioakumulacije in strupenosti (PBT oz. vPvB)

Če se po teh fazah sklene, da je snov nevarna, so potrebne še naslednje faze:

6. ocena izpostavljenosti;
7. opredelitev tveganja.

Alternativne metode

- *In vitro* testiranje
- SAR (structure-activity relationship) in QSAR (quantitative structure-activity relationship) – teoretični modeli, ki jih lahko uporabimo za kvalitativno ali kvantitativno sklepanje o fizikalno-kemijskih, bioloških in okoljskih lastnostih neke snovi glede na njeno kemijsko strukturo

10. del

STRUPENOST MEŠANIC ONESNAŽIL

Kompleksne mešanice onesnažil

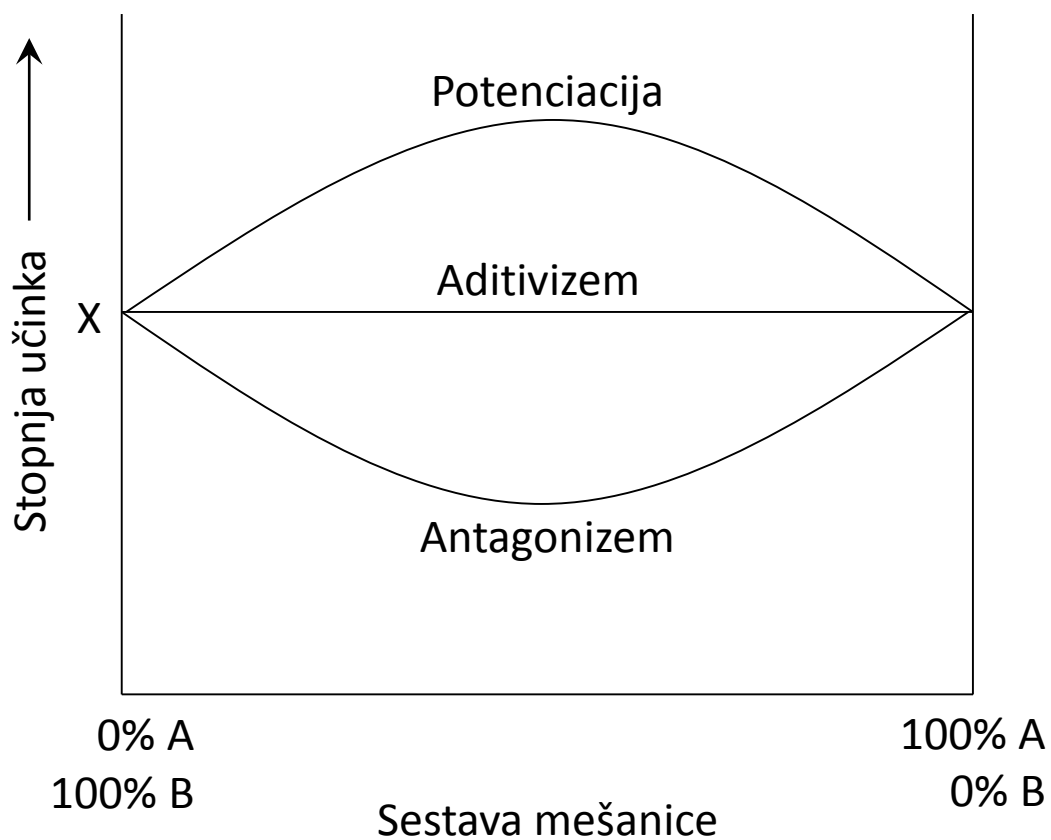
- V okolju na organizme ne deluje samo ena kemikalija, temveč mešanice kemikalij in različnih okoljskih dejavnikov
- Med kemikalijami lahko prihaja do interakcij:
 - Aditivizem
 - Potenciacija
 - Sinergizem
 - Antagonizem



Kompleksne mešanice onesnažil

- Odpadne vode, industrijski izpusti, izpust iz čistilnih naprav
- Podzemne vode, površinske vode, izlužki sedimentov, morja
- Izcedne vode iz deponij
- Zrak
- Tla

Interakcije med kemikalijami



Aditivizem

- Strupenost mešanice je približno enaka vsoti strupenosti posameznih kemikalij
- Posamezna kemikalija kaže enako toksičnost kot v mešanici
- Velja za onesnažila, ki imajo enak mehanizem delovanja ali isto mesto delovanja (npr. inhibicija AChE, hormonski motilci...)

Potenciacija, sinergizem

- V nekaterih primerih je toksičnost mešanice kemikalij večja od vsote toksičnosti posameznih kemikalij
- Potenciacija: ena od kemikalij sama po sebi ni strupena, druga je; mešanica ima višjo toksičnost od strupene kemikalije same
- Sinergizem: toksični sta obe spojini, toksičnost mešanice večja od vsote

Potenciacija

- Potenciacijo merimo z razmerjem:

$$\frac{\text{LC}_{50} \text{ kemikalije}}{\text{LC}_{50} \text{ kemikalije} + \text{druge snovi}}$$

- Če prihaja do potenciacije, je to razmerje **večje od 1**

Potenciacija

Organizem	Pesticid	Detoksikacijski encimski sistem	Druga snov	Povečanje strupenosti
Žuželke , odporne na piretrine	Cipermetrin	Monooksigenaze	Piperonil butoksid	40 ×
Žuželke	Karbaril	Monooksigenaze	Piperonil butoksid	200 ×
Sesalci in nekatere odporne žuželke	Malation	Karboksil esteraze	Različne organofosforne spojine	200 ×

Potenciacija

- Mehanizmi delovanja spojin, ki povečajo strupenost kemikalij, so lahko:
 - Spojina inhibira encimski sistem, ki razstruplja kemikalijo, zato je hitrost razstrupljanja manjša
 - Spojina inducira encimski sistem, ki aktivira strupenost kemikalije

Potenciacija

ZAVIRANJE DETOKSIKACIJE

Piretroidni insekticidi so strupeni za čebele, vendar se jih te navadno izogibajo in ne pride do strupenih učinkov. Če so hkrati prisotni tudi „EBI“ fungicidi (EBI = ergosterol biosynthesis inhibitor), se strupenost piretroidov poveča za 5-20 krat. EBI fungicidi inhibirajo monooksigenazni sistem.



Potenciacija

ZAVIRANJE DETOKSIKACIJE

Organofosforni pesticidi, ki vsebujejo dvojno vez med fosforjem in žveplom, zavirajo delovanje monooksigenaz pri vretenčarjih. Encim jih spremeni v oksone ($P=O$), pri čemer se žveplo veže na citokrom P450, ki se deaktivira. Če so priči izpostavljeni nizkim koncentracijam organofosfatov, so zanje karbamati bolj strupeni.



Potenciacija

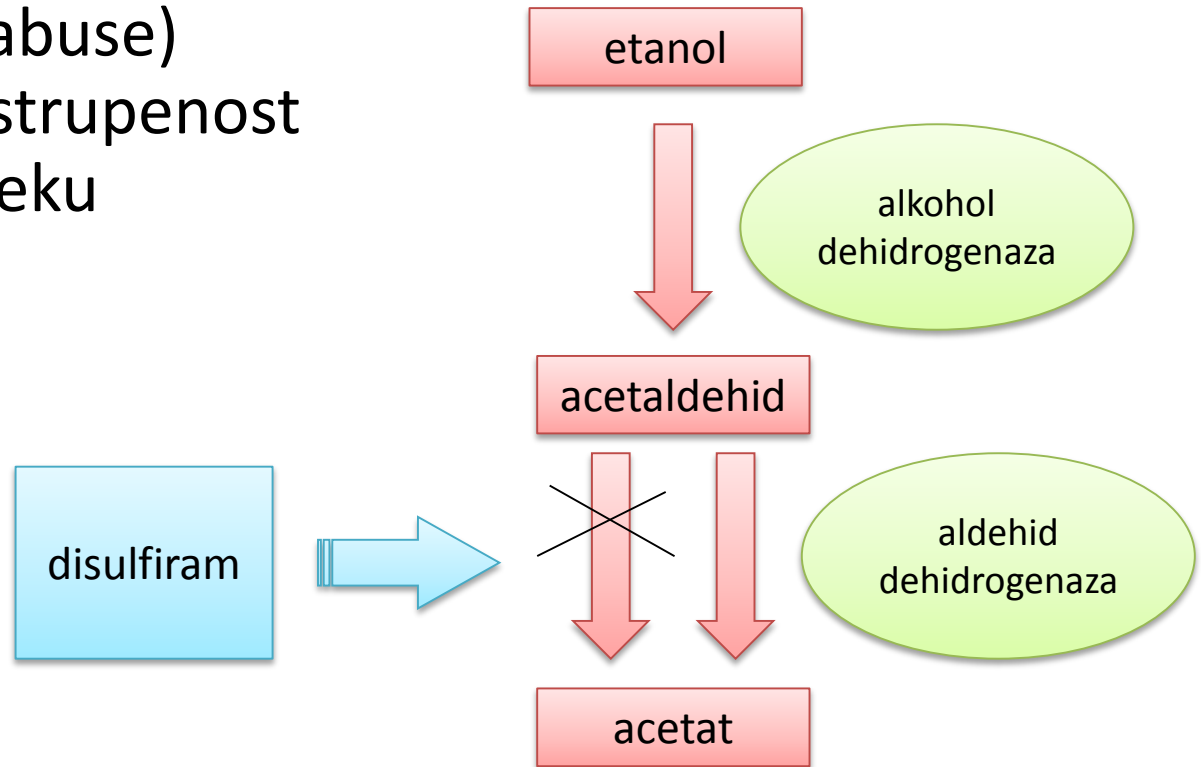
POVEČANA AKTIVACIJA

Policiklični aromatski ogljikovodik (PAH) benzo(a)piren se v metabolizmu aktivira z monooksigenazami. Organske spojine kot so nekateri PAH-i, PCB-ji in dioksini (TCDD) inducirajo encim $P_{450} 1A1$. S tem potencirajo rakotvorno in mutageno delovanje poliaromatskih ogljikovodikov.

V morskem okolju so ugotovili povišane koncentracije $P_{450} 1A1$ pri ribah, ptičih in sesalcih

Potenciacija

- Disulfiram (Antabuse) močno poveča strupenost etanola pri človeku



Antagonizem

- Mešanica kemikalij ima manjšo strupenost kot je vsota strupenosti posameznih kemikalij
- Kemikalija, ki sama nima strupenih učinkov, zmanjša strupenost druge kemikalije (protistrupi)

Antagonizem

Funkcionalni

- Dve kemikaliji imata nasprotni fiziološki učinek, učinki se izničijo

Kemijski

- kemikaliji reagirata in nastane manj strupen produkt (npr. kelacija)

Dispozicijski

- Ena kemikalija vpliva na transport, privzem, skladiščenje ali izločanje druge (npr. aktivno oglje)

Receptorski

- Kemikaliji tekmujeta za isti receptor (npr. CO in O₂ za hemoglobin)

Kompleksne mešanice - iztoki

Kemijsko-specifični pristop

- Za nekatere snovi ali skupine snovi so zakonsko predpisane najvišje dovoljene vrednosti
- Kemijska analiza vzorcev, da določimo vrsto in količino vseh snovi, prisotnih v iztoku
- Nič ne izvemo o strupenih učinkih snovi v iztoku na vodne organizme

Kompleksne mešanice - iztoki

WET pristop (whole effluent toxicity)

- Direktno določanje strupenosti mešanice – celotnega vzorca odpadne vode
- Uporaba akutnih in kroničnih testov strupenosti

Kompleksne mešanice - iztoki

Biološka ocena vodotoka

- Ocenimo biološke razmere v vodnem ekosistemu – popis organizmov
- Merimo celoten vpliv številnih dejavnikov na združbo
- Meritve moramo vedno primerjati z referenčnim mestom, ki ni obremenjeno z iztokom

Kompleksne mešanice - iztoki

Kemijsko-specifični pristop

- Osnovni fizikalno-kemijski parametri (pH, KPK, BPK5, TSS...)
- Določanje specifičnih snovi

Vendar:

1. Določimo le omejeno število snovi
2. Analize so drage
3. Neidentificirane snovi so lahko strupene
4. Ne poznamo medsebojnih vplivov kemikalij
5. Ne poznamo biodostopnosti organizmom

Celostni pristop

- Fizikalno-kemijske analize
- WET (testi strupenosti)
- Biološka analiza vodotoka