
Kationiske polymerer - en risiko for det akvatiske miljø?

En introduktion til iTAP-projektet omkring risikovurdering af kationiske polymerer

Af Anna Magdalene Brun Hansen og Hans Sanderson, Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet.

Hvorfor er projektet relevant – lidt om polymerer

”Polymer” stammer fra græsk, og betyder ”mange dele”. Én bestemt type polymer er bygget op af mange gentagelser af mindre molekyler, monomerer. Den første syntetiske polymer, Bakelit, blev opfundet i 1907, men først efter anden verdenskrig tog produktionen fart, og polymerprodukter blev alternativer til manglende naturlige produkter som f.eks. silke (1). I dag er polymerer meget anvendte stoffer, og i 2015 blev der brugt 380 millioner tons på verdensplan, i mange forskellige anvendelser (1).

Dette projekt fokuserer primært på kationiske polymerer, som er overfladeaktive stoffer, der b.la. bruges som blødgørere i plejeprodukter. Følelsen af blødt hår, hud eller tøj skyldes ofte kationiske polymerer i produktet. En af de største forbrugere af kationiske polymere er virksomheden Procter & Gamble, der især anvender kationiske polymerer af gruppen Polyquaterniums - og anslår, at de alene bruger 10.000 tons om året af denne gruppe polymerer. Polymerer er i dag undtaget fra regulering i EU (REACH), men cefic (European Chemical Industry Council) forventer ikke, at denne undtagelse vil vare ved. Undtagelsen fra REACH er baseret på en vurdering af, at polymerer, pga. af deres størrelse, ikke kan trænge igennem celledmembranen og ind i en organisme og virke giftigt (2). Dette burde indikere, at disse stoffer ikke udgør en risiko for hverken miljø eller sundhed - men det har reelt endnu ikke været testet i reguleringsøjemed. I løbet af det sidste årti er polymerer, navnlig kationiske polymerer, blevet undersøgt nærmere. Kationiske

Infoboks: Hvad er iTAP?

iTAP er en forkortelse for det fulde projekt navn ”Improved aquatic testing and assessment of cationic polymers”. Projektet er et internationalt projekt, der startede 1. september 2018 og løber i tre år. Projektet er et samarbejde mellem Procter & Gamble, Ohio, og Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab. iTAP-projektet er støttet af cefic og ECETOC (European Center for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals) og har et samlet budget på mere end 800.000 Euro. Partnere på projektet er Scott Belanger, Monica Lam, Kristin Connors, Jessica Brill og Jane Rawlings fra Procter & Gamble, samt Hans Sanderson, Martin Hansen og Anna Brun fra Aarhus Universitet. Læs mere om projektet på projects.au.dk/itap eller følg projektet på ResearchGate (Improved aquatic testing and assessment of cationic polymers).



polymerer har vist sig at kunne skade fisk, dafnier og alger ved at påvirke ydre dele af celledmembranen (3). Stofferne kan dog være problematiske at arbejde med i toksicitetsforsøg, da de, grundet deres ladning, kan sorbere til forskellige overflader i vandfasen, der kan påvirke deres biotilgængelighed og dermed effekt. F.eks. kan mængden af Dissolved Organic Carbon (DOC), påvirke giftigheden med op til en til to størrelsesordner (4,5).

Dog er der endnu meget lidt viden tilgængelig om eventuelle miljø- og helbredseffekter af kationiske polymere i dag. Derfor vil første del af projektet være at indsamle viden på området



Alger, mikroskop og dafnier er vigtige elementer i iTAP-projektets laboratorier (Foto: Colourbox)

med henblik på metodeudvikling til støtte af regulering af stofferne - f.eks. metoder til at måle giftighed af kationiske polymerer og deres skæbne i miljøet. Der skal også samles relevante data om forbrugsmængder, fysisk-kemiske egenskaber samt egenskaber, der forventes at have betydning for kationiske polymerers toksicitet og skæbne i miljøet. Alt dette skal bruges til at sortere og prioritere stoffer til videre undersøgelse. Til en start er udvalgt fire kationiske polymerer, som de første undersøgelser skal udføres på: Polyquaternium 6, 7, 10 og 16 (figur 1), der bruges primært i hud- og hårplejeprodukter og repræsenterer den store kemiske diversitet, der er blandt kationiske polymerer.

iTap-projektet er sat i gang for at undersøge både metodologiske og mere konceptuelle spørgsmål omkring polymerernes toksicitet. Hvordan virker disse stoffer giftige? Sandsynligvis er det stoffer, der ikke følger en defineret dosis-respons sammenhæng, og falder udenfor Paracelsus' 500 år gamle paradigme "*Sola dosis facit venenum*" om at det er dosen der afgør giftigheden. Hvordan påviser vi en sådan giftighed? Hvordan bestemmer vi tilstedeværelsen af sådanne stoffer? Kan vi forudsige eksponeringen og giftigheden? Og hvordan regulerer vi stoffer, der falder uden for den regulerende ramme, som vi kender den?

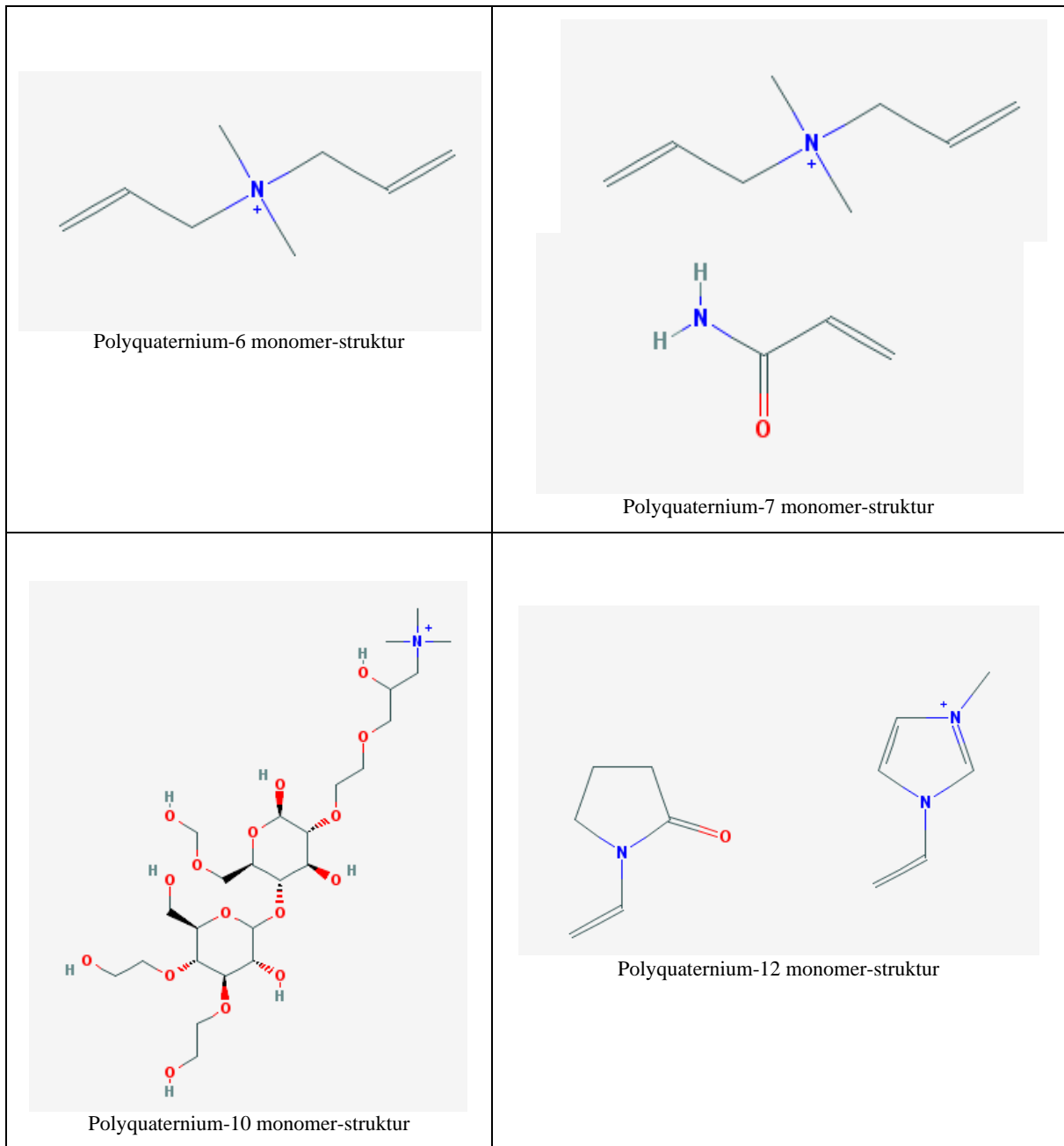
Eksposering

En stor udfordring med kationiske polymerer, når man skal teste i vandmiljøet, er, at de sorberer til partikler og overflader og derved

ikke længere befinder sig i vandet. Denne del af projektet har til formål at belyse under hvilke forhold kationiske polymerer befinder sig i vandfasen og hvordan man kan analysere deres tilstedeværelse. Flere forskellige typer testvand med forskelligt indhold af f.eks. organisk materiale, humussyre og andre partikler i suspension vil blive testet. Resultaterne herfra skal implementeres i undersøgelserne af giftigheden i vandmiljøet, og indgå i en diskussion af hvilke faktorer, der er relevante at inddrage i modelleringen af eksponeringen i miljøet.

Giftighed i vandmiljøet

Polymerer virker ikke giftige efter en klassisk dosis-respons sammenhæng, og deres koncentration er afhængig af vandmediets komposition. Dette udfordrer måden, hvorpå giftigheden skal påvises. Undersøgelsen af giftigheden af de kationiske polymerer vil tage udgangspunkt i definerede OECD-guidelines, der undervejs vil blive modificeret til at påvise giftigheden af disse stoffer på den mest nøjagtige og realistiske måde. Giftigheden vil blive testet på alger, dafnier og i zebrafisk embryoner ud fra hhv. OECD test nr. 201 (væksthemning af alger), 202 (akut immobilisering af dafnier), 211 (effekter på dafniers reproduktion) og 236 (akut toksicitet i fiskeembryoner). Herved afdækkes den akutte giftighed af stofferne i forskellige trofiske niveauer.



Figur 1. Strukturer på monomererne til de udvalgte polymerer Polyquaternium 6, 7, 10 og 16.

Resultaterne vil udmunde i relevante EC_x-værdier¹ samt bestemmelser af den forudsagte ingen-effekt koncentration i vandmiljøet (PNEC_{aqua}²) for hver af de individuelle kationiske polymerer. Effekterne af eksponering for de forskellige testede kationiske polymerer skal sammenholdes med de individuelle fysisk-kemiske egenskaber.

Forudsigelse af giftighed og risiko

Projektet skal ende i en vurdering og forudsigelse af risikoen af kationiske polymerer for vandmiljøet. Den viden, der er opnået i eksponerings- og giftighedsdelen af projektet skal samles. Der udarbejdes en QSAR³-model for stoffernes fysisk-kemiske egenskaber og giftighed. Ud over modelleringen skal projektet give en anbefaling for, hvordan man bør teste eksponering og giftighed af kationiske polymerer i vandmiljøet - og hvordan stofferne bliver risikovurderet på mest korrekt vis.

I kraft af iTAP-projektet vil vi om tre år have en bedre forståelse af kationiske polymerer. Vi vil have en anbefaling for hvordan kationiske polymerer kan inkluderes i REACH. Tankgangen bag den nuværende risikovurdering vil være blevet udfordret, og der vil ligge en større viden til grund for, hvordan vi kan forudsige og vurdere risikoen ved brugen af kationiske polymerer. Et projekt med så mange endnu ukendte faktorer vil åbne mange døre og kan bevæge sig i mange forskellige retninger. Det kan ikke udelukkes, at det vil være relevant at se på andre miljøer end det akvatiske – samt at overveje kationiske polymerer i relation til den humane sundhed.

Acknowledgements:

Tak til Katrin Vorkamp for input og kommentarer. Tak til Cefic for at muliggøre projektet gennem økonomisk støtte.

Referencer

1. Geyer G, Jambeck JR, Law KL. *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Science Advances 2017;(3,7) e1700782..DOI: 10.1126/sciadv.1700782
2. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), artikel 2, stk. 9.
3. Cumming J. *Environmental Fate, Aquatic Toxicology and Risk Assessment of Polymeric Quaternary Ammonium Salts from Cosmetic Uses*. 2008, Doctoral thesis, Griffith School of Environment, Griffith University.
4. Cary GA, Kuc WJ, McMahon JA. *Toxicity of cationic polyelectrolytes to aquatic organisms – The relationship between acute toxicity and dissolved organic carbon*. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) 1989;30(2):384-85.
5. Nolte TM, Peijnenburg W, J.G.M, A. Hendriks J, Meent D. *Quantitative structure-activity relationships for green algae growth inhibition by polymer particles*. Chemosphere 2017;179: 49-56.

¹ Effect Concentration for X % af populationen

² Predicted No Effect Concentration i vand

³ Quantitative Structure-Activity Relationship

