

Gutachten

Risikobewertung für Metalle unter REACH

Wolfgang Ahlf, 15.12.2010

Auftraggeber: Umweltbundesamt

Anzahl der Seiten: 17

Aufgestellt durch: Beratungszentrum Integriertes Sedimentmanagement
an der TU Hamburg-Harburg

Hamburg, 2010

Zusammenfassung

Der Technische Leitfaden zum europäischen Chemikalienrecht REACH enthält alle notwendigen Komponenten einer Risikobewertung für Metalle. Der Realismus einer Risiko-bewertung für Metalle hängt von Informationen über die Bioverfügbarkeit ab, die in den Bewertungsprozess eingehen. In Abhängigkeit vom Umfang der gemessenen abiotischen Faktoren wird ein gestufter Ansatz zur Bewertung von der EU in einem Technischen Leitfaden empfohlen.

Seit der Veröffentlichung des Leitfadens 2008 wurde eine Risikobewertung für Nickel durchgeführt, die von dem neugebildeten Gremium „Technical conclusion i) Group on PNEC sediment derivation for nickel“ begleitet wurde. Die Risikobewertung von Nickel in Sedimenten dient als Beispiel, wie der gestufte Bewertungsansatz in der Praxis umgesetzt wird.

Die Angabe der Gesamtgehalte von Metallen in Sedimenten ist die Quelle hoher Variabilität. Der Technische Leitfaden sieht daher eine Normalisierung der biologisch verfügbaren Anteile durch geochemische Modelle vor. Eine derartige Vereinheitlichung konnte die Variabilität der Dosis-Wirkungsbeziehungen erwartungsgemäß deutlich reduzieren. Eher überraschend waren dagegen die Einflussfaktoren, die zu einer Normalisierung führten.

Das MERAG-Konzept empfiehlt vornehmlich AVS als Parameter und BLM als Modell zur Berechnung der biologisch verfügbaren Konzentration. Die Untersuchungen zeigten aber sowohl in den Laborexperimenten als auch in den Freilanduntersuchungen zusätzliche Parameter wie OC und FeOX. BLM spielte in dieser Studie gar keine Rolle.

Insgesamt erhalten ökotoxikologische Testsysteme eine wesentlich einflussreichere Position im Bewertungsschema und werden zu einem Leitparameter für die Qualitätsbewertung. Das gestufte Bewertungskonzept des Technischen Leitfadens wird hier verfeinert und konkretisiert. Fehlende Instrumente für die Metallbewertung unter REACH werden abschließend genannt.

Inhaltsübersicht

1. Grundlagen	4
1.1 Biologische Verfügbarkeit.....	5
1.2 Abiotische Faktoren.....	5
1.3 Risikobewertung.....	6
2. Ergebnisse der Technical Conclusion i) Group für Nickel in Sedimenten	7
2.1 Versuche zur Testmethodik	8
2.2 Versuche zur Bioverfügbarkeit von Nickel in Sedimenten	9
2.3 Feldversuche mit nickelkontaminierten Sedimenten	10
3. Bewertung von Ergebnissen und Methodik.....	15
3.1 Ausblick.....	16
4. Literatur	19

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bewertungsansatz der Risikobeurteilung aus ECHA	6
Abbildung 2: Überlebensrate von <i>Gammarus</i> in sechs dotierten Sedimenten	10
Abbildung 3: Untersuchungskonzept für die Metallbewertung unter REACH	17

1. Grundlagen

Die europäische Verordnung (EG Nr. 1907/2006) zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH-Verordnung, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) vom 18. Dezember 2006 ist am 30. Dezember 2006 im Amtsblatt der Europäischen Union veröffentlicht worden. Sie ist am 1. Juni 2007 in Kraft getreten und ohne weitere Rechtsakte unmittelbar verbindliches Recht. Unter REACH unterliegen alte und neue Chemikalien mit einer Produktionsmenge größer als einer Tonne pro Jahr einer Registrierung, Evaluierung und gegebenenfalls einer Zulassungspflicht oder Beschränkung. Die vorläufige Risikobewertung durch den Hersteller oder Importeur (*Chemical Safety Assessment*) erfolgt für Substanzen mit einem Produktionsvolumen größer als 10 Tonnen pro Jahr. Eine vollständige Ermittlung bzw. Abschätzung von Risiken (*Chemical Risk Assessment*) ist nur für Stoffe vorgesehen, die gefährliche Eigenschaften aufweisen. Die Risikocharakterisierung erfolgt durch einen Vergleich von PEC (predicted environmental concentration) zu PNEC (predicted no effect concentration). Die PNECs eines jeweiligen Umweltkompartiments wurden nach dem alten TGD (2003) sowie auch unter REACH durch Extrapolation der Ergebnisse von Toxizitätstests mithilfe von Sicherheitsfaktoren gewonnen (ECHA 2008).

In den Leitfaden zur Risikobewertung ist die wissenschaftliche Erkenntnis aufgenommen worden, dass das potentielle Risiko von Metallen und Metallverbindungen durch deren biologische Verfügbarkeit bei der Exposition kontrolliert wird. Je genauer diese Konzentration bestimmt wird, umso geringer ist die Variabilität eines abgeleiteten PNECs und daraus folgt ein kleiner Sicherheitsfaktor. Im günstigsten Fall kann auf einen Sicherheitsfaktor sogar verzichtet werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine **Metals Environmental Risk Assessment Guidance** veröffentlicht (MERAG 2007). In diesem Konzept wurde dargestellt, wie die biologische Verfügbarkeit von Metallen methodisch begründet in den Umweltkompartimenten Wasser, Sediment und Boden bestimmt wird. Inwieweit das Konzept einer kritischen Diskussion widersteht, um es letztlich allgemeingültig in gesetzliche Regelungen zu übernehmen, wurde bereits behandelt (siehe 1. Report von Ahlf & Heise, 2009).

Der Technische Leitfaden zum europäischen Chemikalienrecht REACH beschreibt in seinem Anhang 7.13-2 (Environmental risk assessment for metals and metal compounds) alle notwendigen Komponenten einer Risikobewertung (ECHA 2008). Seit der Veröffentlichung wurde eine Risikobewertung für Nickel durchgeführt, die von dem neugebildeten Gremium „Technical conclusion i) Group on PNEC sediment derivation for nickel“ begleitet wurde.

Ob diese Arbeiten der letzten beiden Jahre neue Erkenntnisse für die Metallbewertung unter REACH gebracht haben, soll hier für aquatische Systeme herausgearbeitet werden.

Für ein besseres Verständnis der Problematik werden zuerst einige Begriffe und Komponenten aus dem Anhang 7.13-2 im Folgenden herausgestellt.

1.1 Biologische Verfügbarkeit

Der Technische Leitfaden zum europäischen Chemikalienrecht REACH beschreibt in seinem Anhang 7.13-2 (Environmental risk assessment for metals and metal compounds) alle notwendigen Komponenten einer Risikobewertung (ECHA 2008). Der Technische Leitfaden unterscheidet zwischen Bioverfügbarkeit und toxikologischer Bioverfügbarkeit. Dabei ist biologisch verfügbar nur ein Anteil der Metalle in der Umwelt. Biologische Verfügbarkeit resultiert aus einer Kombination von Faktoren, beeinflusst durch das Verhalten der Metalle und dem biologischen Empfänger (wie Aufnahmeweg, Expositionsdauer und –frequenz). Daher ist der biologisch verfügbare Anteil abhängig von der Metallform, die maßgeblich unter spezifischen Umweltbedingungen vorliegt und durch Organismen aufgenommen wird. Betont wird, dass biologische Verfügbarkeit für Lebewesen spezifisch ist – was bioverfügbar für Pflanzen ist, muss nicht notwendigerweise verfügbar für Regenwürmer sein.

Der toxikologisch verfügbare Anteil ist die Konzentration, die adsorbiert und/oder absorbiert wird durch ein Lebewesen, dann im lebenden System verteilt wird und schließlich interagiert mit einem Rezeptor oder einem Ort toxischer Wirkung.

1.2 Abiotische Faktoren

Die Auswahl der physikochemischen Parameter, die die biologische Verfügbarkeit von Metallen modifizieren, soll repräsentativ sein für die Umweltbedingungen. In der Wasserphase sollten folgende Hauptfaktoren zumindest gemessen werden:

Hauptkationen: Die Anwesenheit von Kationen wie Ca und Mg können konkurrieren mit Metallionen um biologische Bindungsstellen und so eine toxische Wirkung herabsetzen.

pH: Der pH-Wert bestimmt die Speziation der Metalle, mit steigendem pH-Wert sinkt die Konzentration freier Metallionen.

Alkalinität: In vielen natürlichen Gewässern besteht das Puffersystem aus Karbonat-Bikarbonat. Diese Verbindungen können Komplexe mit Metallionen bilden und beeinflussen über eine Metallspeziation die biologische Verfügbarkeit.

DOC: Komplexbildung von Metallionen mit gelöstem organischem Kohlenstoff kann die biologische Verfügbarkeit und Toxizität ändern.

Bei der Risikobewertung von Metallen in Sedimenten kommen drei weitere Faktoren dazu:

AVS: Sulfide bilden mit Metallkationen unlösliche Metallsulfide und entziehen sie der wässrigen Phase.

EH: Der Redoxwert gibt Auskunft über reduzierende Bedingungen, die eine Metallverfügbarkeit verändern.

OC: Ein zunehmender Gehalt an organischem Material resultiert in einer Abnahme sowohl für Kationen als auch für Anionen im Porenwasser.

Die Daten der abiotischen Parameter gehen in geochemische Modelle ein, um die durch Biotests abgeleiteten lokalen PNECs zu normalisieren. Durch die Normalisierung auf eine verfügbare Metallfraktion wird die Variabilität zwischen unterschiedlichen Gewässerarten herabgesetzt. Es wird im Leitfaden ausdrücklich hingewiesen, dass für eine abschließende Risikocharakterisierung sowohl die Expositions- als auch die Effektkonzentration auf der gleichen Stufe der (Bio)verfügbarkeit mitgeteilt wird.

1.3 Risikobeurteilung

Für vergleichbare Daten mit denselben Organismen und gleichem Endpunkt kann das geometrische Mittel genutzt werden für die Berechnung der “Species-sensitivity-distribution“-Kurven (SSD-Kurven). Darin wird die Verteilung der NOEC-Daten logarithmisch gegen den Prozentsatz der geschädigten Arten aufgetragen. Bei den SSD-Kurven ist die Angabe eines Vertrauensbereichs möglich. Dieser ist umso kleiner, je umfangreicher und vertrauenswürdiger die Effektdaten sind.

Liegen Resultate aus Tests mit unterschiedlichen Wasserarten oder Sedimenten, dann ist es wahrscheinlich, dass die oben genannten geochemischen Eigenschaften die Ergebnisse beeinflusst haben. Daher sollten die Effektdaten normalisiert werden, bevor sie weiter für eine Risikobeurteilung verwendet werden. Wenn das nicht möglich ist, sollte der niedrigste NOEC per Endpunkt und Spezies benutzt werden.

Wenn eine Verfeinerung durch Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit nicht möglich ist, dann wird aus den ökotoxikologischen Messwerten ein PNECgeneric abgeleitet. In Fällen, in denen ein physikochemisches Model und/oder ein Bioverfügbarkeitsmodell angewendet werden kann, kann der allgemeine PNEC modifiziert werden zu:

- 1) einem spezifischen PNEC normalisiert auf die typischen lokalen oder regionalen Bedingungen (PNEClocal, bioavailable oder PNECregional, bioavailable).
- 2) oder normalisiert auf den ungünstigsten Fall (worst-case conditions, PNECreference).
- 3) oder ein PNEC, der repräsentativ für eine standardisierte Region ist (ecoregion).

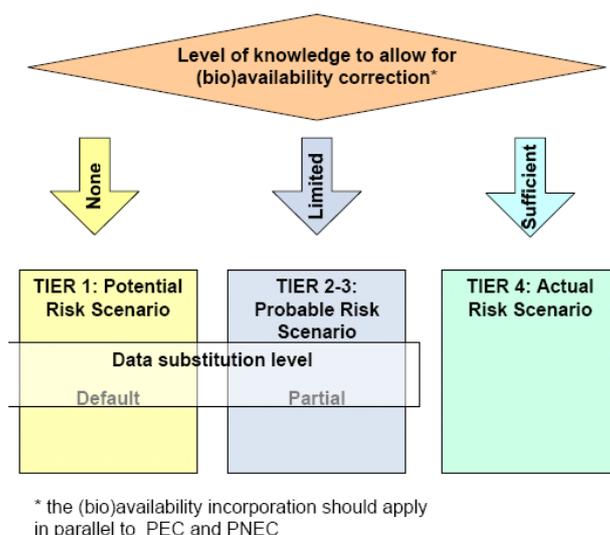


Abbildung 1 Gestufter Bewertungsansatz der Risikobeurteilung aus ECHA (2008)

Der Realismus einer Risikobeurteilung für Metalle hängt von Informationen über die Bioverfügbarkeit ab, die in den Bewertungsprozess eingehen. In Abhängigkeit vom Umfang der gemessenen abiotischen Faktoren wird ein gestufter Ansatz empfohlen (Abb. 1).

Die Stufen 1-3 berücksichtigen nur in Ansätzen die biologische Verfügbarkeit von Metallen, da nur einige zusätzliche Informationen über die geochemischen Einflussfaktoren vorliegen. Die Stufe 4 dagegen erlaubt die vollständige Beachtung der Bioverfügbarkeit als Normalisierung für die Risikobeurteilung. Es liegen alle relevanten ortsspezifischen Parameter vor und daher kann das aktuelle Risiko bewertet werden durch den Vergleich von PNEC_{local, bioavailable} oder PNEC_{regional, bioavailable} mit dem ortsspezifischen PEC_{local} oder mit dem regionalspezifischen PEC_{regional}.

Der technische Leitfaden weist ausdrücklich darauf hin, dass zum jetzigen Zeitpunkt einige wenig beachtete Aufnahmewege bei der Risikobewertung nicht ausgeschlossen werden können. Besonders während einer chronischen Exposition können Metallsulfide für Organismen verfügbar werden, die Sedimentpartikel ingestieren. Eine weitere Einschränkung bei der Sedimentbewertung ist das Phänomen der Bioturbation, wobei einige Sedimentbewohner eigene oxische Milieus schaffen.

Für eine Normalisierung der ökotoxikologischen Daten wird zunehmend das Biotic-ligand-model (BLM) angewendet. Auf die derzeitigen Grenzen des Modells haben wir ausführlich hingewiesen (Ahlf & Heise, 2009). Auch im Leitfaden wird betont, dass die Exposition über Nahrung nicht im Modell beachtet wurde und dieser Aufnahmeweg von Fall zu Fall bewertet werden sollte.

2. Ergebnisse der Technical Conclusion i) Group für Nickel in Sedimenten

Die europäischen Mitgliedsstaaten einigten sich 2007 im TC NES III (Technical Committee of New and Existing Chemical Substances) auf eine „conclusion i)“ (weitere Forschung notwendig) für das Kompartiment Sediment, um eine Risikobewertung von Altstoffen für Nickel (EU RA) durchzuführen. Die PNEC-Ergebnisse für Nickel wurden vom TC NES für das Kompartiment Sediment abgelehnt, da diese unterhalb von natürlich vorkommenden Konzentrationen (Backgroundwerte) lagen. Die verwendeten Toxizitätstests für Sedimente sollten in dem neu gegründeten Gremium „Technical conclusion i) Group on PNEC sediment derivation for nickel“ diskutiert werden. Die Ziele und Aufgaben der Gruppe wurden durch TC NES und die Nickelindustrie genau abgestimmt und infolge wurde ein Vorschlag beim TC NEC IV 2007 eingereicht, um ein „conclusion i)“ Sediment-Forschungsprogramm durchzuführen. Die Gruppe sollte beratend das wissenschaftliche Konzept für die Ableitung von Sedimentqualitätskriterien begleiten und traf sich zu diesem Zweck zweimal im Jahr. Der Antrag bezeichnete die folgenden Forschungsziele:

1. Eine optimale Technik für das Dotieren von Sedimenten mit Nickel zu entwickeln.
2. Vertrauenswürdige Daten zur Ökotoxizität an Organismen zu erstellen, die im Sediment leben. Dazu gehört eine ausreichende Zahl von Sedimentbewohnern, um eine Analyse zur Species-sensitivity-distribution (SSD) zu bestücken.
3. Ein Model zur Bioverfügbarkeit zu entwickeln, mit dem Toxizitätsdaten normalisiert werden sollen. Orts- und regionalspezifische Unterschiede von Nickelwirkungen werden anhand von relevanten Sedimenteigenschaften vereinheitlicht.

2.1 Versuche zur Testmethodik

Das “Conclusion i)” Untersuchungsprogramm für Sedimente wurde beschlossen in Übereinstimmung mit dem Paragraphen 52 der REACH Verordnung, die von der Nickelindustrie verlangt, die erforderlichen Informationen für eine Risikobewertung direkt an die zuständige Behörde in Dänemark einzureichen. Nicht alle Berichte liegen in ihrer endgültigen Form vor, aber die Resultate können genutzt werden, um den aktuellen Stand der Metallbewertung unter REACH darzustellen.

Sedimentvorbereitung

Laborversuche wurden von der U.S. Geological Survey (USGS) Columbia Environmental Research Center (CERC) durchgeführt um eine Methode der Schwermetalldotierung von Sedimenten zu optimieren. Die mit dieser Methode vorbereiteten Sedimente sollten dann in Sedimentkontakttests eingesetzt werden. Unterschiedliche Dotierungsmethoden (spiking) wurden getestet mit den Zielen, eine möglichst homogene Verteilung und eine schnelle

Gleichgewichtseinstellung zwischen Sediment und Wasserphase zu erreichen. Bislang liegt keine einheitliche Methodenvorschrift für eine ökotoxikologische Untersuchung von Sedimenten vor. Die amerikanischen Wissenschaftler empfehlen für Toxizitätstests mit Süßwassersedimenten, die mit Metallen angereichert werden, folgende Verfahren:

1. Eine indirekte Dotierungsmethode, bei der zunächst ein Sediment mit einer hohen Metallkonzentration kontaminiert wird, nach einer Homogenisierung werden Verdünnungsstufen durch Mischung mit unbelastetem Sedimenten hergestellt.
2. Vor dem Einsetzen der Testorganismen wird eine 10 wöchige Phase der Gleichgewichtseinstellung benötigt.
3. Die Wasserphase in den Toxizitätstest sollte mit dem 8-fachen Wasservolumen täglich ausgetauscht werden.

2.2 Versuche zur Bioverfügbarkeit von Nickel in Sedimenten

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, den Einfluss von typischen Sedimenteigenschaften auf die Nickeltoxizität abzuschätzen, um letztlich Nickel PNECs für Süßwassersedimente abzuleiten. Die beiden Hauptkomponenten einer Reduzierung der biologischen Verfügbarkeit von Metallen werden gekennzeichnet durch die Bestimmung säureflüchtiger Sulfide (AVS) und totalem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC). Es wurden 6 Sedimente ausgewählt, die eine Bandbreite der Perzentile von 10% bis 90% der Parameter AVS und TOC abdecken. Die Auswahl orientierte sich an Europäischen Sedimenten, die eine ähnliche Variabilität besitzen.

Aufgrund von Vorversuchen wurden nach einer Diskussion in der Technical Conclusion i) Group auf einem Treffen im Januar 2010 folgende Testorganismen empfohlen:

1. *Hyalella azteca* (Flohkrebs);
2. *Gammarus pseudolimnaeus* (Flohkrebs);
3. *Hexagenia* sp. (Eintagsfliege); und
4. *Tubifex tubifex* (Wenigborster).

USGS führte die Versuche durch und stellte die Ergebnisse für weitere Auswertungen zur Verfügung. Wegen streng interner und externer Begutachtungsprozesse für Arbeiten dieser Bedeutung ist der offizielle Bericht nicht vor Mitte 2011 zu erwarten.

Stellvertretend sind die Überlebensraten von *Gammarus pseudolimnaeus* aus Versuchen mit den 6 Sedimenten in Abb. 2 dargestellt. Alle sechs dotierten Sedimente waren sowohl für *Gammarus pseudolimnaeus* als auch für *Hyalella azteca* bei höheren Nickelkonzentrationen giftig. Die beiden Amphipodenarten waren sensitiver als *Hexagenia* sp. oder *Tubifex tubifex*. Wenn die Toxizität als Gesamtkonzentration der Nickelanalyse (TR-Ni) angegeben wurde, folgten die Überlebensraten der Amphipoden bei allen getesteten Sedimenten einem einheitlichen Trend. Die Abweichungen der EC₅₀-Werte spiegeln die unterschiedlichen Bioverfügbarkeiten von Nickel in den Sedimenten wider. Es wurden Korrelationsberechnungen mit den Effektdaten und den abiotischen Parametern durchgeführt, die hier nur kurz zusammen gefasst werden.

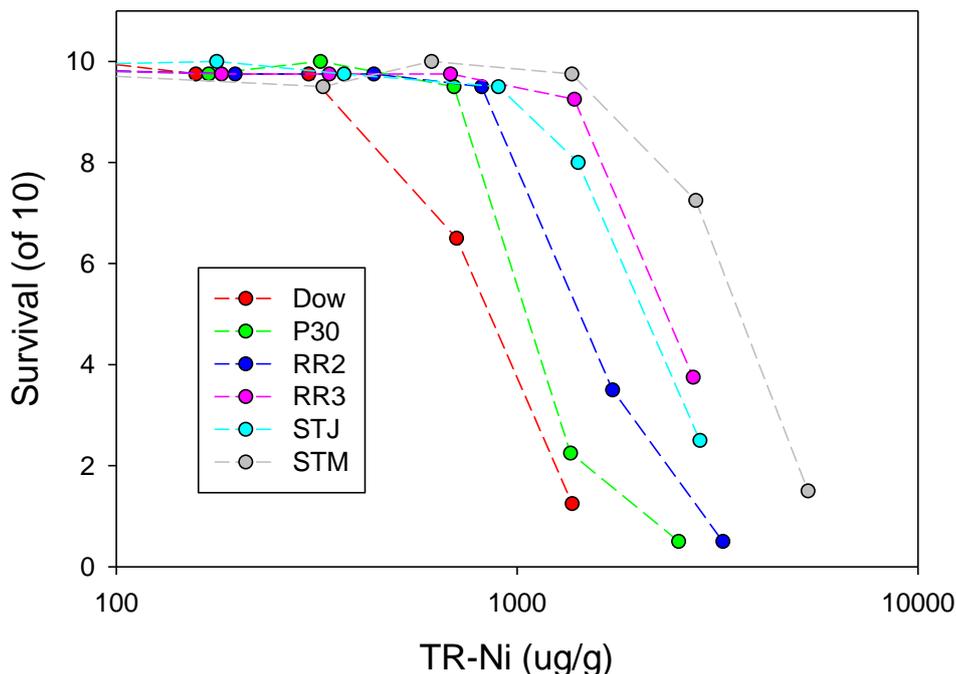


Abb. 2 Überlebensrate von *Gammarus pseudolimnaeus* in sechs dotierten Sedimenten (TR-Ni = nominale Gesamtkonzentration von Nickel im Sediment)

Die USGS fasst die Ergebnisse in ihrem vorläufigen Bericht wie folgt zusammen:

1. Die Toxizität von Nickel in Sedimenten unterscheidet sich zwischen den Sedimentarten und ist hoch korreliert mit AVS, genauso wie mit anderen Sedimentbestandteilen (TOC, Eisen, und Mangan).
2. Für *Hyalella* und *Gammarus* wird die Variabilität deutlich reduziert, wenn die Nickelkonzentrationen über SEM-AVS normalisiert werden.
3. Die Ergebnisse mit *Hexagenia* als Testorgansimen ließen sich zwischen den Vorversuchen mit zwei Sedimenten und dem Hauptversuch mit 6 Sedimenten nicht im gleichen Maße durch AVS normalisieren, so wie es im SEM-AVS-Modell vorausgesagt wurde.
4. Zusätzliche Tests mit *Hexagenia* könnten die Unsicherheit über die Nickelwirkung auf diese Art reduzieren und den AVS-Einfluss auf die Nickelverfügbarkeit für diesen Organismus klären.

2.3 Feldversuche mit nickelkontaminierten Sedimenten

In den Laborversuchen wurde gezeigt, dass der biologisch verfügbare Nickelanteil in Sedimenten stark vermindert wird durch Komplexierung mit säureflüchtigen Sulfiden (AVS), organischem Kohlenstoff (OC), sowie Eisen- und Manganoxiden (FeOX und MnOX). Diese Einflussfaktoren sollten in Sedimenten von Fließgewässern unter Freilandbedingungen analysiert werden. Dazu wurden fünf Sedimente unterschiedlicher Bindungskapazitä-

ten (AVS und OC) mit Nickel dotiert und ins Freiland für acht Wochen exponiert. Die Versuche wurden durch die University of Michigan (USA) ausgeführt. Diese fünf Sedimente wurden nach der oben beschriebenen Methode mit gleichen Nickelkonzentrationen dotiert und parallel im Labor mit Toxizitätstest zur akuten Wirkung von Nickel analysiert

Drei Süßwassersedimente (Raisin River, St. Joseph River, und Spring River) wurden wieder in den Fluss aus denen sie kamen eingebaut. Sedimente aus den Flüssen Dow Creek, Mill Creek, und Spring River wurden im Little Molasses Creek installiert. Little Molasses Creek wurde gewählt für das Einsetzen von mehreren Sedimenten wegen der geringen Wasserhärte, sodass im Wasserkörper eine hohe biologische Verfügbarkeit von Nickel zu erwarten ist. Jede Sedimentart deckte einen Konzentrationsbereich ab (eine Kontrolle und drei ansteigende Nickelkonzentrationen) von wahrscheinlich nicht toxisch bis stark toxisch.

Nach der Inkubation im Freiland wurden nach vier und acht Wochen die Sedimente an der Oberfläche und in der Tiefe beprobt. Eine Reihe von physikochemischen Parametern wurde gemessen, von denen erwartet wurde, dass sie die Bioverfügbarkeit von Nickel beeinflussen. Zusätzlich wurden auf die Sedimente Käfige mit *Hyalella azteca* ausgebracht, um eine akute Wirkung hervorgerufen durch die kontaminierten Sedimente und das Oberflächenwasser zu prüfen. Die Körbe mit nickeldotierten Sedimenten wurden ebenfalls nach vier und acht Wochen entnommen und alle benthischen Makroinvertebraten nach Familien sortiert und gezählt. Die benthische Lebensgemeinschaft wurde durch sechs Indices beschrieben: taxonomische Vielfalt, Gesamtanzahl, Shannon Diversität, Gammariden (Flohkrebse) Häufigkeit, Chironomiden (Zuckmücken) Häufigkeit, sowie Ephemeroptera (Eintagsfliegen), Plecoptera (Steinfliegen), und Trichoptera (Köcherfliegen) (EPT) Häufigkeit

DGT-Sonden (Diffusive gradients in thin films) zur Bestimmung der real gelösten Nickelanteile wurden in die Sedimente für 24 Stunden während der Beprobungszeiten eingesetzt. Die Nickelkonzentrationen innerhalb der Sedimente änderten sich während der Expositionszeit dramatisch als Folge einer geänderten Verteilung. Obwohl der Gesamtgehalt an Nickel nur geringfügig über den untersuchten Zeitraum nachließ (median 13% Abnahme von Tag 0 bis Woche 8), ließ der gelöste Anteil gemessen durch DGTs um das 20 fache in der Woche 8 nach. Nickel-Verteilungskoeffizienten (K_d) deuteten darauf hin, dass Nickel an der Festphase zunächst durch organischen Kohlenstoff (OC) gebunden wird, dann über die Zeit verlagert wird zu Anlagerungen an FeOX und MnOX.

Obwohl der Nickelgehalt in der Wasserphase am größten beim Einsetzen der Sedimente war, konnte keine akute Wirkung auf die eingesetzten Testorganismen (*H. azteca*) festgestellt werden. Nach vier Wochen jedoch nahmen fünf der sechs benthischen Indices ab, mit zunehmender biologischer Verfügbarkeit von Nickel in den Sedimenten. Alle reagierenden benthischen Indices demonstrierten eine inverse Beziehung mit simultan extrahiertem Nickel (SEMNi), wobei benthische Indices nur eine schwache Beziehung zum Gesamtgehalt oder zur Porenwasserkonzentration von Nickel zeigten. Für vier der fünf benthischen Indices verbesserte die Erweiterung des Modells durch den Parameter AVS die Beziehung zwischen Nickelkonzentration und Wirkung. Die Variablen OC und FeOX/MnOX verbessern die Modelle für nur einen oder beziehungsweise drei der

benthischen Indices. Obwohl in Woche 8 der Gesamt- und der SEM-Nickelgehalt minimal abnahmen, zeigten nur 2 von 6 benthischen Indices eine Reaktion auf Nickel. Nur die Gesamtabundanz reagierte stark auf die Nickelkontamination. Die Autoren vermuten, dass Eisen- und Mangan-oxide die primäre Ursache für eine Reduktion der biologischen Verfügbarkeit von Nickel nach acht Wochen bilden. Diese Ergebnisse legen eine Nickeldiagenese nahe, die einem vorhersagbaren Muster an Komplexbildung mit Liganden folgt (OC → AVS → MnOX). In Süßwassersedimenten aus Fließgewässern sind vermutlich diagenetisch gealterte Nickelablagerungen weniger biologisch verfügbar.

Die Ergebnisse aus den Freilandversuchen sind vergleichbar zu den Laborexperimenten. Das SEM-AVS Modell sagt die Wirkung auf Invertebraten voraus mit der SEMNi als biologisch verfügbare Fraktion und AVS gebundenes Nickel reduziert die Toxizität. Bei niedrigen AVS-Gehalten sollte organisches Material Nickel binden und eine schützende Funktion übernehmen, was aber kaum in den Freilandversuchen beobachtet wurde. Aber stattdessen erniedrigte eine Bindung an Eisen- und Manganoxiden offensichtlich die biologische Verfügbarkeit. In früheren Laborversuchen wurde bereits eine Überschätzung der Bindung von Nickel an organisches Material während der Sedimentdiagenese beschrieben (Doig & Liber, 2006). Als mögliche Erklärung wurde eine Konkurrenz zwischen freigesetzten Eisen- und Nickelionen um die Bindungsstellen an organischen Oberflächen angeboten. Die Autoren der Michiganstudie empfehlen ausdrücklich, zukünftig in SEM-AVS Modellen eine mögliche Bindung als FeOX und MnOX für eine Toxizitätsprognose zu berücksichtigen. Überraschend war die Feststellung, dass die direkte Messung der freien Nickelionen mit DGTs keine guten Vorhersagen für eine Nickeltoxizität boten und diese durch SEM-AVS Modelle übertroffen wurden. Obwohl diese Studie kein endgültiges und einheitliches SEM-AVS Modell erkennen ließ, war diese Modellgruppe doch besser als Messungen des Gesamtgehaltes von Nickel, der Nickelkonzentration des Porenwassers und des real gelösten Nickelanteils.

2.4 Ableitung eines PNEC für Nickel in Süßwassersedimenten

Die Risikobeurteilung für Sedimente fasst die Labor- und Freilandergebnisse zu einer integrierten Bewertung der Effekte zusammen. Der Bericht wurde von der Firma Arche Consulting erstellt und schlägt PNEC Werte für rechtliche Anforderungen vor (z.B. REACH, Wasserrahmenrichtlinie). Außerdem werden die Möglichkeiten erkundet, ein Modell zur biologischen Verfügbarkeit zu entwickeln mit der Absicht dieses Konzept in die Europäische Risikobewertung einzubinden.

Folgende Informationen werden zur Berechnung eines PNECs in diesem Dokument gegeben:

- Ableitung eines "Reasonable Worst Case" (RWC) HC₅ Wertes für Nickel in Süßwassersedimenten;
- Entwicklung eines Vorhersagemodells zur biologischen Verfügbarkeit und Toxizität von Nickel in Süßwassersedimenten;
- Ableitung eines HC₅-Wertes für Nickel in Süßwassersedimenten für unterschiedliche Szenarien zur biologischen Verfügbarkeit; und,

- Belastbarkeit der HC₅-Schätzung: Unsicherheitsanalyse und AF Ableitung.

Um die Notwendigkeit eines Sicherheitsfaktors zu begründen, müssen eine Zahl von Unsicherheiten bei der Extrapolation von Labortests mit einzelnen Testarten bis zum Multi-Spezies-Ökosystem beachtet werden. Diese vier Bereiche sollten berücksichtigt werden:

1. Variationen der Toxizitätsdaten innerhalb und zwischen Laboren;
2. Variationen bei einem Organismus und zwischen Arten (biologische Varianz);
3. Extrapolation von Kurzzeit- zu Langzeitwirkungen;
4. Extrapolation von Labordaten zu Freilandverhältnissen (additive, synergistische und antagonistische Effekte durch andere Substanzen können hier auch eine Rolle spielen).

Gemäß der REACH Richtlinie wird ein AF von 5 angewendet wenn statistische Extrapolationsmethoden benutzt wurden, es sei denn eine Rechtfertigung kann gegeben werden, die einen niedrigeren AF erlaubt (zwischen 5-1). Dies sollte von Fall zu Fall entschieden werden.

Ein AF von 3 wurde für das frühere Nickel i) sediment program vorgeschlagen, um die Unsicherheiten kenntlich zu machen, die bei der Bestimmung der HC bestanden. Einige der kritischen Punkte beinhalteten:

- Toxizität durch die Wasserphase im Überstand;
- Notwendigkeit die kritische Sedimentkonzentration daraus zu errechnen.

Die Argumente, das die aktuelle Datenlage belastbarer und weniger unsicher ist, sind wie folgt:

- Eine neue Dotierungsmethode für Sedimente wurde entwickelt;
- Mehr Organismen wurden getestet;
- Die beiden sensitivsten Arten waren Crustaceen (Krebstiere); pelagische Crustaceen sind eine sensitive Gruppe innerhalb der aquatischen Wirkungsbewertung, und damit sind sensitive Arten in der Datengrundlage enthalten;
- Mehr Sedimente wurden getestet, wobei die 10 bis 90 Perzentile der Verteilung von relevanten Sedimentphasen wie AVS and TOC erfasst wurden;
- Direkte quantifizierbare Beziehung zwischen Toxizität und relevanten Sedimentphasen gegenüber dem überstehendem Wasser;
- Zusätzlich wurden Feldstudien durchgeführt;
- Zusätzliche Informationen zur Extrapolation einer Nickeltoxizität von Laborexperimenten zu Freilanduntersuchungen.

Die Autoren sind der Meinung, der AF sollte entsprechend den Verbesserungen zwischen TC NES III'07 und heute herabgesetzt werden.

Die Tabelle 1 zeigt Ableitungen von RWC PNECs mit unterschiedlichen Normalisierungen, die einen Assessment Faktor von 2 anwenden, um die verbleibenden Unsicherheiten zu berücksichtigen.

Tabelle 1: PNEC Werte (mg Ni/kg dry wt.) basierend auf einem AF 2

Scenario	HC₅ at 50%	Type of best fitting model	PNEC (AF 2)
RWC no normalisiert	94	Lognormal	47
RWC AVS normalisiert	126	Lognormal	63
RWC TOC normalisiert	123	Lognormal	62
RWC Fe normalisiert	143	Lognormal	72
RWC TOC normalisiert (ohne <i>Hexagenia</i>)	97	Lognormal	49

Die Autoren argumentieren, dass die Analyse der Unsicherheiten in der Nickeldatenlage vergleichbar mit der von Kupfer ist, für die ein Assessment Faktor von 1 genehmigt wurde. Daher ist ein Sicherheitsfaktor von 1 ebenfalls für Nickel angemessen und würde einen PNEC von 94 - 143 mg Ni/kg bedeuten. Bedeutsam ist der Wert von 143 mg Ni/ kg dry wt als obere Grenze, da er unterhalb von allen im Labor gemessenen EC₁₀-Werten liegt. Die ausreichende Schutzfunktion wird durch die NOECs und EC₁₀-Werte aus der Freilandstudie bestätigt.

Die restlichen Unsicherheiten bezüglich der Nickeldatenlage sind zu nennen und zu berücksichtigen. Die Möglichkeit besteht, dass die beobachtete Toxizität bei einigen Organismen durch nickelkontaminierte Nahrungspartikel verursacht wird. Auch die geringe Anzahl von vier Arten für die SSD könnte durch einen zusätzlichen Assessment Faktor von 0.5 berücksichtigt werden. Der Assessment Faktor von 1.5 würde bei einem log-normal HC₅(50%) von 94-143 mg/kg einen PNECsed Bereich von 63-95 mg Ni/kg ergeben. Dieser Bereich sollte als konservative Schätzung beachtet werden, da er unterhalb aller beobachteten EC₁₀s und NOECs aus Labor- und Freilandstudien liegt.

3. Bewertung von Ergebnissen und Methodik

Der Technische Leitfaden zum europäischen Chemikalienrecht REACH beschreibt alle notwendigen Komponenten einer Risikobewertung (ECHA 2008). Die praktische Umsetzung des Leitfadens wurde für die Zulassung von Nickel am Beispiel des Teilbereichs Sediment begleitet. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Anwendbarkeit des Leitfadens kritisch zu diskutieren und unter Umständen Ergänzungen vorzuschlagen. Der anspruchsvolle Teil bei der Umsetzung des Leitfadens ist sicherlich die Normalisierung des allgemeinen PNEC zu einem Wert, der die biologische Verfügbarkeit berücksichtigt. Anhand der Nickeluntersuchungen kann auch eine allgemeingültige Methode der Risikobewertung erkannt werden, die auf eine Reduktion der Assessment Faktoren abzielt und zukünftig verstärkt zu erwarten ist.

Zunächst ist deutlich geworden, dass ökotoxikologische Daten das Grundgerüst einer Risikobewertung für Metalle bilden. Besonders die Versuche mit Sedimenten zeigen jedoch einige Schwächen in der Praxis auf. Es fehlte eine sachgerechte Vorschrift für die Durchführung von Toxizitätstest mit Sedimenten. So wurde eine Dotierungsmethode zunächst entwickelt, um dann nach einer Phase der Gleichgewichtseinstellung die notwendigen Austauschraten der Wasserphase experimentell zu bestimmen. Die Problematik hoher Metallkonzentrationen im Vergleich zu Freilandsituationen ist bekannt, wurde aber nicht einheitlich verhindert. Hier wäre eine Harmonisierung der Testdurchführung für eine einheitliche Risikobewertung von Metallen dringend zu empfehlen. Das gleiche gilt auch für die chemischen Analysen der Sedimente, wenn sie aus dem Freiland gesammelt werden. Europaweit werden die Schwermetallgehalte für unterschiedliche Fraktionen angegeben, womit der Gesamtgehalt in Laborexperimenten nicht vergleichbar ist.

Die Angabe der Gesamtgehalte von Metallen in Sedimenten ist die Quelle hoher Variabilität. Der Technische Leitfaden sieht daher eine Normalisierung der biologisch verfügbaren Anteile durch geochemische Modelle vor. Eine derartige Vereinheitlichung konnte die Variabilität der Dosis-Wirkungsbeziehungen erwartungsgemäß deutlich reduzieren. Eher überraschend waren dagegen die Einflussfaktoren, die zu einer Normalisierung führten. Das MERAG-Konzept empfiehlt vornehmlich AVS als Parameter und BLM als Modell zur Berechnung der biologisch verfügbaren Konzentration. Die Untersuchungen zeigten aber sowohl in den Laborexperimenten als auch in den Freilanduntersuchungen zusätzliche Parameter wie OC und FeOX. BLM spielte in dieser Studie gar keine Rolle. Auch hier ist noch eine Entwicklung notwendig, um letztlich ein Modell für die Risikobewertung von Metallen in Sedimenten zu entwickeln.

In der Risikobeurteilung wird seit einigen Jahren die schädliche Konzentration HC als effektbasiertes Qualitätskriterium eingesetzt. Die Berechnung der HC beruht auf der statistischen Auswertung von NOEC-Daten. Doch hier liegt eine weitere Hauptschwierigkeit. Plausible HC-Werte können nur dann abgeleitet werden, wenn mindestens 10 NOEC-Daten aus chronischen Toxizitätstests zur Verfügung stehen. Diese umfangreiche Daten-

grundlage ist zum heutigen Zeitpunkt für Nickel in Sedimenten nicht vorhanden. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass ein Bedarf an standardisierten Toxizitätstests besteht und hier die Erfahrungen des BMBF-Verbundprojektes SEKT (Sedimentkontakttest) unbedingt auf Europäischer Ebene sichtbar gemacht werden müssen.

Trotz der geringen Testzahl (vier) wurde eine SSD-Kurve abgeleitet. Im Idealfall sind die NOEC-Daten log-normalverteilt, sodass sich bei kumulativer Auftragung eine S-förmige Kurve ergibt. Der HC5-Wert gibt nun die Metallkonzentration an, bei der eine Gefährdung von 5% der Arten zugelassen bzw. der Schutz von 95% der Arten erreicht ist. Anhand des Vertrauensbereichs wird der HC5-95%-Wert ermittelt. Er gibt die gleiche Aussage, aber mit einer 95%igen Wahrscheinlichkeit. Konkret ist daher der HC5-95%-Wert immer niedriger als der HC5-Wert. Je enger der Vertrauensbereich ist, desto näher liegen beide Werte beieinander. Vermutlich aufgrund der geringen Datenlage wurde für Nickel in Sedimenten nur der HC5 abgeleitet. Je nach Normalisierung war dieser unterschiedlich. Angaben zur Schwankungsbreite und damit zu Variabilität der Ergebnisse hätten für die Diskussion der Sicherheitsfaktoren beigetragen. So erscheinen die Sicherheitsfaktoren willkürlich gesetzt zu sein. Zumal die von der ECHA vorgesehene Beurteilung der Exposition über Nahrung gar nicht berücksichtigt wurde.

Ein wichtiger Diskussionspunkt in der TC i) Group war die Auseinandersetzung über einen Sicherheitsfaktor. Die Industrievertreter, einige Wissenschaftler und der Vorsitzende argumentierten, dass ein niedriger Faktor (z.B. 1) gerechtfertigt sei, da die Toxizität umfassend in Laborexperimenten getestet wurde und die Verfügbarkeit von zahlreichen Feldstudien die Schlussfolgerungen aus den Laborexperimenten bestätigen. Der Schritt vom Labor zum Freiland ist konsequent und dient in der Tat einem besseren Schutz ökologischer Systeme. Im Gegensatz zu den SSDs werden in den Freilandexperimenten Lebensgemeinschaften inklusive der Wechselbeziehungen zwischen den Populationen getestet und der Verbleib der Metalldotierungen analysiert. Dieser Ansatz entspricht dem „Higher-Tier-Test“, wie er zur Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln genutzt wird. Die Ausweitung dieser Testsysteme auf REACH-Bewertungen ist überraschend, da diese Versuche teuer sind. Dennoch erschien derzeit ein Report über die Nickelbewertung in aquatischen Systemen, durchgeführt in Mesokosmen (Fraunhofer, 2010). Auch hier ist die Absicht einer besseren Risikobewertung verbunden mit der Möglichkeit einen Sicherheitsfaktor zu reduzieren.

Einer Reduktion des Sicherheitsfaktors stehen folgende Unsicherheiten entgegen:

- 1) die Möglichkeit, dass der Expositionsweg Nahrung ein Grund für eine chronische Seditimenttoxizität sein kann,
- 2) dass die Diversität der getesteten Sedimentorganismen in keinem Verhältnis zur realen Artenvielfalt wichtiger benthischer Spezies steht, und
- 3) dass die Abnahme der biologischen Verfügbarkeit von Nickel in Freilandexperimenten durch abiotische oder biotische Faktoren wieder umkehrbar ist.

3.1 Ausblick

Die TC i) Group hatte sich am 30. und 31. August 2010 in Durham im NiPERA Büro getroffen und die Daten besprochen. Am Ende des Treffens wurde die Gruppe aufgelöst, da sie ihre Aufgabe erfüllt hat. Dennoch werden die Teilnehmer sich im Januar 2011 in Kopenhagen bei der zuständigen EU-Behörde zusammensetzen, um die Auswirkungen aus der Risikobewertung von Nickel für eine allgemeine Metallbewertung zu diskutieren. Ein Konzept leitet sich aber schon heute deutlich aus den Experimenten ab (Abb. 39).

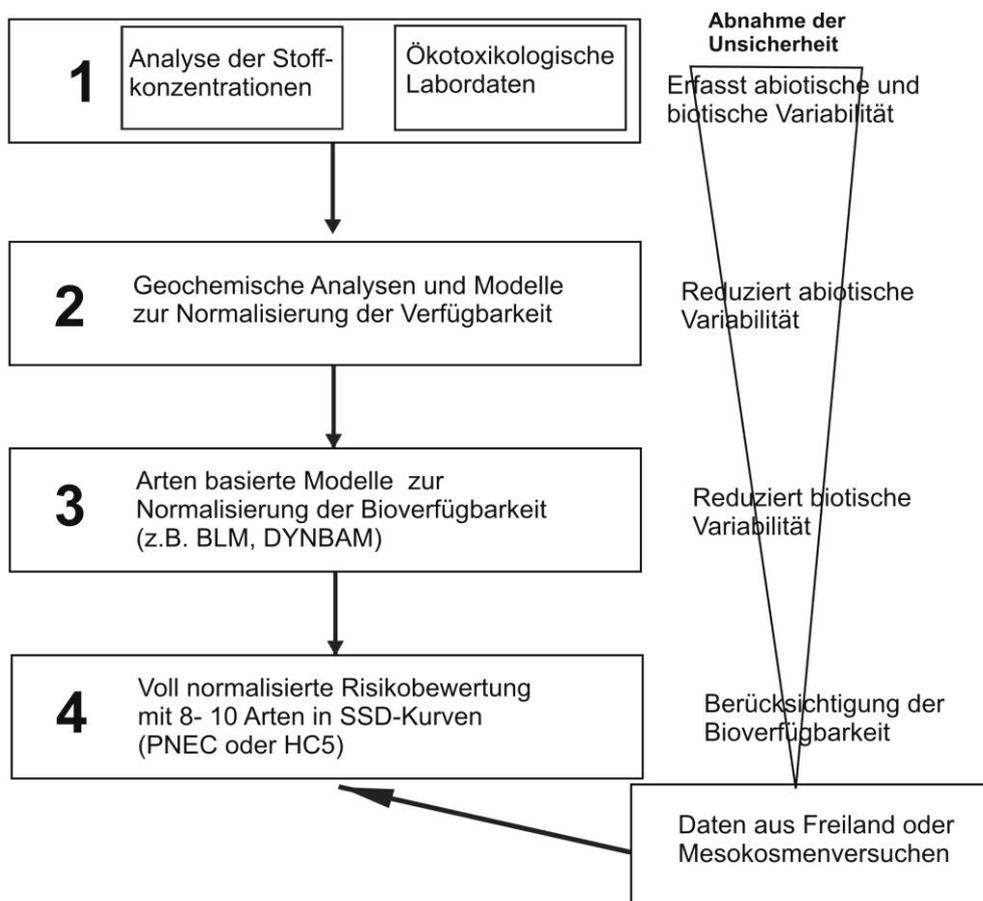


Abb. 3: Untersuchungskonzept für die Metallbewertung unter REACH

Die vier Stufen der Risikobewertung sind für die Nickelbewertung durchgeführt worden, wobei die Stufe 3 nur für die Wasserphase erstellt wurde. Ein allgemeingültiges Modell für die Normalisierung der Bioverfügbarkeit ist für Sedimente noch nicht verfügbar. Unter Umständen ist diese Entwicklung nicht zwingend notwendig, wenn ausreichend ökotoxikologische Daten aus Labor- und Freilanduntersuchungen generiert werden. Insgesamt erhalten ökotoxikologische Testsysteme eine wesentlich einflussreichere Position im Bewertungsschema und werden bereits in Stufe 1 notwendig. Toxizitätsdaten werden so zu einem Leitparameter, wie sie bereits für die Qualitätsbewertung von Sedimenten empfohlen wur-

den (Ahlf et al., 2002). Ergänzend werden Freilanduntersuchungen gefordert werden, um die effektbasierten Qualitätswerte durch Freilandstudien zu validieren. Die Zielrichtung ist eine realitätsnähere Risikobewertung und als Folge eine Reduktion der Sicherheitsfaktoren. Hierzu passt die Initiative der Nickelindustrie, die einen Report des Fraunhofer Instituts vorgelegt hat. Der Report beschreibt Ergebnisse einer Mesokosmenstudie, in der Nickelwirkungen auf eine aquatische Lebensgemeinschaft studiert wurden (Fraunhofer, 2010).

Abschließend soll nochmals auf fehlende Instrumente bei der Risikobewertung von Metallen unter REACH hingewiesen werden, es sind dies:

- Keine ausreichende Zahl von standardisierten Toxizitätstests in der Risikobewertung für die Kompartimente Wasser und Sediment (zumindest nicht in der Anwendung).
- Fehlende Harmonisierung auf Europäischer Ebene für die Methoden zur chemischen und biologischen Analyse.
- Eine Normalisierung der Metallverfügbarkeit in Sedimenten nur über das AVS-Modell ist nicht ausreichend, hier besteht Entwicklungsbedarf.
- Ein allgemeingültiges Modell zur Modellierung der biologischen Verfügbarkeit in Sedimenten ist nicht erhältlich.

4. Literatur

Ahlf W, Hollert H, Neumann-Hensel H, Ricking M (2002) A Guidance for the Assessment and Evaluation of Sediment Quality: A German Approach Based on Ecotoxicological and Chemical Measurements. JSS 2:1-52 (2002).

Ahlf W, & Heise S (2009) Incorporation of Metal Bioavailability into Regulatory Frameworks (Berücksichtigung aktueller Konzepte zur Bioverfügbarkeit in der Umweltrisikobewertung von Metallen) Texte Nr. 04/2009 UBA, FB Nr 001249, Förderkennzeichen 360 12 018 Umweltbundesamt

Doig LE & Liber K (2006) Nickel partitioning in formulated and natural freshwater sediments. Chemosphere 62, 968–979

European Chemicals Agency (ECHA) (2008) Guidance for the implementation of REACH – guidance on information requirements and chemical safety assessment chapter R.10: characterisation of dose [concentration]-response for environment. May 2008 ([http:// reach.jrc.it/guidance_en.htm](http://reach.jrc.it/guidance_en.htm))

Fraunhofer-Report (2010) Community level study with nickel in aquatic microcosms. S. 95

MERAG (2007) Incorporation of Bioavailability for water, Soils and Sediments. Metals Risk Assessment Guidance (MERAG) Fact Sheet 05. ICMM, London, 23 pp. Published online

Reports für die Technical Conclusion i) Group

- An Executive Summary drafted by the Chairman of the Technical Conclusion i) Group (C. Janssen, U. Ghent, Belgium)
- Development of a PNEC sediment of nickel for the freshwater environment (M. Vangheluwe, ARCHE, Belgium)
- Appendix I: Study Report Summaries of the U.S. Geological Survey (USGS) Laboratory Testing (USGS, Columbia, MO, USA)
- Appendix II: Final Report of the Field Validation Study of Nickel Contaminated Sediments (University of Michigan, USA)
- Appendix III: Final Report for Determining Nickel Speciation in Contaminated Sediments Using a Direct Method: X-Ray Absorption Spectroscopy (Northwestern University, USA)
- Appendix IV: Geochemical characterization of pore water and sediment in Lake Petit-Pas, Québec (CANMET MMSL and University of Quebec, Canada).