

Besonderheiten der Umweltrisikobewertung von Metallen

REACH in der Praxis: Fachworkshop 4
Berlin, 25. September 2012

Dr. Kevin Klipsch & Dr. Astrid Voigt
EBRC Consulting GmbH
kk@ebrc.de / a.voigt@ebrc.de

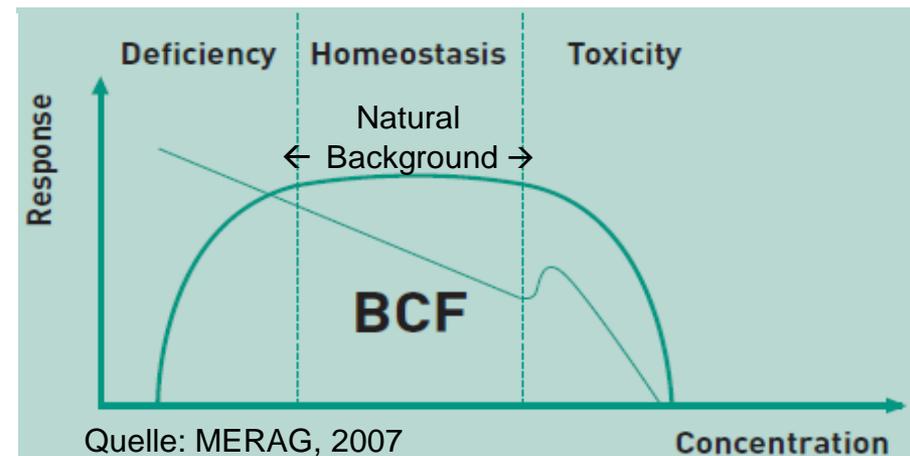
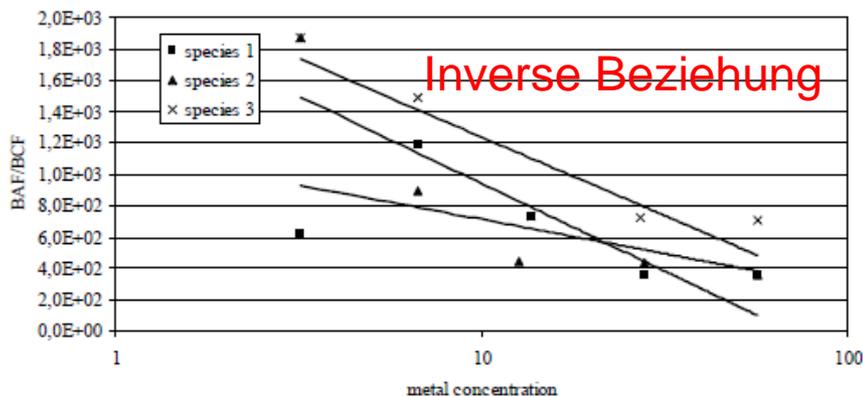
Metalle sind anders: Besonderheiten

- natürliche Vorkommen in der Umwelt
- Spezierung / Redoxverhalten / Bioverfügbarkeit
- teils unterschiedliche biologische Verfügbarkeit von natürlichen Gehalten und anthropogenen Zugaben
- übliche Konzepte/Modelle für Umweltverhalten (Transport, Verteilung, Abbau) nicht anwendbar
- (Schwer-)Löslichkeit in Umweltmedien



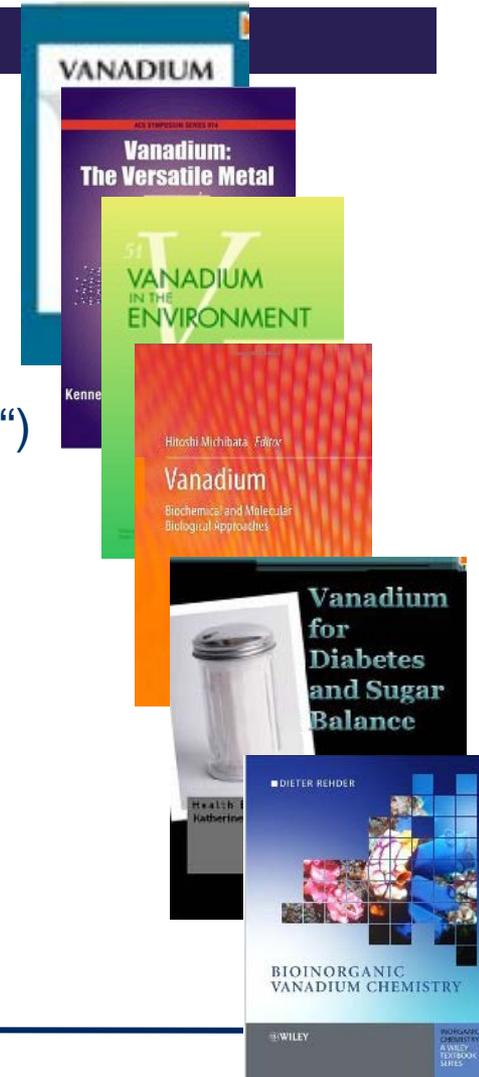
Metalle sind anders: Besonderheiten (fortges.)

- Essentialität (homeostatische Regulierung)
- Toleranz: Akklimation & Adaption
- Biokonzentration / Bioakkumulierung / Biomagnifikation
 - $\log K_{ow}$: nicht relevant
 - Experimentelle BCFs \rightarrow Interpretation ist komplex



Metalle sind datenreiche Substanzen

- z.B. Literatursuche „Vanadium“ in STN Datenbanken:
> 200,000 Referenzen
- Datenreichtum ist nicht nur von Vorteil („Segen & Fluch“)
- Fülle an nicht verlässlichen Daten
 - Daten von Nicht-Standard-Tests
 - „bad science“



Prüfanforderungen unter REACH

- Abweichungen von Standarddatenanforderungen nach REACH Anhang VII-X, Spalte 2 betreffen oft Metalle/anorganische Verbindungen
 - auf bestimmte Prüfungen kann für anorganische Stoffe verzichtet werden, z.B.:
 - Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser
 - Flammpunkt
 - Leichte biologische Abbaubarkeit
 - für schwerlösliche Verbindungen (viele Metalle, Oxide, Sulfide...) gelten ebenfalls Sonderbedingungen
 - ggf. Verzicht auf Tests zur Kurzzeittoxizität an Wirbellosen & Fischen
 - stattdessen evtl. Durchführung langfristiger Studien
 - ggf. Verzicht auf Tests an Wasserpflanzen & Belebtschlamm
 - Studien zur Hydrolyse nicht erforderlich
 - *read-across* zwischen verschiedenen Verbindungen eines Metalls oft angebracht, da die (öko)toxikologisch relevante Spezies das (gelöste) Metallion ist
-

Ökotoxikologische Studien

- für die Interpretation und Durchführung von Studien treffen besondere Aspekte häufig auf Metallverbindungen zu
 - allgemeine Besonderheiten:
 - Berücksichtigung natürlicher Hintergrundkonzentrationen im Testmedium
 - besonders wichtig bei Böden, Sediment, Klärschlamm, aber auch in künstlichen Medien (OECD Algenmedium enthält z.B. Co,Cu,Fe,Mn,Zn)
 - Gewährleistung konstanter Konzentration des gelösten Metalls über den Testzeitraum (Bildung schwerlöslicher Fällungsprodukte?)
 - Analytik während des Tests nötig (gelöste Konzentration bevorzugt gegenüber der „nominalen“)
 - Besonderheit für schwerlösliche Verbindungen:
 - Tests mit der WAF (*water-accommodated fraction*)
-

Exkurs: Umwelteinstufung nach GHS/CLP



- CLP Verordnung (seit 2009) nicht statisch (bereits 3. ATP im März 2012)
- **wesentliche Änderungen bzgl. Umwelteinstufung in der 2. ATP (2011, umzusetzen am 1.12.2012)**

Alt: origin. CLP

- chronische Umwelteinstufung beruht auf akuten Daten & Informationen zur Bioakkumulation & Bioabbau
- nur akuter M-Faktor

Neu: CLP nach 2. ATP

- chronische Umwelteinstufung beruht auf chronischen Daten
- chronische Umwelteinstufung berücksichtigt Abbau
- akuter & chronischer M-Faktor

Exkurs: Umwelteinstufung nach GHS/CLP

Faktor 10

Classify as	Surrogate approach	Chronic data available (Chronic ERV mg/l)	
		Rapidly degradable	Non-Rapidly Degradable
Chronic 1	< 1	< 0,01	> 0,01 but < 0,1
Chronic 2	> 1 but < 10	> 0,01 but < 0,1	> 0,1 but < 1
Chronic 3	> 10 but < 100	> 0,1 but < 1	

Faktor 10

Metallspezifische Aspekte der Umwelteinstufung

- viele Metalle sind *data rich*, d.h. oft sind langfristige ökotoxikologische Studien vorhanden, die verwendet werden sollten
- viele Metallverbindungen sind schwerlöslich
 - zur Einstufung werden jedoch ökotoxikolog. Daten der gelösten Spezies (aus z.B. Studien mit löslichen Metallsalzen) verwendet
 - „Löslichkeit“ eines Metalls nicht substanzintrinsisch, sondern abhängig von Partikelgröße / rel. Oberfläche & *loading* → keine Sättigungslöslichkeit im eigentlichen Sinn, sondern langsame Reaktion an der Oberfläche
 - standardisiertes Verfahren zur „Löslichkeit“ schwerlöslicher Stoffe, sog. *Transformation/Dissolution Protocol*, mit definierten Testzeiten & *loadings*
- Metalle sind *per se* nicht in der Umwelt abbaubar
 - aber: ggf. Austrag aus der Wasserphase („removal from the water column“ berücksichtigt im UWM – Unit World Model)

Modelle zur Umwelteinstufung von Metallen

- UWM Unit World Model www.unitworldmodel.net
 - sog. *Tier 1 Hazard Ranking Model for Metals in Lakes*
 - Modellierung der Effekte von Spezierung & biolog. Interaktionen auf langfristige Wirkung & Verbleib von Metallen in der Umwelt

- Metals Classification Tool (MeClas)
 - Hilft bei der Einstufung von komplexen Metallverbindungen wie Erzen, Konzentraten, Zwischenprodukten, Legierungen
 - Internetbasiert <http://www.meclas.eu>
 - Berücksichtigt aktuelle Einstufungsregeln zu Toxikologie & Ökotoxikologie
 - Mehrstufiger Prozess:
 1. Gesamtmetallgehalt (als löslich angenommen, „worst case“)
 2. Berücksichtigung der Spezies/Mineralogie
 3. Transformation/Dissolution Daten



SpERCs

Spezifische Umweltemissionsfaktoren für EU-Metallindustrie

- realistische Emissionsfaktoren für typische Prozesse in Metallindustrie, wie z.B.
 - manufacture & recycling of massive metals & metal powder, manufacture of metal, compounds, formulation in alloys, metallic coating, use in batteries
- basieren auf gemessenen Daten (>1300) der EU-Metallindustrie

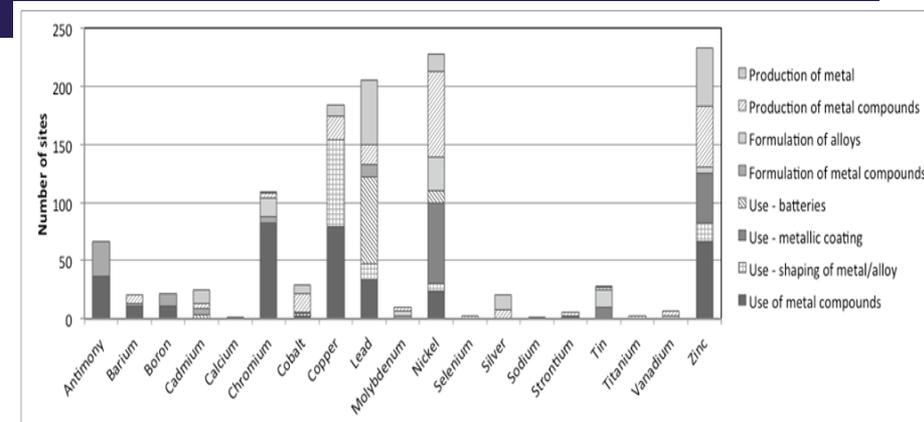


Figure 2: Number of site-specific records with release factors to air or wastewater per metal (compound) and life-cycle step

Emissionsfaktor	ERC 1 “manufacture of chemicals”	SpERC “manufacture of metals”
release to water	6 %	0.03 % *
release to air	5 %	0.03 %
* abhängig vom metallspez. K_d		

- berücksichtigen typische RMMs, z.B.: Luftfilter, Industriekläranlagen & metallspezifische Verteilungskoeffizienten (K_d *solid-water*)
- jeweiligen Annahmen, Datenbasis & Emissionsfaktoren in sog. *fact sheets* zusammengefasst
- <http://www.arche-consulting.be/Metal-CSA-toolbox/sperc-tool-for-metals>

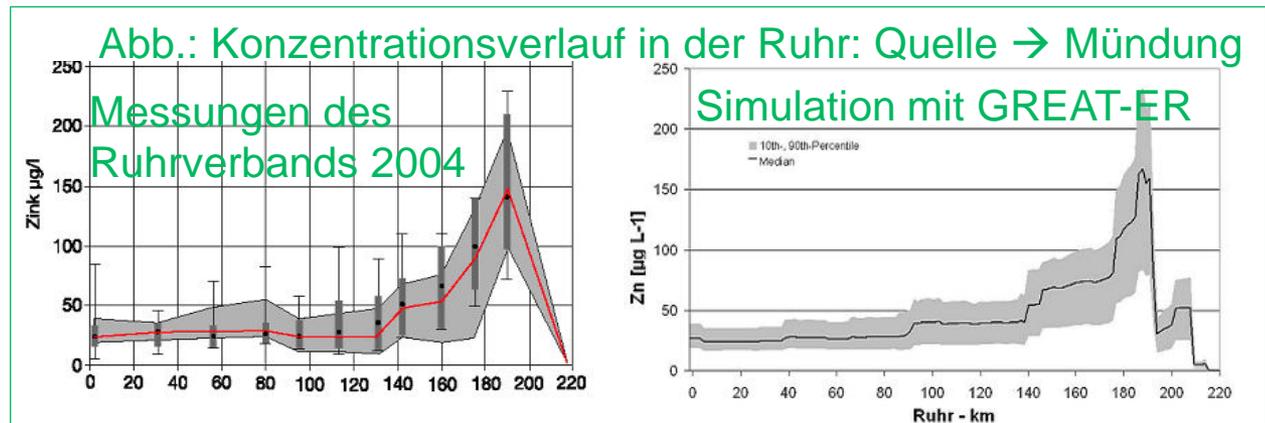
Metal EUSES Calculator / DU Scaling Tool

- Basis: EXCEL Version von EUSES, angepasst für die Metallindustrie (im Auftrag von Eurometaux)
- metallspezifische Daten & Default-Modellparameter sind hinterlegt, z.B.:
 - regionale Hintergrundkonzentrationen
 - PNECs
 - Verteilungskoeffizienten (Boden, Sediment, Schwebstoffe)
 - Emissionsfaktoren & RMMs der Metall-SPERCs
 - Verdünnungsfaktoren
- Anwendung des Tools:
 - einfache Risikocharakterisierung
 - DUs: Abgleich der eigenen Situation mit den Vorgaben des Expositionszenarios des Lieferanten

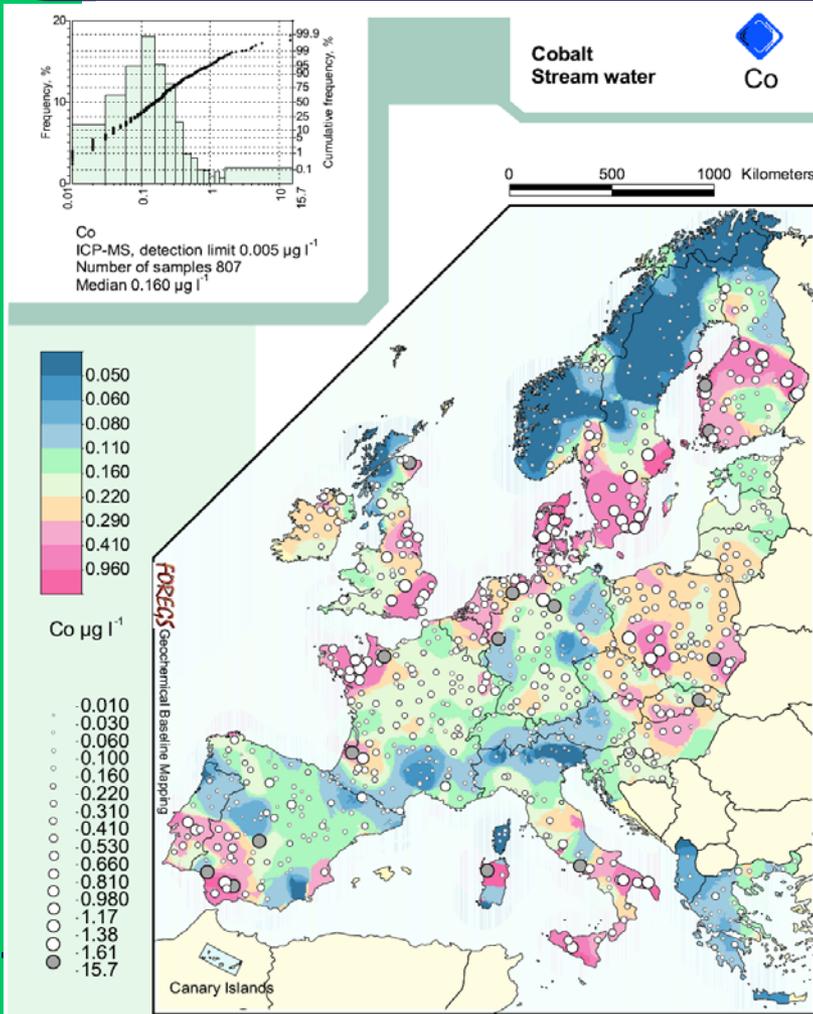
Parameter	User input	Unit	Defaults	Unit	Values used	Unit								
ES scaling Tool for metal and metal compounds														
Legend														
This is a test version. Pls send comments to frederik.verdonck@arche-consulting.be														
<table border="1"> <tr> <td>Default</td> <td>locked cell, to be used in routine operation</td> </tr> <tr> <td>Warning</td> <td>locked cell, displays model output</td> </tr> <tr> <td></td> <td>default values</td> </tr> <tr> <td></td> <td>warning message</td> </tr> </table>							Default	locked cell, to be used in routine operation	Warning	locked cell, displays model output		default values		warning message
Default	locked cell, to be used in routine operation													
Warning	locked cell, displays model output													
	default values													
	warning message													
Substance Identification														
Product characteristics	Metal of concern													
	Copper													
Operational Conditions														
SPERC if release factors or local emissions are not known														
Amounts used, frequency and duration of use	Production of metal compounds (linked to SPERC fact sheet version 1.1)													
Amounts used at local site (expressed as free metal ion)	500	tonnes/year			500	tonnes/year								
Number of release days per year from a single site	24	d.yr-1	240	d.yr-1	24	d.yr-1								
Environmental factors not influenced by risk management														
Discharge to marine or freshwater?	freshwater													
Discharge rate effluent	1000	m³/d	2000	m³/d	1000	m³/d								
Flow rate of the river**	1000000	m³/d	18000	m³/d	100000	m³/d								
Dilution factor					101									
Suspended solids concentration in local water		mg/L	15	mg/L	15	mg/L								
Regional concentration (PEC _{regional})														
Risk Management Measures (RMMs)														
Technical conditions and measures at process level to prevent release														
Open and closed systems, wet and dry processes.														
RMM related to air emissions														
Electrostatic precipitation, fabric or bag filters, ceramic filters, wet scrubbers or dry or semi-dry scrubbers should be present in >90% of the sites with an efficiency of 90-99.98%														
RMM related to water discharges														
Chemical precipitation, sedimentation, filtration or electrolysis should be present in >90% of the sites with an efficiency of ca. 98%														
Conditions and measures related to municipal sewage treatment plant														
Presence of off-site municipal treatment plant?	no		yes		no									
Removal rate municipal STP (to sludge)			Not relevant		Not relevant									
Use of municipal sludge on agricultural soil?			no		no									
Local Exposure Emission and Concentration														
Local exposure emissions														
Release factor to air (after on-site risk management measures)		g.g-1	0.0003	g.g-1	0.0003	g.g-1								
Release factor to wastewater during episode after on-site STP if present		g.g-1	0.0002	g.g-1	0.0002	g.g-1								
Local emission to air during episode after on-site treatment if present**		kg/year	150	kg/year	150	kg/year								
Local emission to wastewater during episode after on-site treatment if present		kg/year	100	kg/year	100	kg/year								
Local exposure concentration (PEC_{local})														
Local Environmental Risk (RCR_{local}) (based on TOTAL risk approach)														
Aquatic (freshwater)	Risks NOT adequately under control (RCR=4.01011558494918)													
Sediment (freshwater)	Risks NOT adequately under control (RCR=10.8431082940015)													
Terrestrial	Risks adequately under control (RCR=0.277841646769198)													
Sewage treatment Plant	Not relevant													

Georeferenzierte Modellierung von Metallen im Einzugsgebiet von Flüssen & Analyse der Emissionspfade

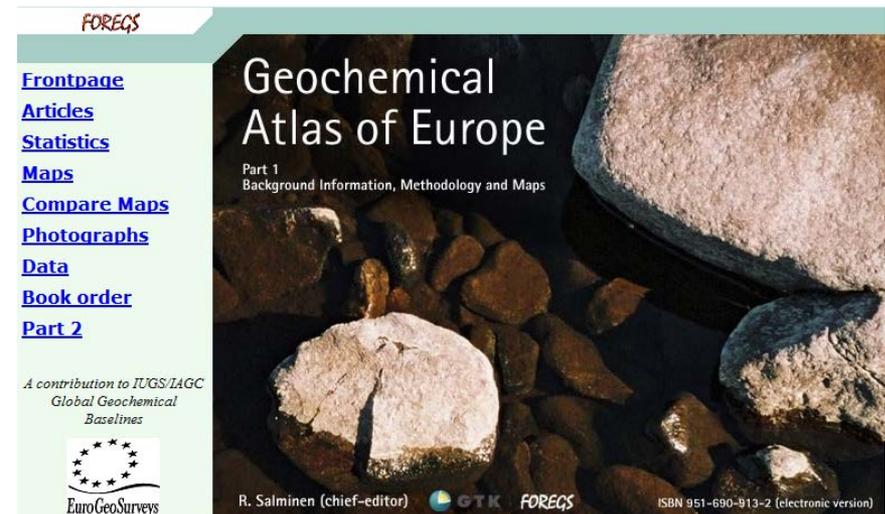
- Simulation des Konzentrationsverlauf basierend auf Emissionsfrachten, Durchflussmengen & unter Berücksichtigung der Sedimentation
- Metalle gelangen über punktuelle oder diffuse Einleitungen ins Gewässer & werden flussabwärts transportiert
- Berechnung von lokalen & regionalen PEC_{Wasser} basierend auf GIS
- z.B. Analyse & Quantifizierung aller Zink ein- & austragenden Prozesse für die Ruhr
 - zinkhaltige Böden & ehemalige Erzgruben im Rheinischen Schiefergebirge
 - anthropogene Einflüsse
 - Auswaschung aus verzinkten Dachflächen & Rohren
 - Abrieb von zinkhaltigen Partikeln von Reifen, Bremsen & Fahrbahnbelägen
 - Landwirtschaft
 - Industrie



Metalle sind natürlicherweise in Umweltmedien vorhanden



- Hintergrundkonzentrationen für Gewässer, Sediment & Boden
- Probendichte: 1/4700km²
- Abgeschiedene Einzugsgebiete, bevorzugt Wälder & ungenutzte Flächen



→ FOREGS Datenbank:

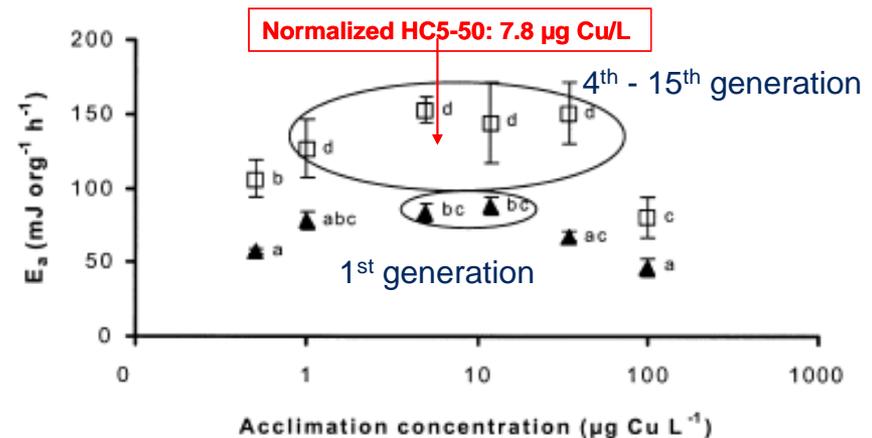
<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>

Essentielle Metalle haben optimale Konzentrationsbereiche

EU VRAR “Kupfer (2008)”: HC5 der Species-Sensitivity Distribution

- HC5 berücksichtigt Toxizität & Essentialität
- HC5 schützt natürliche Ökosysteme & sensible Habitate
- Hintergrundkonzentration in EU Gewässern: 0.45-7.0 µg/l Cu
- Information zu Essentialität & Homeostasis empfiehlt gegen einen unnötigen SF

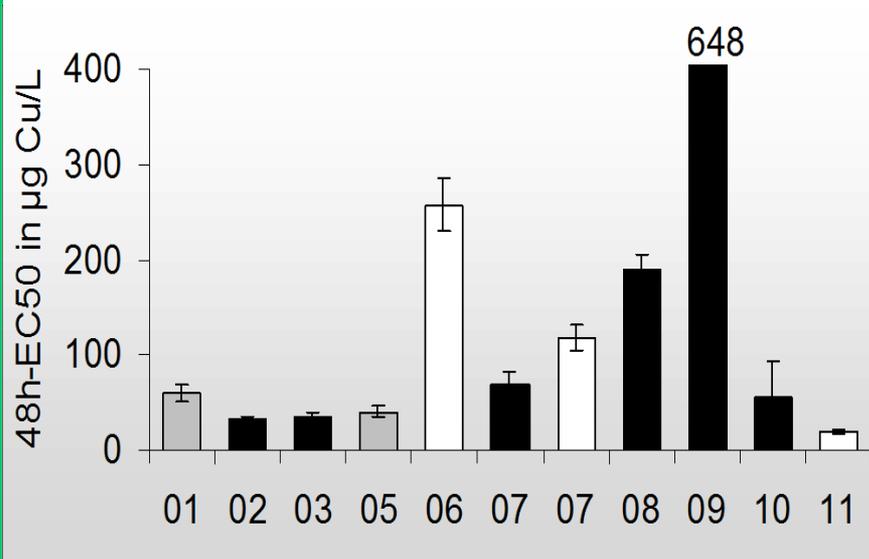
→ HC5 = PNEC



Energiereserven von *D. magna*, akklimatisiert an verschiedene Cu Konzentrationen (Bossuyt et al., 2004)

Bioverfügbarkeit ist von Bedeutung in EU

Akute Kupfertoizität zu *Daphnia m.* in 11 EU-Oberflächengewässern



→ Differenz: Faktor 30

Chronische Nickeltoxizität (NOEC/EC10 in mg/kg) in 16 EU-Böden

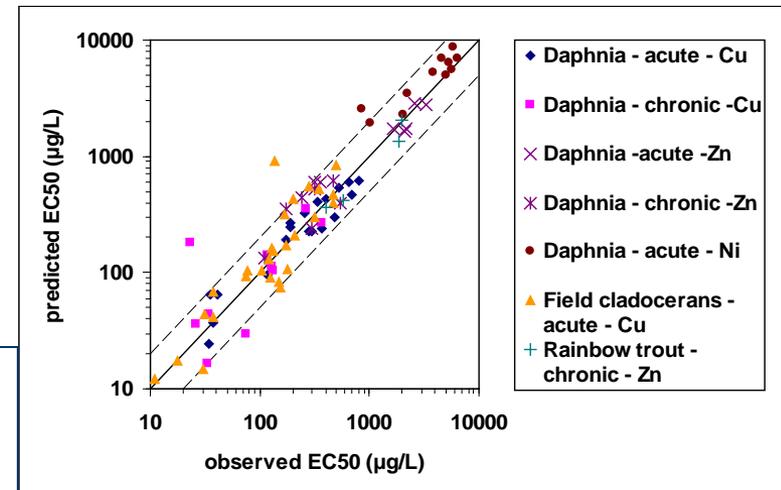
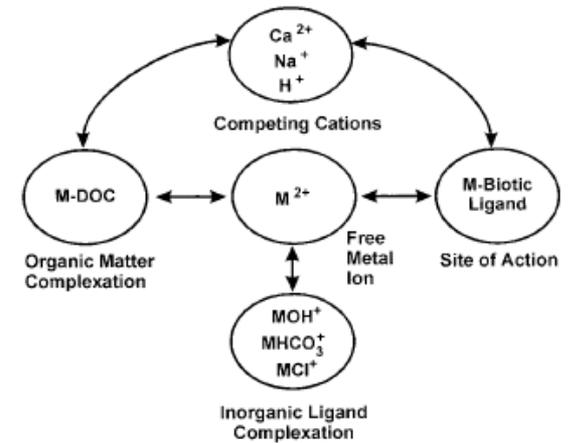
Soil	pH (CaCl ₂)	Nitrific.	Glucose	Maize	Barley	Tomato	<i>Eisenia</i>	<i>Folsomia</i>
Houthalen	3.6			87	24	24	55	32
Zegveld	4.1	196			226	226	966	619
Montpellier	4.1	38	59		71	27	78	113
Rhydtalog	4.2	68		603	91	48	179	510
Jynde vad	4.5				26	14	31	87
Kövlinge II	5.1	39	37		109	27	282	22
Aluminusa	5.6	62	191		185	47	309	103
Borris	5.6	89	16	46	110	54	31	183
Woburn	6.1	104	555	297	416	136	303	884
Ter Munck	6.7	97	97	54	103	103	169	298
Souli **	7.0	253	425	169	283	283	378	559
Marknesse	7.6	66	148	84	233	233	299	583
Brécy	7.5	156	457	801	504	504	609	941
Cordoba 2	7.6	196	712	712	396	72	514	875
Cordoba 1	7.6	61	190	68	105	105	195	79
Guadalajara	7.7	33	54	411	192	192	312	542

→ Differenz: Faktor 10-45

Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit in Gewässern

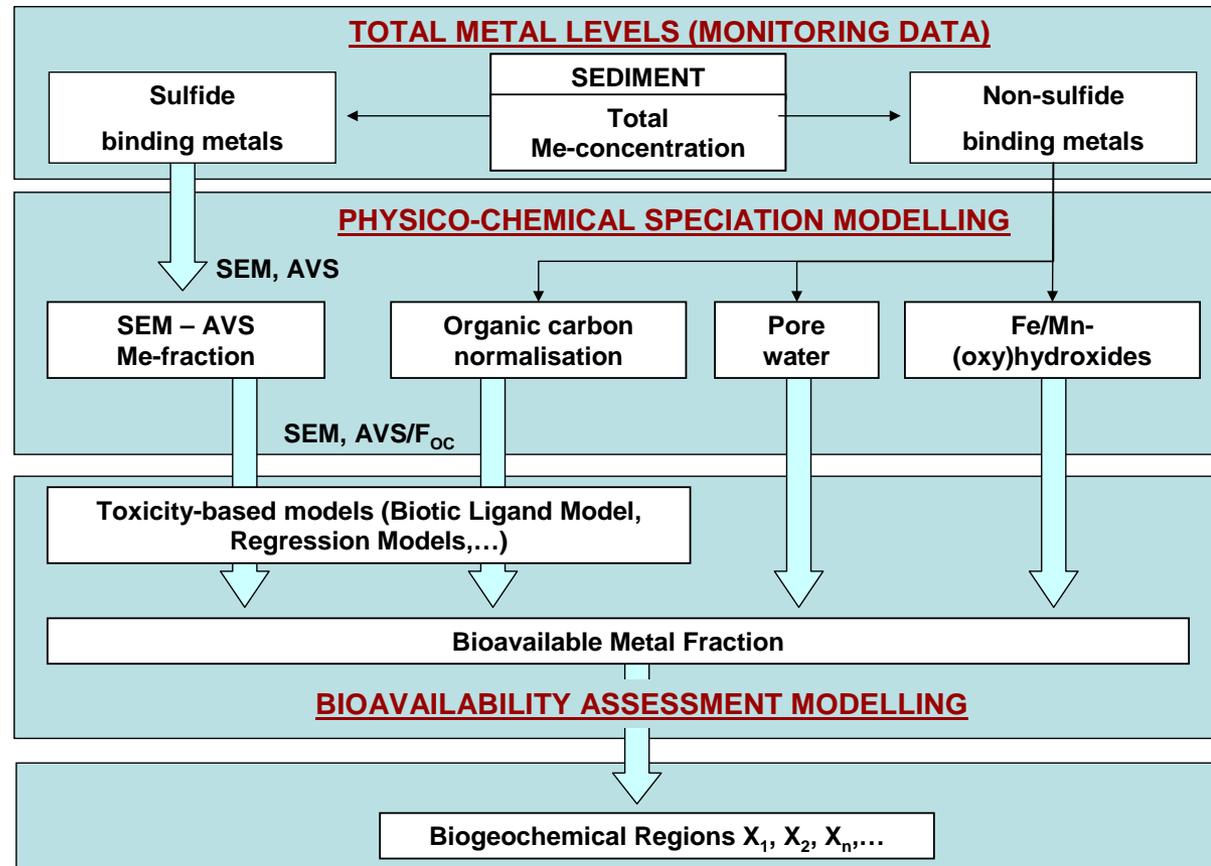
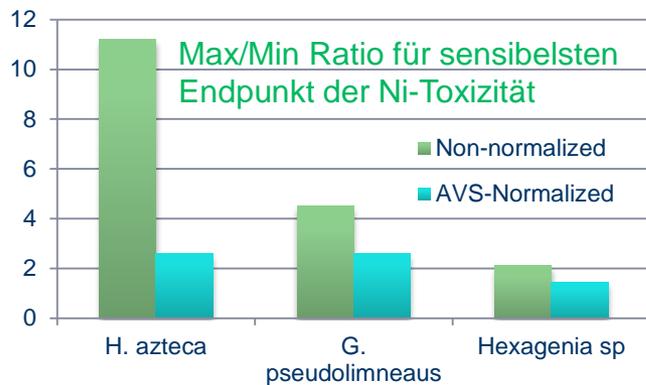


BIOTIC LIGAND MODEL



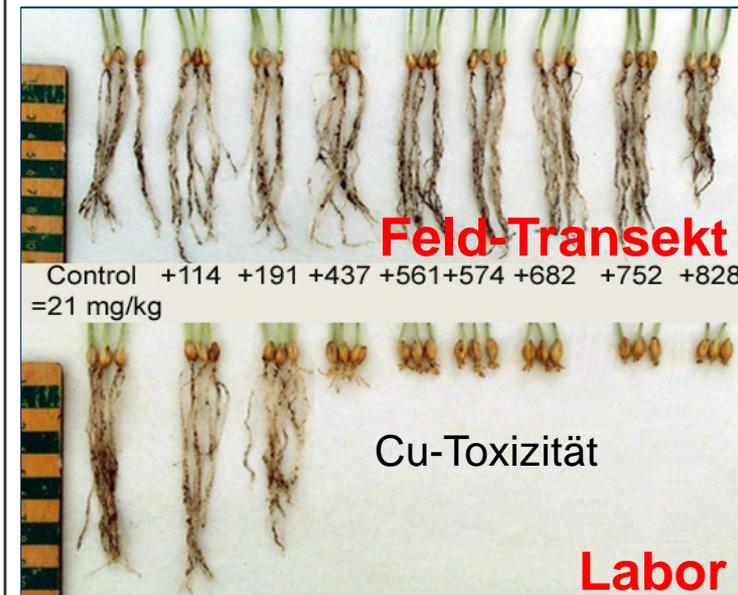
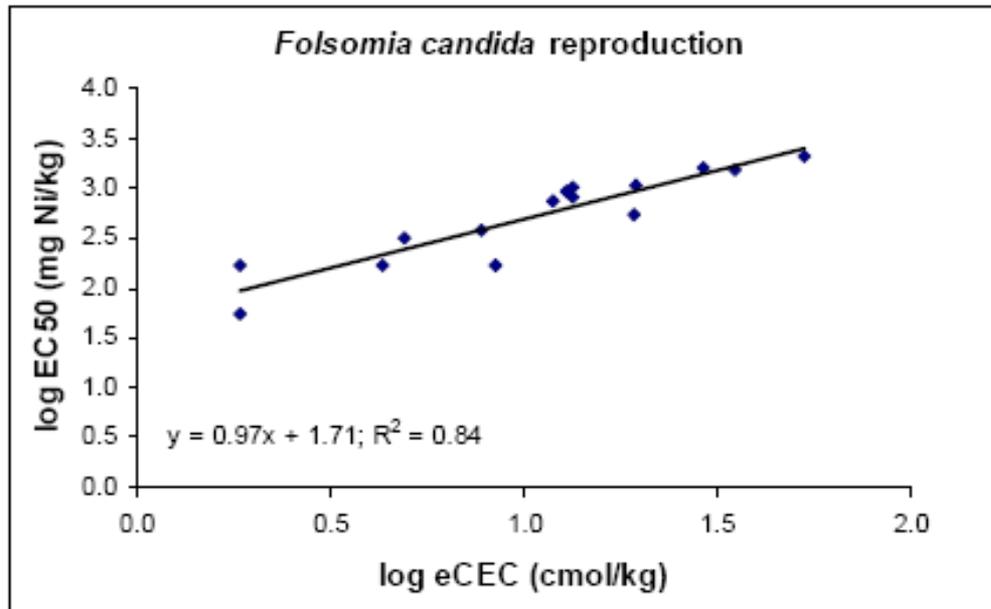
→ Cu, Ni, Zn: Variabilität in Toxizität in >90% der Daten: **Faktor 10-30 reduziert auf 2**

Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit in Sedimenten



Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit in Böden

- Toxizität wird von Bodenparametern beeinflusst, z.B. pH, CEC, OM, Tongehalt
- T-BLMs wurden entwickelt für bestimmte Metalle → komplex
- Normalisierung des/r relevanten Bodenparameter (Regression)
- Zusätzlich! Toxizität ist in Lab-dosierten Böden höher als in Feld-kontaminierten



Bioverfügbarkeitsnormalisierung: Effekt

**Daten für
chronische Toxizität**

Toxizitätsdaten als Gesamt- (gelöstes) Metall

**Bioverfügbarkeits-
modell**

Auswahl der Bioverfügbarkeitsparameter (z.B. pH, OM, AVS) & Normalisierung der Effekt-Konzentrationen

ohne Modell → Auswahl der Tox-Daten für RWC

**PNEC
Berechnung**

Ergebnis: - niedrigster EC10 der normal. Datenbank / SF, oder
- HC5 bei SSD-Methode / SF

Bioverfügbarkeitsnormalisierung: Beispiel: $PNEC_{\text{Boden}}$

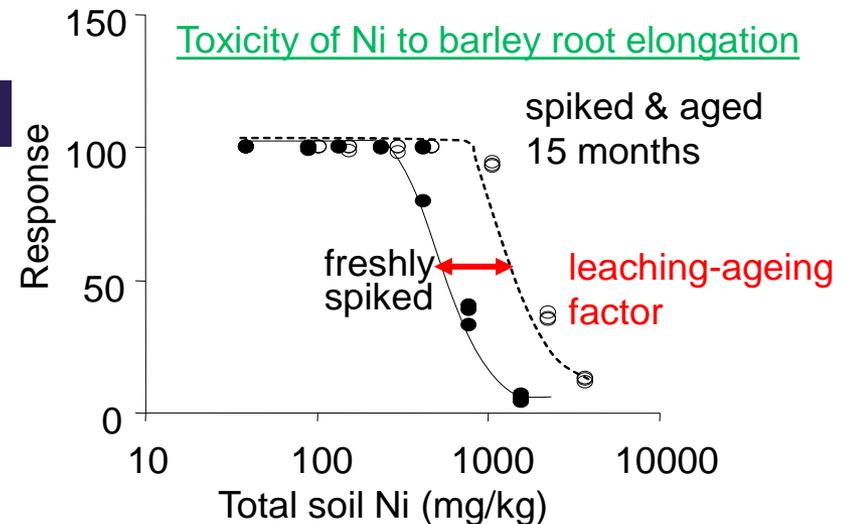
NOEC/EC10_{added}

Korrektur für Auswaschen/Alterung:
NOEC/EC10_{added} * A/A

Addiere Hintergrundkonz. des jeweiligen Kontrollboden:
 $C_b + \text{NOEC/EC10}_{\text{added}} * A/A$

Auswahl des/r jeweiligen Bioverfügbarkeitsparameter &
Normalisierung aller einzelnen NOEC/EC10 Werte /

Konstruiere SSD &
Ableitung des HC5



Bioverfügbarkeitsnormalisierung: Exposition

Expositions- daten

Expositionsdaten als Gesamt- (gelöstes) Metall



Bioverfügbarkeits- Korrektur

Messungen der lokalen/regionalen Bioverfügbarkeitsparameter (z.B. pH, OM, AVS)

ohne lokale Daten → Standard-Worst-Case für EU, (z.B. 10P AVS = 0.77 µg/kg dry wt)

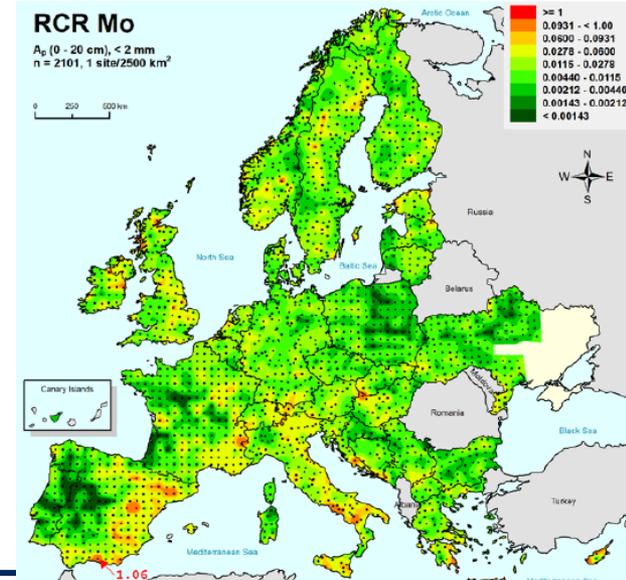
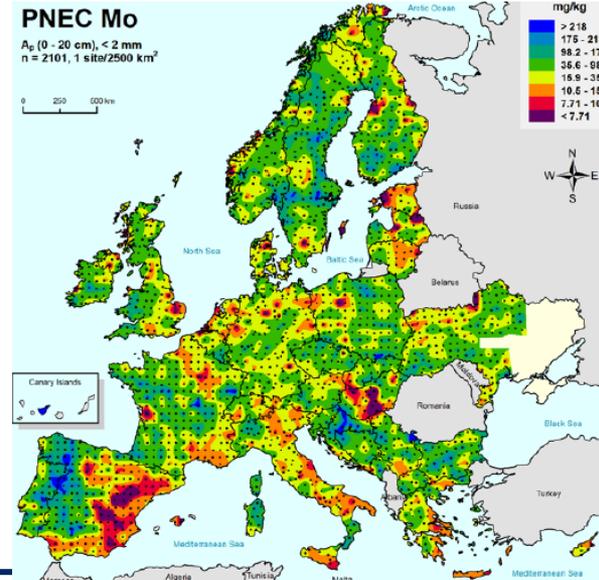
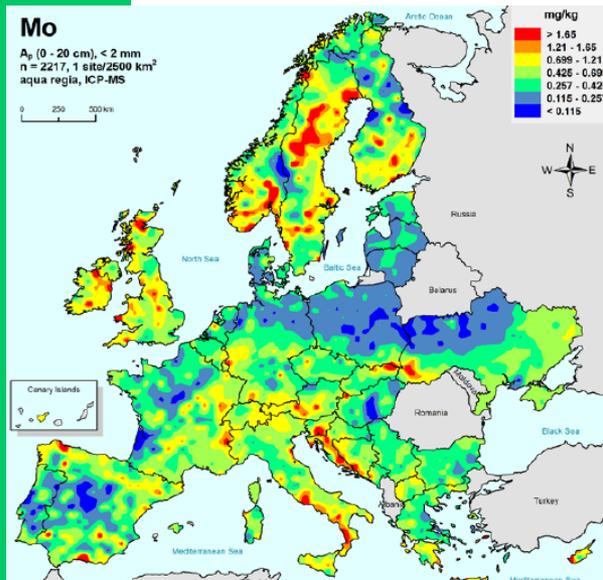
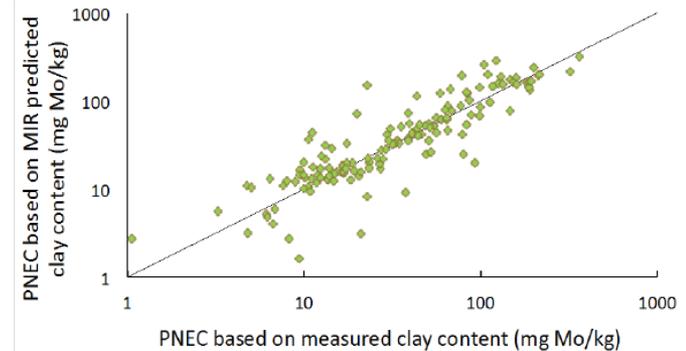


PEC_{bioverfügbar} Berechnung

Ableitung des PEC_{bioverfügbar} & Vergleich mit PNEC_{bioverfügbar}

Regionale Risiko-Charakterisierung: Bioverfügbarkeit von Mo in EU-Böden

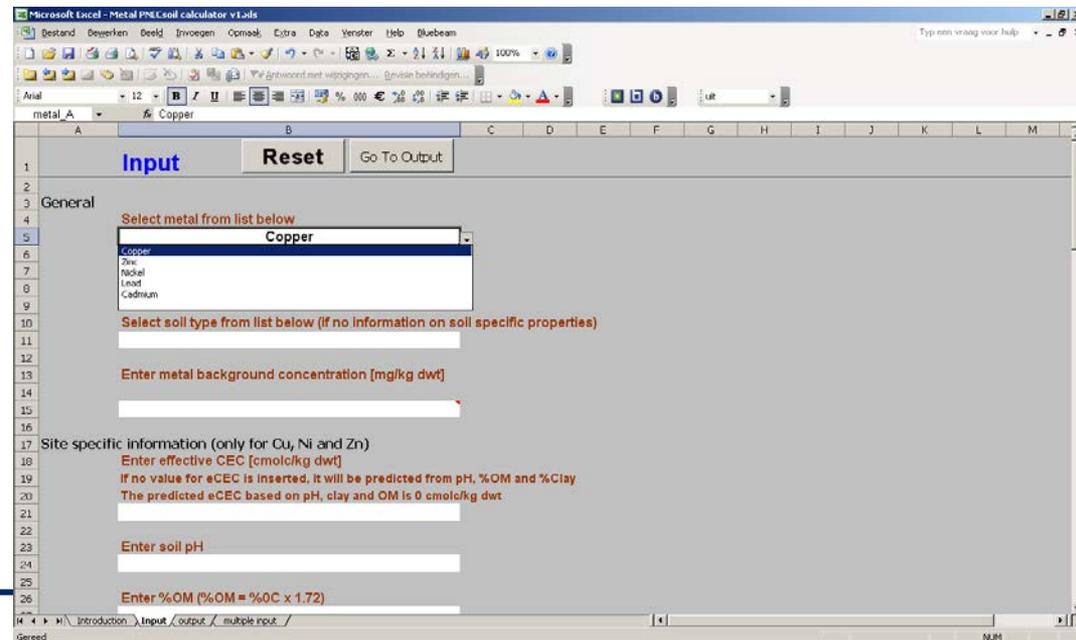
- GEOchemical Mapping of Agricultural & grazing land Soil
- Probendichte: Raster: 50 x 50 km
- Flächennutzung: LW (0-20 cm; N=2211)
Wiese/Weide (0-10cm; N=2118)



PNEC_{Boden}-Berechnung

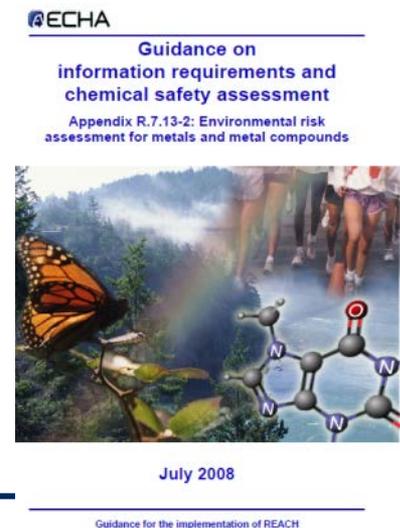
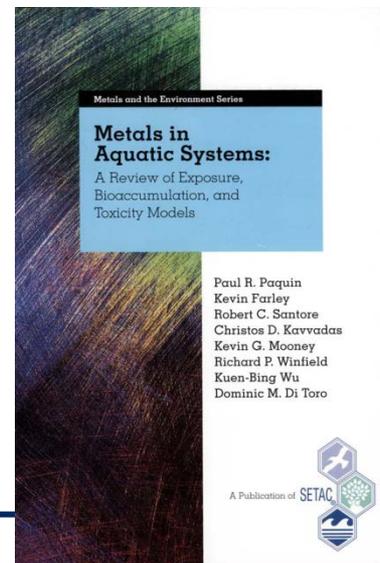
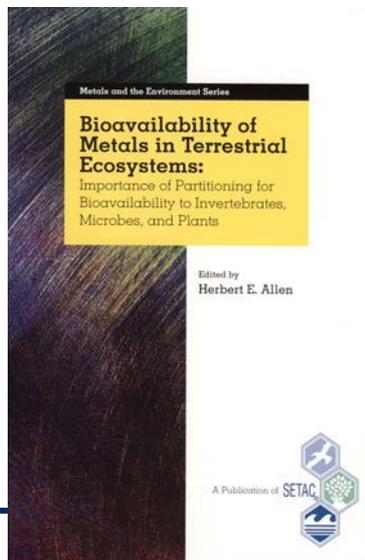
- PNEC_{Boden}-Rechner (MS EXCEL)
- Basierend auf Daten der EU RAR für Cd, Cu, Ni, Pb & Zn
- Entwickelt zusammen mit UK HSE
- Berechnet PNECs als Funktion von Bodenparametern (pH, OM, Tongehalt,...)

• <http://www.arche-consulting.be/>



Zusammenfassung

- Metalle sind anders
- Bestimmte Standardmethoden nicht oder begrenzt anwendbar
- Berücksichtigung der Hintergrundkonzentrationen & Bioverfügbarkeit von Metallen notwendig für realistische Risikobewertung
- Untersuchungskonzepte & Instrumente für Metallbewertung - harmonisiert auf EU-Ebene



Glossar, Abkürzungen und Referenzen



REACH in der Praxis: [Fachworkshop 4 - Berlin](#), 25. September 2012

[Besonderheiten der Umweltrisikobewertung von Metallen](#)

EBRC Consulting GmbH

Dr. Kevin [Klipsch](#) & Dr. Astrid Voigt

kk@ebrc.de; a.voigt@ebrc.de

Begriffe & Abkürzungen

ATP	“Adaptation to technical progress”. Kurzform für Rechtstexte, die bestehende Verordnungen oder Richtlinien an den aktuellen technischen/wissenschaftlichen Fortschritt anpassen.
AVS-SEM	Acid Volatile Sulfides – Simultaneously Extracted Metals: Ratio der Säure-flüchtigen Sulfide & gleichzeitig extrahierten Metalle zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit und Toxizität von Metallen im Sediment. Ansatz beruht auf der Annahme, dass sedimentäre Metalle in der Gegenwart überschüssiger Sulfide eine niedrigere Bioverfügbarkeit aufweisen. Sulfide bilden mit Metallkationen unlösliche Metallsulfide & entziehen sie der wässrigen Phase (Removal from the water column) . AVS/SEM > 1 deutet auf Abwesenheit von Toxizität in anoxischen Sedimenten hin.
BAF/BCF	Bioakkumulation - Anreicherung einer Substanz in einem Organismus durch Aufnahme aus dem umgebenden Medium oder über die Nahrung. Bioakkumulationsfaktor (BAF) - relative Höhe der Stoffkonzentration in einem Organismus gegenüber dem umgebenden Boden, dem umgebenden Wasser oder der aufgenommenen Nahrung. Biokonzentration - Anreicherung einer Substanz in einem aquatischen Organismus durch Aufnahme aus dem umgebenden Wasser. Biokonzentrationsfaktor (BCF) - Biokonzentration gegenüber dem Wasser, i.e. eine dimensionslose Größe, die das Verhältnis der Konzentrationen im Organismus im

Danksagung



Team: Co-Autor der Präsentation



Koordination des wissenschaftlichen Austauschs
mit ECHA im Namen der NE-Metallindustrie

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

EBRC Consulting GmbH

Raffaelstraße 4
D-30177 Hannover, Germany

Phone: +49 (0) 511 - 89 83 89 - 0

info@ebrc.de
<http://www.ebrc.de/>