

Struktur-Wirkungsbeziehung für chronische Wirkungen langkettiger Fettalkohole

Ausgangssituation

Langkettige Fettalkohole zeichnen sich durch geringe Wasserlöslichkeit und rasche Bioabbaubarkeit aus. Dennoch ist das Gefährdungspotenzial für Wasserorganismen bei möglichem mehr oder weniger konstantem Eintrag in Gewässer abzuklären.

Aufgabe

Zur Erfassung der chronischen Toxizität langkettiger Fettalkohole ($C \geq 10$) sollte eine Reihe von Daphnien-Reproduktionstests nach OECD 211 durchgeführt werden. Die Ergebnisse sollten zur Extrapolation auf andere Kettenlängen genutzt werden. Dazu sollten reproduzierbar Konzentrationen ausgewählter Fettalkohole so nah wie möglich an der Wasserlöslichkeit ohne Verwendung von Lösungsvermittlern hergestellt und über den Versuchszeitraum von 21 Tagen aufrecht erhalten werden.

Projektbeschreibung

Die Testmedien, die für jede Konzentration getrennt unter sterilen, langsamen Rührbedingungen über 21 Stunden hergestellt wurden, wurden täglich gewechselt. Sie wurden nicht gefiltert, da sich zeigte, dass Filtration stark schwankende und deutlich niedrigere Konzentrationen produzierte als von Modellrechnungen anhand physikochemischer Parameter vorausgesagt wurde. Bei Verzicht auf Filtration lagen die hohen Konzentrationen allerdings z.T. deutlich über der geschätzten Löslichkeitsgrenze. Es zeigte sich kein Trend zur Sättigung, was nahe legte, dass es sich bei den gemessenen Konzentrationen um eine Mischung aus gelöster und sehr fein dispergierter

Substanz handeln musste. Es wurde akzeptiert, dass ein Anteil ungelöster Substanz in den hohen Konzentrationen bei vertretbarem Aufwand nicht vermeidbar war. Die Tests wurden in geschlossenen Gefäßen in einer Sterilbank durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die als Futter für die Daphnien verwendeten Algen für den Abbau von etwa 60% des C^{12} -Alkohols innerhalb von 24 Stunden verantwortlich waren. Eine Fütterung mit autoklavierten Algen erwies sich nicht als geeignet, um das vorgeschriebene Validitätskriterium für die Nachkommenzahl zu erfüllen. Zudem sorgte die tägliche Überführung der Daphnien trotz sorgfältigen Abspülens unter sterilen Bedingungen für die Besiedlung der neuen Ansätze mit Bakterien, die mit zunehmender Carapaxgröße an Zahl zunahm und während der letzten zwei Wochen der Tests einen noch stärkeren Abbau der Testsubstanzen verursachten. Aufgrund der unvermeidlichen Abbauprozesse trat starke Sauerstoffzehrung auf. Dieser wurde, in Abweichung von der Richtlinie, mit vorsichtiger Belüftung mittels steril filtrierter Luft entgegengewirkt.

Ergebnisse

Die Toxizität nahm mit steigender Kettenlänge von C^{10} nach C^{12} deutlich zu (Fig. 1, 2). Der Schwellenwert für Wirkungen auf die Reproduktion (EC_{10} repro) lag nahe dem für die Mortalität (LC_{10} , Faktor 1.5).

Figure 1: Effect concentrations related to carbon chain length, based on geometric mean concentrations at 0 and 24 h. „Solubility Daphnia“ is an estimation of available effective concentrations.

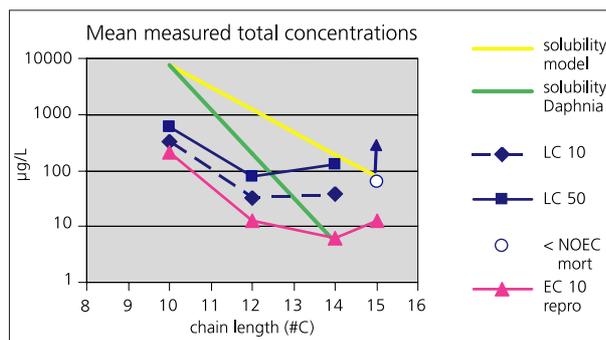
Im Falle von C^{14} erreichen die Effektkonzentrationen offensichtlich die Wasserlöslichkeitsgrenze: Je höher die Effektkonzentration ($LC_{50} > LC_{10} > EC_{10}$), desto geringer ist die Parallelität der Toxizitätsverläufe. Die Voraussage der Wasserlöslichkeit mittels physikochemischer Modelle überschätzt offenbar die verfügbaren Konzentrationen.

Fazit

Theoretische Löslichkeit und effektive Löslichkeitsgrenze divergieren mit zunehmender Kettenlänge wegen zunehmend adsorptiver Eigenschaften der Fettalkohole. Die wirksamen Konzentrationen liegen zwischen der mittleren gemessenen initialen und gesamten Konzentration. Bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze mit zunehmender Kettenlänge ist keine weitere Zunahme der Toxizität mehr zu erwarten. Tests mit Fettalkoholen einer Kettenlänge > 15 sind daher nicht notwendig. Die Hauptwirkung langkettiger Fettalkohole ist narkotisch. Schwellenwerte für Reproduktionseffekte liegen näher als Faktor 10 an LC_{50} -Werten.

Ansprechpartner/ Contact

Dr. Christoph Schäfers
Dr. Josef Müller
Tel: +49 (0) 29 72/3 02-2 70
christoph.schaefers@ime.fraunhofer.de



Structure-activity Relationship for Chronic Effects of Long-chained Fatty Alcohols

Background

Long-chain fatty alcohols are characterized by poor water solubility and high biodegradability. Nevertheless, the hazard potential for aquatic organisms resulting from potential more or less constant discharges into waters needs clarification.

Objective

A series of *Daphnia* reproduction tests (OECD 211) was performed to assess the chronic toxicity of fatty alcohols with a carbon chain length of ≥ 10 to *Daphnia magna*. The data were intended for use in extrapolations to other carbon chain lengths. The challenge was to reproducibly produce concentrations of selected fatty alcohols without adding solubilizers at concentrations as close as practically possible to the water solubility limit, and to maintain these concentrations over 21 days.

Approach

The strategy we used was a daily renewal of test solutions and preparation of individual test concentrations under sterile slow stir (21 h) conditions. The test preparations were not filtered,

because filtration resulted in widely variable test concentrations, which were considerably lower than the water solubility predicted from physico-chemical models. When omitting filtration, the concentrations were clearly higher than the predicted solubility without any trend to saturation, indicating that measured concentrations comprised fractions of the dissolved test substance and finely dispersed material. It was considered technically impossible to avoid the presence of very fine undissolved particles or droplets at the higher test concentrations.

The studies were performed in closed vessels on a clean bench. It was shown that food algae are responsible for the degradation of approximately 60% of C^{12} fatty alcohol after 24 h. It was subsequently demonstrated that feeding with autoclaved algae does not meet the validity criteria for the number of offspring produced. The daily transfer of *Daphnia magna*, although thoroughly rinsed, did result in re-introduction of associated bacteria, which increased in number with carapace growth and resulted in more pronounced degradation of the test substances in the last two weeks of the reproduction studies. Due to the unavoidable biodegradation processes, severe oxygen depletion occurred. In contradiction to the test guideline, cautious aeration with sterile filtered air was implemented to overcome this.



Results

Toxicity considerably increased with increasing carbon chain length up to and including C^{12} (Figs 1 and 2). The reproduction effect threshold was close to the mortality threshold (factor 1.5). At C^{14} , the water solubility limit is obviously reached by the effect concentrations: the higher the value for the statistical endpoint ($LC_{50} > LC_{10} > EC_{10}$), the lower is the correspondence of the functions. The model prediction of water solubility overestimates the available concentrations.

Conclusions

Theoretical solubility and effective dissolved concentration limit diverge with increasing carbon chain length due to adsorptive properties. The effective concentrations lie somewhere between the initial and the total mean measured concentration. When crossing the solubility function, no further decline of effect concentrations can be expected with increasing chain length. Therefore, it is not useful to test chain lengths higher than C^{15} . The dominant mode of action of long-chain fatty alcohols can be subjected to narcotic toxicity. Reproduction effect thresholds are closer to LC_{50} s than by a factor of 10.

The project was financed by The Soap and Detergent Association, USA.

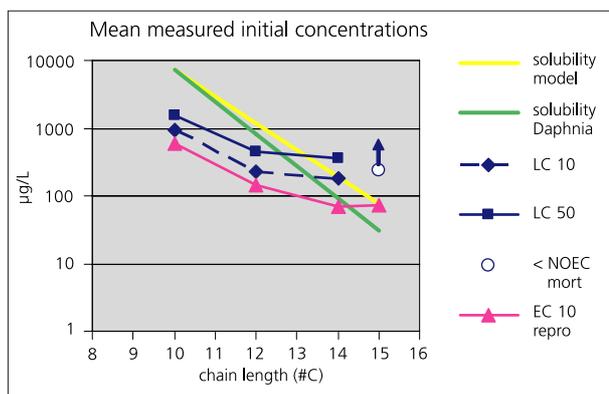


Figure 2: Effect concentrations related to carbon chain length, based on initial concentrations. „Solubility Daphnia“ is an estimation of available effective concentrations.