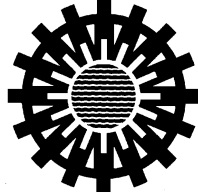


Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)



**Ableitung von
Geringfügigkeitsschwellenwerten
für das Grundwasser**

Anhang 3: Datenblätter

Aktualisierte und überarbeitete Fassung vom

Stand: 15. Juni 2016

Erarbeitet vom Unterausschuss „Aktualisierung der Datenblätter der Geringfügigkeitsschwellenwerte“ des Ständigen Ausschusses „Grundwasser und Wasserversorgung“ der LAWA

PD Dr. Hermann H. Dieter*	Umweltbundesamt
Dr. Dieter Frank	Saarländisches Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz
Regine Gühr	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Dipl.-Biol. Rainer Konietzka*	Umweltbundesamt
Dipl.-Chem. Brigitte Moll (Obfrau)	Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt der Freien und Hansestadt Hamburg
Dipl.-Ing. Dieter Schudoma	Umweltbundesamt
Dr. Rudolf Stockerl	Bayerisches Landesamt für Umwelt
Dr. K. Theo von der Trenck	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
Dipl.-Biol. Beate Zedler	Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (Obfrau des LAWA-Expertenkreises „Stoffe“)
<u>Gast</u>	
Dr. Jan Brodsky	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

* Humantoxikologie

Endredaktion: Dr. Jan Brodsky, Brigitte Moll, Beate Zedler

Inhaltsverzeichnis

Anorganische Parameter

Antimon	5
Arsen	7
Barium	9
Blei	13
Bor	15
Cadmium	18
Chrom	21
Kobalt	23
Kupfer	26
Molybdän	28
Nickel	32
Quecksilber	34
Selen	37
Thallium	39
Vanadium	43
Zink	47
Chlorid	49
Cyanid	51
Fluorid	53
Sulfat	56
PAK, gesamt	59
Anthracen	62
Benzo[a]pyren	65
Dibenz[a,h]anthracen	68
Benzo[b]fluoranthren	70
Benzo[k]fluoranthren	73
Summe Benzo[g,h,i]perylene und Indeno[1,2,3-cd]pyren	76
Fluoranthren	79
Naphthalin und Methylnaphthaline, gesamt	82
LHKW, gesamt	86
Chlorethen (Vinylchlorid)	89
1,2-Dibromethan	91
1,2-Dichlorethan	94
Trichlormethan	97
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	100
Kohlenwasserstoffe	104
Summe Benzol und alkylierte Benzole	106
Benzol	108
Etheroxygenate (insb. MTBE, ETBE und TAME)	110
Phenol	118
Nonylphenol	124
Chlorphenole, gesamt	127
Hexachlorbenzol	129
Chlorbenzole, gesamt	132
Trichlorbenzole, gesamt	135
Pentachlorbenzol	138
Epichlorhydrin	141
PSMBP, gesamt	143
PSMBP, Einzelstoff	146
Cyclodien-Pestizide, gesamt	150
Azinphos-methyl	153
Chlordan	155

Datenblätter Geringfügigkeitsschwellenwerte

Dichlorvos	157
Disulfoton.....	159
Diuron	161
Endosulfan.....	163
Etrimfos	165
Fenitrothion.....	167
Fenthion.....	169
Heptachlor	171
Heptachlorepoxyd	173
Hexazinon.....	175
Malathion	177
Mevinphos	179
Parathion-ethyl.....	181
Parathion-methyl.....	183
Pentachlorphenol	185
Phoxim	187
Triazophos.....	189
Trichlorfon.....	191
Trifluralin	193
Dibutylzinn-Kation	195
Tributylzinn-Kation	199
Triphenylzinn-Kation	202
Nitropenta	204
2-Nitrotoluol	207
3-Nitrotoluol	210
4-Nitrotoluol	213
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	216
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	219
2,4-Dinitrotoluol.....	222
2,6-Dinitrotoluol.....	226
2,4,6-Trinitrotoluol	230
Hexogen	235
2,4,6-Trinitrophenol.....	239
Nitrobenzol	242
1,3,5-Trinitrobenzol.....	245
1,3-Dinitrobenzol.....	248
Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)	251
Tetryl	254
Octogen.....	257

Antimon

Substanzname	Antimon (Sb)
CAS-Nr.	7440-36-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	5
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	5,0
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	113 (EU, 2008)
Basiswert (µg/l)	0,17

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Die WHO hat 1993 aufgrund der seinerzeit verfügbaren Daten einen provisorischen „guideline value“ von 5,0 µg/l empfohlen (WHO, 1993). Dieser Wert wurde dann in die Trinkwasser-richtlinie (RL 98/83/EG) und in die TrinkwV (2001) übernommen.

2004 publizierte die WHO aufgrund einer verbesserten Datenlage dann 20 µg/l als „guideline value“ (WHO, 2004). Dieser Wert basiert auf einer 10 %igen Allokation und einem TDI in Höhe von 6 µg/kg Körpergewicht, der mit einem „Unsicherheitsfaktor“ von 1.000 (100 für die Inter- und Intraspeziesvariation, 10 für die Übertragung subchronisch → chronisch) aus dem NOAEL von 6 mg/kg·d errechnet wurde (verminderte Körpergewichtszunahme und reduzierte Nahrungs- und Wasseraufnahme bei höheren Konzentrationen in einer 90-Tage-Studie mit Kaliumantimonyltartrat [„potassium antimony tartrate“] in Tränkewasser mit Ratten (WHO, 2011). Der „guideline value“ (Leitwert) von 20 µg/l wurde nicht in die Trinkwasserrichtlinie und demzufolge nicht in die TrinkwV (2001) übernommen. Dies steht im Einklang mit dem Vermeidungsgrundsatz der TrinkwV (2001).

Ökotoxikologische Bewertung

Im Rahmen eines Risk Assessments der EU (2008) wurde für Antimon eine PNEC für Oberflächengewässer von 113 µg/l Sb auf der Grundlage der niedrigsten NOEC (1,13 mg/l Sb für den Fisch *Pimephales promelas*) mit einem Ausgleichsfaktor von 10 abgeleitet.

Im Rahmen des gesetzlichen Normungsverfahrens in den Niederlanden wurde für Antimon eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 7,2 µg/l festgelegt (MR Monitoring, 2010).

Literatur

EU (2008): Draft European Union Risk Assessment Report, Diantimony trioxide, CAS No: 1309-64-4, EINECS No: 215-175-0; http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/datreport415.pdf

MR Monitoring (2010): Ministerielle regeling monitoring kaderrichtlijn water vom 14. April 2010 (Niederländischer Staatscourant 2010 Nr. 5615)

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 28. November 2011 (BGBl. I S. 2370)

WHO (1993): Guidelines for drinking-water-quality. Vol. 1: Recommendations; 2nd edition. World Health Organization, CH-Geneva

WHO (2004): Guidelines for drinking-water-quality, Vol. 1 Recommendations, 3rd edition, World Health Organisation, CH-Geneva

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38405-32-1: 2000-05	Graphitrohr-AAS	0,002 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Antimon mittels Atomabsorptionsspektrometrie
DIN 38405-32-2: 2000-05	Hydrid-AAS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Antimon mittels Atomabsorptionsspektrometrie
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,0002 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Arsen

Substanzname	Arsen (As)
CAS-Nr.	7440-38-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	3,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	10,0
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,5 UQN-Rhein (IKSR, 2009)
Basiswert (µg/l)	3,2

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Basiswert, da die Umweltqualitätsnorm Rhein (UQN-Rhein) als der niedrigste toxikologisch begründete Wert unterhalb des Basiswertes liegt.

Humantoxikologische Bewertung

Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) sowie die „Guidelines for Drinking-water Quality“ (WHO, 2011) nennen als Höchstwert für Arsen 10,0 µg/l. In der Begründung der WHO (2011) wird betont, dass beträchtliche Unsicherheiten hinsichtlich des tatsächlichen Risikos bei den niedrigen abgeleiteten Konzentrationen bleiben und die verfügbaren Daten zum Wirkmechanismus keine ausreichende biologische Basis für eine Entscheidung liefern, ob entweder linear oder nichtlinear zu extrapolieren ist. Im Hinblick auf die signifikanten Unsicherheiten in der Risikoabschätzung der krebserzeugenden Eigenschaften des Arsens, auf die schon praktische Grenze der Quantifizierung im Bereich von 1 bis 10 µg/l und die praktischen Schwierigkeiten, Arsen aus dem Trinkwasser zu entfernen, wird der „guideline value“ von 10 µg/l As behalten und auch wegen der wissenschaftlichen Unsicherheiten als provisorisch bezeichnet. Den Wert von 10 µg/l As hat die WHO wegen der krebserzeugenden Wirkung des Arsens auf den Menschen bereits 1993 als praktische Quantifizierungsgrenze gesetzt (WHO, 1993).

Ökotoxikologische Bewertung

Im Rahmen der Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe (IKSR, 2009) wurde eine UQN-Rhein von 0,5 µg/l As auf der Grundlage der niedrigsten LOEC von 5 µg/l As für die Alge *Stichogloea doederleinii* mit einem Ausgleichsfaktor von 10 verabschiedet. Diese Ableitung erfolgte auf der Grundlage einer validen und ausführlichen Aus-

wertung von ökotoxikologischen Wirkungsdaten im Auftrag der britischen Umweltagentur – „Environment Agency“ – (Lepper, et al., 2007).

Literatur

IKSR (2009): Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe, Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR). Bericht Nr. 164;
http://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_de/Berichte/Bericht_Nr._164.pdf

Lepper, P.; Sorokin, N.; Maycock, D.; Crane, M.; Atkinson, C.; Hope, S-J.; Comber, S. (2007): Preconsultation report: Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: arsenic (total dissolved). Environment Agency, Bristol, Science Report: SC040038/SR3

MR Monitoring (2010): Ministerielle regeling monitoring kaderrichtlijn water vom 14. April 2010 (Niederländischer Staatscourant 2010 Nr. 5615)

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 1. November 2011 (BGBl. I S. 2370)

WHO (1993): Guidelines for drinking-water quality. Vol.1: Recommendations; 2nd edition. World Health Organization, CH-Geneva

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva;

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 11969: 1996-11	Hydrid-AAS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Arsen – Atomabsorptionsspektrometrie (Hydridverfahren)
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,0002 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Barium

Substanzname	Barium (Ba)
CAS-Nr.	7440-39-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	175
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	1000
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	29 (MR Monitoring, 2010)
Basiswert (µg/l)	175

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Basiswert, da die in den Niederlanden gesetzlich geregelte Umweltqualitätsnorm unterhalb des Basiswertes liegt.

Humantoxikologische Bewertung

Aus akuten sowie subchronischen und chronischen tierexperimentellen Studien sind die blutdrucksteigernde Wirkung und Niereneffekte nach Exposition gegenüber hohen Dosen von Barium bekannt. Schroeder und Mitchener (1975a, b) exponierten Long-Evans Ratten und Charles River CD Mäuse lebenslang gegenüber 0 und 5 ppm Barium im Trinkwasser. Ein LOAEL von 5 ppm (0,61 mg Ba/kg·d) für renale glomeruläre Schädigungen in den männlichen Ratten und ein NOAEL von 5 ppm (1,2 mg Ba/kg·d) der vergleichbar exponierten CD Mäuse wurden identifiziert. Perry et al. (1983, 1985, 1989) exponierten weibliche Long-Evans Ratten gegenüber 0, 1, 10 und 100 ppm Ba im Trinkwasser über den Zeitraum von 1, 4 und 16 Monaten; dabei erhielten die Tiere mineralstoffarmes Futter. Die Studie weist einen LOAEL von 0,82 mg Ba/kg·d und einen NOAEL von 0,17 mg Ba/kg·d für Blutdruckerhöhung als den kritischen Effekt nach 16 Monaten Exposition aus. IRIS (2003) berichtet aus einer 2-Jahres-Trinkwasserstudie des NTP (1994) mit F344/N-Ratten einen LOAEL von 75 mg Ba/kg·d bzw. NOAEL von 45 mg Ba/kg·d für renale Effekte als kritischen Endpunkt.

Daten zur Reproduktions- und Entwicklungstoxizität sind nur begrenzt vorhanden und deuten darauf hin, dass diese Endpunkte für Barium weniger relevant zu sein scheinen. In tierexperimentellen Kanzerogenitätsstudien erwies sich Barium nach oraler Exposition als nicht kanzerogen.

Die WHO (1996) hat auf der Basis einer retrospektiven epidemiologischen Studie (Brenniman et al., 1981; Brenniman and Levy, 1984) einen Trinkwasser-Leitwert von 700 µg Ba/l abgeleitet. Mittlere Trinkwasserkonzentrationen von 7,3 mg Ba/l (Bereich 2–10 mg Ba/l) haben bei 1175 Erwachsenen der Wohnbevölkerung von West Dundee/Illinois (Alter > 18 Jahre) keine signifikanten Veränderungen im Blutdruck oder in der Häufigkeit von Herz-Kreislauferkrankungen oder Nierenerkrankungen gegenüber einer Kontrollgruppe, die Trinkwasser mit einer mittleren Barium-Konzentration von 0,1 mg/l erhielt, hervorgerufen. Eine detaillierte Untersuchung wurde zudem an einer Untergruppe, die länger als 10 Jahre in beiden Gemeinden lebten, vorgenommen. Mit dem NOAEL 7,3 mg/l und einem Sicherheitsfaktor 10 zur Berücksichtigung besonders empfindlicher Untergruppen kann daraus ein Trinkwasser-Leitwert für Ba von (gerundet) 0,7 mg/l abgeleitet werden.

In einer klinischen Studie von Wones et al. (1990) wurde freiwilligen Erwachsenen (durchschnittliches Alter 39,5 Jahre) Bariumchlorid mit dem Trinkwasser (1,5 l/d) über den Zeitraum von insgesamt 10 Wochen in unterschiedlichen Konzentrationen verabreicht. In den ersten zwei Wochen war dem Trinkwasser kein Barium zugefügt worden, in den folgenden vier Wochen 5 ppm Ba (0,11 mg/kg·d) und in den letzten vier Wochen 10 ppm Ba (0,21 mg/kg·d). Die Autoren beobachteten keine Veränderungen hinsichtlich kardiovaskulärer Effekte und klinisch-chemischer Parameter; Unterschiede der Ca-Serumwerte wurden als nicht relevant bewertet. Dieser Studie wäre ein NOAEL von 0,21 mg/kg·d zu entnehmen.

Grundlage der Ableitung eines humantoxikologisch begründeten Wertes sind die epidemiologische Studie von Brenniman et al. (1981), Brenniman und Levy (1984) sowie die Untersuchungen von Wones et al. (1990). Nach Brenniman et al. (1981) und Brenniman und Levy (1984) lässt sich ausgehend von dem NOAEL 7,3 mg Ba/l eine Körperdosis von (gerundet) 0,21 mg/kg·d berechnen ($\text{NOAEL} = 7,3 \text{ mg/l} \times 2 \text{ Liter Trinkwasser/d} \times 1/70 \text{ kg Körpergewicht} = 0,209 \text{ mg/kg·d}$). Aus der Trinkwasserstudie von Wones et al. (1990) an freiwilligen erwachsenen Probanden resultiert auf der Basis des NOAEL 10 mg Ba/l für den Endpunkt kardiovaskuläre Effekte eine Körperdosis von gleichfalls (gerundet) 0,21 mg/kg·d, die den NOAEL aus der epidemiologischen Studie unterstützt.

Ein NOAEL von 0,21 mg/kg·d beinhaltet zunächst nur den über das Trinkwasser aufgenommenen Anteil und enthält nicht die Zufuhr über die Nahrung. Wones et al. 1990 haben in ihrer Studie die nahrungsbedingte Ba-Aufnahme mit 0,011 mg/kg·d abgeschätzt. Die WHO (1990) nennt im EHC-Bericht zu Barium einen Bereich von 0,3 bis 1,77 mg/d oder von 0,004 bis 0,025 mg/kg·d für die Aufnahme mit der Nahrung. Wird davon ausgegangen, dass die oben genannten Studienpopulationen Barium im täglichen Mittel in der Höhe der von der WHO (1990) geschätzten Dosis von 0,0145 mg/kg·d mit den sonstigen Lebensmitteln aufgenommen haben, resultiert ein NOAEL von 0,225 mg Ba/kg·d, wenn eine mittlere tägliche Aufnahme über Lebensmittel von 0,0145 mg/kg·d gemäß WHO (1990) geschätzt wird. Die inhalative Aufnahme von Ba wird als vernachlässigbar angesehen.

Mit einem Sicherheitsfaktor von 3 für die Intraspezies-Variation resultiert auf Basis des NOAEL von 0,225 mg/kg·d ein TDI in Höhe von 0,075 mg/kg·d. Mit den Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung der tolerablen Körperdosis mit 50 % (die Standardannahme 10 % erscheint vor dem Hintergrund obiger Überlegungen zur Aufnahme mit sonstigen Lebensmitteln nicht gerechtfertigt) resultiert mit dem TDI von 0,07 mg/kg·d eine humantoxikologisch begründete GSF für Barium von (rechnerisch) 1,31 mg/l oder gerundet 1,0 mg/l.

Barium ist in der Trinkwasserverordnung (TrinwV, 2001) nicht mehr geregelt. In der alten Trinkwasserverordnung von 1990 war ein Grenzwert von 1000 µg/l angegeben.

Ökotoxikologische Bewertung

Im Rahmen des gesetzlichen Normungsverfahrens in den Niederlanden wurde für Barium eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 9,3 µg/l unter Berücksichtigung des Aspektes „menschlicher Fischkonsum“ festgelegt (MR Monitoring, 2010). Da dieser Pfad für das Grundwasser keine Rolle spielt, wird er hier nicht berücksichtigt. Im Rahmen dieses gesetzlichen Normungsverfahrens wurde zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften ein Wert von 29 µg/l auf der Grundlage der NOEC von 2,9 mg Ba/l für Crustaceen mit einem Ausgleichsfaktor von 100 abgeleitet (van Vlaardingen und Verbruggen, 2009). Eigentlich ist ein Ausgleichsfaktor von 50 zu nehmen, weil im Datensatz ein chronischer Wert für Sekundärkonsumenten (Fische) fehlt, akute Fischtoxizitätsdaten aber vorhanden sind. Es wurde jedoch der Faktor 100 verwendet, weil der akut empfindlichste Tierstamm (*Platyhelminthes*) nicht chronisch getestet wurde (van Vlaardingen und Verbruggen, 2009).

Literatur

Brenniman, G.R.; Kojola, W.H.; Levy, P.S.; Carnow, B.W.; Namekata, T. (1981): High barium levels in public drinking water and its association with elevated blood pressure. Arch. Environ. Health 36(1), 28 – 32

Brenniman, G.R.; Levy, P.S. (1984): Epidemiological study of barium in Illinois drinking water supplies. In: Advances in modern toxicology, Calabrese, E.J., ed. Princeton, NJ: Princeton, Scientific Publications, pp. 231 – 249

IRIS (2003): Barium and Compounds (CASRN 7440-39-3);

MR Monitoring (2010): Ministerielle regeling monitoring kaderrichtlijn water vom 14. April 2010 (Niederländischer Staatscourant 2010 Nr. 5615)

NTP (1994): Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of barium chloride dihydrate (CAS No. 10326-27-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies). NTP TR 432. National Toxicology Program, Research Triangle Park, NC. NIH Pub. No. 94-3163. NTIS Pub. PB94-214178

Perry, H.M.; Kopp, S.J.; Erlanger, M.W. et al. (1983): Cardiovascular effects of chronic barium ingestion. In: Trace substances in environmental health, XVII, Hemphill, D.D., ed., Proc. Univ. Missouri's 17th Ann. Conf. on Trace Substances in Environmental Health. University of Missouri Press, Columbia, MO., 155 – 164

Perry, H.M.; Perry, E.F.; Erlanger, M.W. et al. (1985): Barium-induced hypertension. In: Inorganic substances in drinking water and cardiovascular disease. Ch. XX. Adv. Mod. Environ. Toxicol. 9, 221 – 279

Perry, H.M.Jr.; Koop, S.J.; Perry, E.F. et al. (1989): Hypertension and associated cardiovascular abnormalities induced by chronic barium feeding. J. Toxicol. Environ. Health 28(3), 373 – 388

Schroeder, H.; Mitchener, M. (1975a): Life-term studies in rats: effects of aluminum, barium, beryllium and tungsten. J. Nutr. 105, 421 – 427

Schroeder, H.; Mitchener, M. (1975b): Life-term effects of mercury, methyl mercury and nine other trace metals on mice. J. Nutr. 105, 452 – 458

TrinkwV (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) i. d. F.d. Bek. vom 5. Dez. 1990 (BGBl. I S. 2612)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

van Vlaardingen, P.L.A.; Verbruggen, E.M.J. (2009): Aanvulling milieurisicogrenzen water voor negen sporenelementen. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM); www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601714011.pdf

Wones, R.G.; Stadler, B.L.; Frohman, L.A. (1990): Lack of effect of drinking water barium on cardiovascular factors. Environ. Health Perspect. 85, 355 – 359

WHO (1990): Environmental Health Criteria 107: Barium. International Programme on Chemical Safety (IPCS); World Health Organization, CH-Geneva

WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2 – Health Criteria and Other Supporting Information, 2nd edition, International Programme on Chemical Safety; World Health Organization, CH-Geneva

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 11885: 2009-09	ICP-OES	0,1 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom- Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,0002 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Blei

Substanzname	Blei (Pb)
CAS-Nr.	7439-92-1
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	1,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	1,2 (RL 2008/105/EG, geändert durch RL 2013/39/EU)
Basiswert (µg/l)	1,1

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Richtlinie 2008/105/EG, geändert durch Richtlinie 2013/39/EU.

Humantoxikologische Bewertung

Sowohl die Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) wie die „Guidelines for Drinking-water Quality“ (WHO, 2011) und die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) nennen als Höchstwert für Blei 10 µg/l. Der WHO-Wert beruht auf einem „Provisional tolerable weekly intake“ (PTWI) von 25 µg/kg Körpergewicht (entsprechend etwa 3,5 µg/kg·d für Säuglinge und Kinder, der hinsichtlich der kumulativen Eigenschaften des Bleis abgeleitet wurde und eine Akkumulation im Körper vermeiden soll. Der „guideline value“ für Blei enthält eine 50 %ige Allokation des PTWI über das Trinkwasser und wurde mit einem durchschnittlichen Körpergewicht für Kinder von 5 kg und einem täglichen Trinkwasserkonsum von 0,75 Liter berechnet (WHO, 2011).

Ökotoxikologische Bewertung

In der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU wurde für Blei eine Umweltqualitätsnorm von 1,2 µg/l (EU, 2011) festgelegt, die die bisherige UQN der Richtlinie 2008/105/EG (Umweltqualitätsnormrichtlinie) ändert und damit ersetzt.

Literatur

EU (2005): EQS Substance data sheet – Priority substance no. 20 – Lead and its compounds, CAS-No. 7439-92-1; Final version, Brussels, 31 July 2005; https://circabc.europa.eu/sd/d/f1779cdb-0583-43d3-9990-7d779917c494/20_Lead_EQSdatasheet_310705.pdf

EU (2011): Lead EQS Dossier; https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priori-ty_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/Lead%20and%20its%20compounds%20EQS%20dossier%202011.pdf

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie. 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition, World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungs- grenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN 38406-6-2: 1998-07	Graphitrohr- AAS	0,002 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,0002 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analyseverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Bor

Substanzname	Bor (B)
CAS-Nr.	7440-42-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	180
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	1000
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	180 (EU, 2009)
Basiswert (µg/l)	116

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) ist für Bor ein Grenzwert von 1,0 mg/l ausgewiesen, der aus der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) übernommen worden ist.

Die WHO gab 1998 einen vorläufigen gesundheitlichen Leitwert von 0,5 mg/l für Bor an, der auf einem TDI von 0,16 mg/kg-d aus einer Studie zur Entwicklungstoxizität von Bor in Sprague-Dawley-Ratten beruht (Price et al., 1996a, b). Der NOAEL in dieser Studie war 9,6 mg B/kg-d für den Endpunkt erniedrigte fötale Körpergewichte in der nächsthöheren Dosisgruppe. Der TDI in Höhe von 0,16 mg/kg-d beinhaltet einen Gesamt-Extrapolationsfaktor ($EF_{ges.}$) von 60 mit einem EF für die Interspeziesvariation von 10 (zusammengesetzt aus 2,5 oder $10^{0,4}$ für den toxikodynamischen und 4,0 oder $10^{0,6}$ für den toxikokinetischen Anteil) und einem EF 5,7 (gerundet 6) für die Intraspeziesvariation (zusammengesetzt aus 1,8 statt des Defaultwerts 3,2 für den toxikokinetischen (und dem Default-EF 3,2 oder $10^{0,5}$ für den toxiko-dynamischen Anteil).

Eine toxikologische Bewertung des Umweltbundesamtes führt zu einem gesundheitlichen Leitwert von 1,0 mg B/l im Trinkwasser (Dieter, 2003). Grundlage der Ableitung ist ein NOAEL für Bor in Höhe von 10 mg/kg-d. Bezüglich aller reproduktionstoxischen Endpunkte spricht nach Allen et al. (1996) die Gesamtheit der Tierversuche für einen NOAEL für Bor im Bereich von mindestens 10 mg/kg-d. Aus diesen Tierversuchsdaten lässt sich unter Anwendung eines Gesamt-EF von 30 zur Übertragung auf den Menschen eine lebenslang duldbare

Tagesdosis (TDI) von 0,3 mg/kg·d extrapolieren. Der Gesamt-EF von 30 ergibt sich als Produkt aus dem Teilfaktor 10 für die innerartliche biologische Variabilität der Empfindlichkeit des toxischen Endpunktes und dem verminderten Teilfaktor 3 für die geringe zwischenartliche Variabilität des Metabolismus von Borsäure. Nach Dieter (2003) kann dieser zweite Teilfaktor deshalb kleiner als 10 gewählt werden, weil Borsäure vom Säugerorganismus praktisch nicht metabolisiert, sondern in relativ kurzer Zeit vollständig und unverändert ausgeschieden wird. Unter Zuteilung von 10 % der duldbaren täglichen Gesamtaufnahme auf 2 Liter Trinkwasser pro Tag errechnet sich aus dem TDI von 0,3 mg/kg·d ein gesundheitlicher Leitwert für Bor in Höhe von 1 mg/l. Die Grenzwerte der TrinkwV (2001) und der Trinkwasserrichtlinie für Bor in gleicher Höhe erfahren mit der Ableitung entsprechend Dieter (2003) eine plausible Begründung.

Ökotoxikologische Bewertung

Im Entwurf des RAR leitet der Berichtersteller Österreich im Rahmen von REACH eine PNEC von 1900 µg B/l ab ($HC_5 = 3800 \text{ mg/l}$ mit einem ausführlich begründeten Ausgleichsfaktor von 2 (EU, 2007)). Dagegen wurde im behördlichen Übergangsdossier aus dem Altstoffverfahren und in der Biozidzulassung auf der Grundlage einer nicht veröffentlichten Studie eine PNEC von 180 µg B/l ($1800/10 = 180 \text{ µg/l}$) als MPA-Wert abgeleitet (EU, 2009; van Herwijnen und Smit, 2010). Es handelt sich um eine konservative Ableitung.

Bor ist essentiell für Grünalgen, höhere Pflanzen und Embryonen von Fischen. Der Bereich zwischen Mangelerscheinungen und Toxizitätssymptomen ist eng und von der jeweiligen Art abhängig. Bei ca. 100 µg B/l und darunter liegt der Mangelbereich für Embryonen von Regenbogenforellen und Zebrafischarten (Rowe et al., 1998). Über ca. 300 µg B/l in der Bodenlösung ist mit phytotoxischen Wirkungen zu rechnen (Streit, 1992; Barufke et al., 2002).

Literatur

Allen, B.C.; Strong, P.L.; Price, C.J.; Hubbard, S.A.; Daston, G.P. (1996): Benchmark dose analysis of developmental toxicity in rats exposed to boric acid. *Fundam. Appl. Toxicol.* 32, 194–204

Barufke, K.-P.; Grimm-Strehle, J.; v.d. Trenck, K.T.; Mader, Th. (2002): Ableitung einer Geringfügigkeitsschwelle zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen. Empfehlung der LUBW, Karlsruhe, und des UVM, Stuttgart, vom 12.12.2002

Dieter, H.H. (2003): Bedeutung und Bewertung von Bor im Trinkwasser. S. 299 – 305 in: Grohmann, A.; Hässelbarth, U.; Schwerdtfeger, W.K. (Hrsg.): Die Trinkwasserverordnung. Einführung und Erläuterung für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. 4., neu bearbeitete Auflage, Erich Schmidt Verlag Berlin

EU (2007): European Union Risk Assessment Report - Disodium Tetraborate, Anhydrous; Boric Acid; Boric Acid, Crude Natural. Rapporteur Austria, Draft, 19. Oct. 2007

EU (2009): Assessment report „Borsäure“ – Produktart 8 (Holzschutzmittel) vom 20. Februar 2009, Anhang I – die Niederlande für die Richtlinie 2009/94/EG der Kommission vom 31. Juli 2009 zur Änderung der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zwecks Aufnahme des Wirkstoffs Borsäure in Anhang I (ABl. L 201 vom 1.8.2009, S. 50–53)

Price, C.J.; Strong, P.L.; Marr, M.C.; Myers, C.B.; Murray, F.J. (1996a): Developmental toxicity NOAEL and postnatal recovery in rats fed boric acid during gestation. *Fundam. Appl. Toxicol.* 32, 179–193

Price, C.J.; Marr, M.C.; Myers, C.B.; Seely, J.C.; Heindel, J.J.; Schwetz, B.A. (1996b): The developmental toxicity of boric acid. *Fundam. Appl. Toxicol.* 34, 176 – 187

Rowe R.I.; Bouzan, C.; Nabili, S.; Eckhert, C. (1998): The response of trout and zebrafish embryos to low and high boron concentrations is U-shaped. *Biological Trace Element Research* 66, 261–270

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

Streit, B. (1992): Lexikon Ökotoxikologie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

van Herwijnen, R.; Smit, C.E. (2010): Environmental risk limits for boron. RIVM report 601782030; <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601782030.pdf>

WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. Monograph Vol. 2, 2nd edition. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, CH-Geneva

WHO (1998): Addendum to Volume 1: Guidelines for drinking-water quality. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, CH-Geneva

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38405-17; 1981-03	Spektralphotometrie	0,05 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Borat-Ionen
DIN EN ISO 11885: 2009-09	ICP-OES	0,05 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,01 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Cadmium

Substanzname	Cadmium (Cd)
CAS-Nr.	7440-43-9
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,3
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	3,0
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,25 (OGewV, 2011; für ≥ 200 mg CaCO ₃ /l) 0,19 (EU, 2008)
Basiswert (µg/l)	0,3*

*Wert ist durch veraltete hohe Nachweisgrenze beeinflusst

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Basiswert, da die Umweltqualitätsnorm als der niedrigste toxikologisch begründete Wert unterhalb des Basiswertes liegt..

Humantoxikologische Bewertung

Mit der ersten Ausgabe der „Guidelines for Drinking-water Quality“ (WHO, 1984) wurde ein „guideline value“ von 5 µg/l für Cadmium in Trinkwasser empfohlen. Dieser Wert wurde in die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) sowie in die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) von 1990 übernommen. Er wurde allerdings mit den „Guidelines“ der WHO von 1993 auf der Grundlage eines zwischenzeitlich von dem „Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives“ (JECFA) abgeleiteten „Provisional Tolerable Weekly Intake“ (PTWI) von 7 µg/kg Körpergewicht auf 3 µg Cd/l herabgesetzt. Der PTWI basiert darauf, dass die Nierenrinde nicht mehr als 50 mg Cd/kg enthalten soll, woraus sich eine duldbare Gesamtaufnahme von 1 µg/kg·d ergibt (unter der Annahme einer Resorptionsrate aus dem Magen-Darmtrakt von 5 % und einer täglichen Exkretionsrate von 0,005 % der Körperlast).

In einer vor Kurzem vorgenommenen Neubewertung zog die JECFA den PTWI zurück und ersetzte ihn durch einen noch niedrigeren Wert von monatlich 25 µg/kg (PTMI; WHO, 2011). Um die Übereinstimmung mit der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) zu erhalten, und da der Unterschied zwischen den hier genannten Werten als toxikologisch nicht relevant angesehen wird, wurde auf eine Änderung der Werte für die Trinkwasserverordnung 2001 verzichtet. Mit der Ersten Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung vom 3. Mai 2011 wurde die Absenkung auf 3 µg/l für Deutschland übernommen (TrinkwV, 2001).

Ökotoxikologische Bewertung

Aus der Empfindlichkeitsverteilung von 44 NOEC-Daten wird nach Aldenberg und Slob (1993) eine PNEC für Süßwasser von 0,19 µg Cd/l – unter Anwendung eines Ausgleichsfaktors von 2 auf den HC₅-Wert von 0,38 µg Cd/l – abgeleitet (EU, 2005 und 2008). Der Ausgleichsfaktor von 2 wird als ausreichend betrachtet, weil die Datenbasis von insgesamt 168 Tests nur drei vertrauenswürdige LOECs unter dem HC₅-Wert enthält und weil die resultierende PNEC von keiner vertrauenswürdigen LOEC aus Einzel- oder Multispezies-tests unter-schritten wird.

Die Eigenschaften des Testwassers beeinflussen die Toxizität des Cadmiums, die mit abnehmender Wasserhärte und gelöstem organischen Material sowie steigendem pH-Wert ansteigt. Eine Korrektur war nur für die Wasserhärte möglich, weil nur diese bei den meisten Tests bekannt war. So ergibt sich aus den Testdaten für Cadmium eine PNEC von 0,09 µg Cd/l bei 50 mg CaCO₃/l und von 0,25 µg Cd/l bei 200 mg CaCO₃/l. Diese Werte wurden als Umweltqualitätsnormen (UQN) für Cadmium in der Richtlinie 2008/105/EG festgelegt, in die Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten. Für Grundwasser, das durch den engen Kontakt mit Gestein oft eine hohe Wasserhärte aufweist, ist daher der Wert 0,25 µg Cd/l maßgeblich.

Literatur

Aldenberg; Slob, W. (1993): Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. *Ecotox. Environ. Saf.* 25, 48 – 63

EU (2005): EQS Substance data sheet – Priority substance no. 6 – Cadmium and its compounds, CAS-No. 7440-43-9; Final version, Brussels, 31 July 2005; https://circabc.europa.eu/sd/d/42a9cfc4-6f5e-41bf-8db2-d5681be56e01/06_Cadmium_EQSdatasheet_310705.pdf

EU (2008): EU RAR Summary Cd metal and CdO; http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/SUMMARY/cdmetal_cdoxidesum303.pdf

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429); <http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (1993): Guidelines for drinking-water quality. Volume1: Recommendations; 2nd edition. World Health Organization, CH-Geneva

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 5961-HA3:1995-05	Graphitrohr-AAS	0,0003 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptions-spektrometrie
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,0005 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massen-spektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Chrom

Substanzname	Chrom (Cr)
CAS-Nr.	7440-47-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	3,4
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	50
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	3,4 UQN-Rhein (IKSR, 2009)
Basiswert (µg/l)	1,8*

* Die Chromgehalte der Grundwasserüberwachung geben überwiegend Chrom^{III} wieder.

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die von der IKSR verabschiedete Umweltqualitätsnorm Rhein.

Humantoxikologische Bewertung

Sowohl die Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) wie die „Guidelines for Drinking-water Quality“ (WHO, 2011) und die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) nennen als Höchstwert für Chrom 50 µg/l. Zu dem „provisional guideline value“ der WHO (2011) heißt es in der Begründung: „Es gibt keine angemessenen verfügbaren Toxizitätsstudien, die eine Grundlage für die Ableitung eines NOAEL bilden könnten.“ Der „guideline value“ wurde 1958 zuerst für hexavalentes Chrom vorgeschlagen und stützte sich auf die gesundheitliche Besorgnis. Der „guideline value“ wurde später wegen Schwierigkeiten, die Hexavalent-Form zu analysieren, auf Gesamtchrom übertragen. Der „guideline value“ wird wegen Unklarheiten in der toxikologischen Datenbasis als provisorisch bezeichnet.

Ökotoxikologische Bewertung

Im Rahmen der Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe (IKSR, 2009) wurde eine PNEC aus dem Risk Assessment Report für Chrom (ECB, 2005) einbezogen. Die Berechnung eines HC₅-Wertes 5% aus der Empfindlichkeitsverteilung der Arten – ergab einen Wert von 10,2 µg Cr^{VI}/l (Maycock, 2007). Dieser Wert wurde unter Berücksichtigung der gesamten Datenlage durch 3 dividiert und ergab eine PNEC von 3,4 µg/l für Chrom^{VI} (ECB, 2005; Maycock, 2007).

Für Chrom^{III} wurde eine PNEC von 4,7 µg/l errechnet (IKSR, 2009).

Die empfindlichste PNEC für Chrom^{VI} von 3,4 µg/l wurde als UQN-Rhein für Chrom verabschiedet.

Literatur

ECB (2005): European Union Risk Assessment report chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate and potassium dichromate / CAS No: 1333-82-0, 7775-11-3, 10588-01-9, 7789-09-5 and 778-50-9. European Commission – European Chemicals Bureau – Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection, Series: 3rd Priority List Volume: 53; http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/chromatesreport326.pdf

IKSR (2009): Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe, Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR). Bericht Nr. 164; http://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_de/Berichte/Bericht_Nr._164.pdf

Maycock, D.; Sorokin, N.; Atkinson, C.; Rule, K.; Crane, M. (2007): Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: chromium(VI) and chromium(III) (dissolved). Environment Agency, Bristol, Science Report: SC040038/SR5 SNIFFER Report: WFD52(v)

MR Monitoring (2010): Ministerielle regeling monitoring kaderrichtlijn water vom 14. April 2010 (Niederländischer Staatscourant 2010 Nr. 5615)

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm (Cr gesamt)	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN 1233: 1996-08	Graphitrohr- AAS	0,002 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Chrom – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie
DIN EN ISO 17294- 2:2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Kobalt

Substanzname	Kobalt (Co)
CAS-Nr.	7440-48-4
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	2,0
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	-
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	10
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,5 (van Vlaardingen und Verbruggen, 2009)
Basiswert (µg/l)	2,0

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Basiswert, da der niedrigste toxikologisch begründete Wert unterhalb des Basiswertes liegt.

Humantoxikologische Bewertung

Wesentliche Endpunkte nach subchronischer und chronischer oraler Exposition gegenüber Kobalt sind reproduktionstoxische Effekte, Störungen des Immunsystems, Kardiomyopathie, Schilddrüseneffekte und unspezifische Effekte (verminderte Körpergewichtsentwicklung). Kardiale Effekte wurden beim Menschen und im Versuchstier als wichtige Endpunkte nachgewiesen. Nach mehrjähriger Aufnahme von 0,04 bis 0,14 mg Co/kg·d als Co(II)-sulfat mit dem Bier bei starken Trinkern wurden Kardiomyopathie, z. T. mit Todesfolge, Leberschäden, Zyanose und gastrointestinale Beschwerden festgestellt.

Eine „Tolerierbare Resorbierte Dosis“ (TRD-Wert) der langfristigen oralen Aufnahme wurde von Hassauer und Schneider (2001) aufgrund der schlechten Datenlage formal nicht abgeleitet. Die Ableitung auf der Basis der Humandaten zur Kardiotoxizität ist schwierig, da bei den Biertrinkern Confounder zu diskutieren sind (proteinarme Ernährung, Vorschädigung des Herzens) und die Effektdosen bei den Trinkern geringer waren als bei Patienten, die aufgrund von Anämien Co-Gaben erhielten und diese Effekte nicht zeigten. Die bewertungsrelevanten Tierstudien belegen nach subchronisch oraler Exposition Testes-Toxizität als empfindlichsten Endpunkt, wurden aber mit nur einer Dosis durchgeführt.

Auf der Basis der Humanstudie von Paley et al. (1958) wurde von Hassauer und Schneider (2001), ausgehend von einer Dosis in Höhe von 0,54 mg Co/kg·d, bei der noch Effekte beobachtet wurden (LOAEL), für den empfindlichsten Endpunkt Schilddrüseneffekte ein (vorläufiger) TRD-Wert der kurzfristig oralen Aufnahme von 1,4 µg Co/kg·d vorgeschlagen.

Der Gesamt-Extrapolationsfaktor (EF_{ges}) von 100 berücksichtigt mit jeweils 10 die Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL und den Schutz empfindlicher Personengruppen. Die Resorption wurde zu 25 % angenommen.

Als Orientierung für eine tolerable Langzeitbelastung wurde auf der Basis der Daten zur kurzfristigen oralen Aufnahme (Schilddrüseneffekte beim Menschen) und unter Berücksichtigung der Expertenvorschläge im Rahmen der Konsentierungsdiskussion, die teilweise eine direkte Übernahme des TRD-Wertes der kurzfristigen Exposition, teilweise die Berücksichtigung eines weiteren Extrapolationsfaktors vorsahen, eine wenig abgesicherte resorbierte Körperdosis für die langfristige orale Exposition im Bereich von 0,7 bis 1,4 $\mu\text{g Co/kg}\cdot\text{d}$ vorgeschlagen (Hassauer und Schneider, 2001). Das entspricht bei der angenommenen Resorption von 25 % einer zugeführten Dosis von 2,8 bis 5,6 $\mu\text{g Co/kg}\cdot\text{d}$. Die (niedrigere) Körperdosis von 0,7 $\mu\text{g Co/kg}\cdot\text{d}$ enthält damit einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor von 2, um auch langfristige Expositionen abzudecken.

Mit der orientierenden zugeführten Körperdosis von 2,8 $\mu\text{g Co/kg}\cdot\text{d}$ und den üblichen Annahmen (70 kg Körpergewicht, 2 Liter Trinkwasserverbrauch/d, 10 %ige Ausschöpfung über das Trinkwasser) errechnet sich dann ein humantoxikologisch begründeter Wert für Kobalt von 9,8 $\mu\text{g/l}$, gerundet 10 $\mu\text{g/l}$.

Ökotoxikologische Bewertung

Im Rahmen des gesetzlichen Normungsverfahrens in den Niederlanden wurde für Kobalt eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,089 $\mu\text{g/l}$ unter Berücksichtigung verschiedener zusätzlicher Aspekte festgelegt (MR Monitoring, 2010). Da diese Aspekte für das Grundwasser keine Rolle spielen, werden sie hier nicht berücksichtigt. Zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften wurde im Rahmen des gesetzlichen Normungsverfahrens eine PNEC von 0,5 $\mu\text{g Co/l}$ auf der Grundlage der NOEC von 5 $\mu\text{g Co/l}$ für Crustaceen mit einem Ausgleichsfaktor von 10 abgeleitet (van Vlaardingen et al., 2005; van Vlaardingen und Verbruggen, 2009).

Literatur

Hassauer, M.; Schneider, K. (2001): Kobalt. Textzahl D 561 in: „Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen – Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung“, Hrsg., Eikmann, Th.; Heinrich, U.; Heinzow, B.; Konietzka, R. S. 1 - 42, 5. Erg. Lfg. 10/01; Erich Schmidt Verlag, Berlin

MR Monitoring (2010): Ministerielle regeling monitoring kaderrichtlijn water vom 14. April 2010 (Niederländischer Staatscourant 2010 Nr. 5615)

Paley, KR; Sobel, ES; Yalow, RS (1958): Effect of oral and intravenous cobaltous chloride on thyroid function. J. Clin. Endocrin. Metabol. 18, 850-859; zit. in Hassauer & Schneider (2001)

van Vlaardingen, P.L.A.; Posthumus, R.; Posthuma-Doodeman, C.J.A.M. (2005): Environmental Risk Limits for Nine Trace Elements. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), NL-Bilthoven. RIVM report 601501029/2005; <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501029.pdf>

van Vlaardingen, P.L.A.; Verbruggen, E.M.J. (2009): Aanvulling milieurisicogrenzen water voor negen sporenelementen. RIVM Briefrapport 601714011/2009, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, NL-Bilthoven; <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601714011.pdf>

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38406-24-2: 1993-03	Graphitrohr- AAS	0,002 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Kobalt mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
DIN EN ISO 15586: 2004-02	Graphitrohr- AAS	0,002 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Kupfer

Substanzname	Kupfer (Cu)
CAS-Nr.	7440-50-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	5,4
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	2000 (technischer Mindestwert; auch gesundheitlich und ästhetisch begründet)
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	3,8 (MR Monitoring, 2010)
Basiswert (µg/l)	5,4

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Basiswert, da der niedrigste toxikologisch begründete Wert unterhalb des Basiswertes liegt.

Humantoxikologische Bewertung

Sowohl die Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) wie die „Guidelines for Drinking-water Quality“ (WHO, 2011) und die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) nennen als Höchstwert für Kupfer 2 mg/l. Der „guideline value“ soll vor akuten gastrointestinalen Effekten durch Kupfer schützen und für die Allgemeinbevölkerung mit normaler Kupferhomöostase eine adäquate Sicherheitsmarge enthalten. Unsicherheit besteht bezüglich der Wirkung auf empfindliche Bevölkerungsgruppen nach langfristiger Exposition gegen Kupfer, wie Trägern des Gens für „Morbus Wilson“ (Kupferspeicherkrankheit) und anderen metabolischen Störungen der Kupferhomöostase (WHO, 1996, 1998).

Der Grenzwert der TrinkwV (2001) ist ein installationstechnischer Mindestwert, der die Verwendung von blankem Kupfer als Installationsmaterial bei und oberhalb von pH 7,6 noch zulässt. Er ist gleichermaßen ein gesundheitlicher Höchstwert, bei dessen Überschreitung eine Gefährdung von Säuglingen zumindest dann möglich erscheint, wenn bei ihrer Ernährung hartes Stagnationswasser aus Kupferleitungen regelmäßig mitverwendet würde. Zudem liegt die Wirkungsschwelle für akute Magen/Darmschmerzen durch Kupfer ebenfalls in diesem Bereich und frühestens ab 2 mg Kupfer pro Liter Trinkwasser wird es sensorisch (metallischer Geschmack) abgelehnt.

Ökotoxikologische Bewertung

Im Rahmen des gesetzlichen Normungsverfahrens in den Niederlanden wurde für Kupfer eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 3,8 µg/l festgelegt (MR Monitoring, 2010).

Literatur

MR Monitoring (2010): Ministeriële regeling monitoring kaderrichtlijn water vom 14. April 2010 (Niederländischer Staatscourant 2010 Nr. 5615)

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. Monograph Vol. 2, 2nd ed.; International Programme on Chemical Safety (IPCS), World Health Organization, CH-Geneva

WHO (1998): Environmental Health Criteria 200: Copper. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, CH-Geneva

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38406-7-2:1991-09	Graphitrohr-AAS	0,002 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (E 7)
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Molybdän

Substanzname	Molybdän (Mo)
CAS-Nr.	7439-98-7
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	35
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	35
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	340 (van Vlaardingen und Verbruggen, 2009)
Basiswert (µg/l)	1,3

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Molybdän ist ein für das Leben essentielles Metall und Bestandteil mehrerer Enzyme. Nach Tsongas et al. (1980) beträgt die Molybdän-Aufnahme über Lebensmittel 120 – 240 µg/d, im Mittel 180 µg/d. In einer FDA-Studie aus 1984 werden für ältere Kinder und Erwachsene tägliche Molybdän-Aufnahmen zwischen 74 und 126 µg berichtet (Pennington and Jones, 1987). NRC (1989) hat auf Basis der FDA-Studie tägliche Molybdän-Aufnahmen von 15 bis 40 µg/d (2,5 – 4,45 µg Mo/kg·d) für Kleinkinder, von 25 bis 150 µg/d (1,95 – 5,36 µg Mo/kg·d) für Kinder und von 75 bis 250 µg/d (1,5 – 3,6 µg Mo/kg·d) für Jugendliche und Erwachsene empfohlen. Über die normale Nahrung werden nach Seeger (1990) zwischen 1,7 und 8 µg Mo/kg·d aufgenommen.

Das Ausmaß der Resorption im Gastrointestinaltrakt ist speziesabhängig und wird von der chemischen Bindungsform beeinflusst. Molybdän (VI) wird nach oraler Aufnahme leicht absorbiert, das Ausmaß der Resorption ist bei Nichtwiederkäuern größer als in Wiederkäuern. Das tetravalente Mo(IV) wird demgegenüber nicht leicht resorbiert. Im Menschen werden etwa 30 – 70 % des mit der Nahrung aufgenommenen Molybdäns resorbiert. Nach Resorption erscheint Molybdän rasch im Blut und den meisten Organen; die höchsten Konzentrationen wurden in Leber, Niere und Knochen gefunden. Molybdän besitzt offenbar nicht die Eigenschaft zur Bioakkumulation in menschlichem Gewebe.

Molybdän geht mit Kupfer und Sulfat komplexe Wechselwirkungen ein, die noch nicht völlig verstanden sind. Versuchstiere mit Kupfer-defizienter Diät sind allgemein empfindlicher gegenüber den toxischen Wirkungen des Molybdäns. Molybdänbelastete Tiere scheiden renal verstärkt einen Kupfer-Molybdän-Komplex aus, in dem das Kupfer nicht mehr genutzt werden kann. Auf diese Weise kommt es zum sekundären Kupfermangel (Anke, 1989). Bei Ratten führten oral verabreichte Dosierungen von 2 bis 6 mg Mo/kg·d in Form von Ammoniumtetrathiomolybdat zur Verminderung der Kupferaufnahme, der Wirksamkeit des Coeruloplasmins als Kupfertransportprotein im Plasma und zu einer Erniedrigung des Kupfergehaltes der Leber (Davis, 1984).

Reproduktionstoxische Wirkungen nach Mo-Belastung wurden im Tierversuch mit Mäusen (LOAEL = 1,5 mg Mo/kg·d; Schroeder and Mitchener, 1971), Long-Evans Ratten (Dosis-Bereich 0,1 – 14 mg/kg·d, NOAEL = 2 mg/kg·d; Jeter and Davis, 1954), Sprague-Dawley-Ratten (NOAEL = 0,9 mg/kg·d; Fungwe et al., 1990) und Holstein-Kälbern (Dosis-Bereich 4,1 – 7,8 mg/kg·d, LOAEL 4,1 mg/kg·d Thomas and Moss, 1951) beobachtet.

Die langfristig erhöhte orale Aufnahme von Molybdän wurde im Menschen sowohl mit einer Erhöhung (Kovalsky et al., 1961) als auch einer Verringerung (U.S. EPA, 1979) des Harnsäurespiegels im Blut in Verbindung gebracht und ist deshalb an Hand dieser Humandaten gesundheitlich nicht zu bewerten. Strittig ist laut IoM (2001) auch, ob Molybdän-Aufnahmen von bis zu 2 mg pro Tag und Person den Kupferstoffwechsel in normal Kupfer-versorgten Personen stören. Die Daten von Turnlund and Keyes (2000) sprechen dagegen.

Zur Kanzerogenität des Molybdäns nach oraler Aufnahme sind keine Daten verfügbar.

Als Grundlage einer humantoxikologischen Bewertung sei deshalb hier zunächst auf die Bewertung des IoM (2001) zurückgegriffen. Ihr Ausgangspunkt sind reproduktionstoxische Effekte von Molybdän in Sprague-Dawley-Ratten und in Mäusen mit einem LOAEL von ca. 1,5 mg/kg·d in beiden Spezies und einem NOAEL von 0,9 mg/kg·d in den SD-Ratten.

Zur Übertragung dieses NOAEL auf den Menschen verwendet das IoM (2001) einen Extrapolationsfaktor (EF) von 10 für zwischenartliche Unterschiede zwischen Mensch und Tier (hier: SD-Ratte) und einen innerartlichen EF von 3, weil wesentliche Unterschiede der Aufnahme und Ausscheidung von Molybdän innerhalb der menschlichen Population nicht zu unterstellen sind, sofern Kupfermangel (Tagesaufnahme weniger als 0,5 mg Cu pro Tag und Person) auszuschließen ist oder verhindert werden kann.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich eine lebenslang gesundheitlich duldbare Aufnahme an Molybdän für den Menschen in Höhe von $\text{NOAEL}/30 = \text{TDI} = 30 \mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{d}$ (IoM, 2001). Die dazugehörige Konzentration beträgt mit den üblichen Expositionsannahmen 100 μg Mo/l.

Folgt man dagegen der Option, auch kupferdefiziente Personen sicher gegen zu hohe Molybdän-Aufnahmen zu schützen, wäre auf den genannten NOAEL aus dem Tierversuch ein innerartlicher Extrapolationsfaktor von 10, zusammen mit dem zwischenartlichen also insgesamt ein EF_{ges} von 100 anzurechnen. Auf Grundlage dieser sehr konservativen Risikobewertung erhielte man eine gesundheitlich lebenslang duldbare Aufnahme in Höhe von $\text{NOAEL}/100 = \text{TDI} = 10 \mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{d}$. Der humantoxikologisch begründete Wert beträgt somit 35 μg Molybdän pro Liter.

Ökotoxikologische Bewertung

Zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften wurde im Rahmen des gesetzlichen Normungsverfahrens in den Niederlanden eine PNEC von 340 µg Mo/l auf der Grundlage des NOEC-Wertes von 3,4 mg Mo/l für die Alge *Pseudokirchneriella subcapitata* mit einem Ausgleichsfaktor von 10 abgeleitet (van Vlaardingen und Verbruggen, 2009).

Unter Berücksichtigung des Pfades „secondary poisoning“ wurde für Molybdän im Rahmen des gesetzlichen Normungsverfahrens in den Niederlanden eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 136 µg/l festgelegt (MR Monitoring, 2010). Da dieser Pfad für das Grundwasser keine Rolle spielt und die Akkumulationsneigung des Molybdäns schon für die humantoxikologische Bewertung analog TrinkwV berücksichtigt wurde, wird er hier nicht einbezogen, sondern ausschließlich die PNEC.

Literatur

Anke, M. (1989): Mineralstoffe. In Macholz, R. und Lewerenz, H.J. Hrsg., "Lebensmitteltoxikologie", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 270 – 313

Davis, G.K. (1984): Molybdän. In: E. Merian et al., Hrsg., „Metalle in der Umwelt“, VCH, Weinheim, 479 – 485

Fungwe, T.V.; Buddingh, F.; Demick, D.S.; Lox, C.D.; Yang, M.T.; Yang, S.P. (1990): The role of dietary molybdenum on estrous activity, fertility, reproduction and molybdenum and copper enzyme activities of female rats. *Nutr. Res.* 10: 515 – 524

IoM (2001): Molybdenum. Chapter 11 in: Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium and Zinc. Institute of Medicine – Food and Nutrition Board/Panel on Micronutrients, National Academy Press, Washington DC, pp. 420 – 441

Jeter, M.A.; Davis, G.K. (1954): The effect of dietary Mo upon growth, haemoglobin, reproduction and lactation of rats. *J Nutr* 54, 215 – 220

Kovalskiy, V.V.; Yarovaya, G.A.; Shmavonyan, D.M. (1961): Changes of purine metabolism in man and animals under conditions of molybdenum biogeochemical provinces. *Zh. Obshch. Biol.* 22: 179 – 191 (Russian trans.)

MR Monitoring (2010): Ministerielle regeling monitoring kaderrichtlijn water vom 14. April 2010 (Niederländischer Staatscourant 2010 Nr. 5615)

NRC (1989): Recommended Dietary Allowances. National Research Council, National Academy of Sciences, 10th Ed., National Academy Press, Washington, DC

Pennington, J.A.T.; Jones, J.W. (1987): Molybdenum, nickel, cobalt, vanadium, and strontium in total diets. *J. Am. Diet. Assoc.* 87: 1644–1650

Schroeder, H.A.; Mitchener, M. (1971): Toxic effects of trace elements on the reproduction of mice and rats. *Arch Environ Health* 23, 102–106

Seeger, R. (1990): Molybdän. In: „Giflexikon“, Ergänzbare Handbuch, Teil 2, Monographien, 1. Ergänzungslieferung; Seeger, R. und Neumann, H.G. Hrsg., Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart

Thomas, J.W.; Moss, S. (1951): The effect of orally administered Mo on growth, spermatogenesis and testes histology of young dairy bulls. *J Dairy Sci* 34, 929–934

Tsongas, T.A.; Meglen, R.R.; Walravens, P.A.; Chappell, W.R. (1980): Molybdenum in the diet: an estimate of average daily intake in the United States. Am. J. Clin. Nutr. 33: 1103 – 1107

Turnlund, J.R.; Keyes, W.R. (2000): Dietary molybdenum: Effect on copper absorption, excretion and status in young men. *In*: Roussel, A.M., Anderson, R.A., Favier, A. (eds.), Trace elements in Man and Animals 10. New York, Kluwer Academic

U.S. EPA (1979): Human health effects of molybdenum in drinking water. Cincinnati, OH., EPA-600-79-006

van Vlaardingen, P.L.A.; Verbruggen, E.M.J. (2009): Aanvulling milieurisicogrenzen water voor negen sporenelementen. RIVM Briefrapport 601714011/2009, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, NL-Bilthoven; <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601714011.pdf>

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
analog DIN EN ISO 5961:1995-05	Graphitrohr-AAS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie
DIN EN ISO 11885:2009-09	ICP-OES	0,01 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Nickel

Substanzname	Nickel (Ni)
CAS-Nr.	7440-02-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	7
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	20
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	4 (RL 2008/105/EG, geändert durch RL 2013/39/EU) 3,6 (EU, 2008)
Basiswert (µg/l)	7,1

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der gerundete¹ Basiswert, da die Umweltqualitätsnorm als der niedrigste toxikologisch begründete Wert unterhalb des Basiswertes liegt.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 20 µg/l genannt. Der als gesundheitsbasiert bezeichnete Wert der WHO (2011) von 70 µg/l soll auch nickelsensitive Individuen vor einer allergischen Kontaktdermatitis schützen. Der Wert wird wegen Unsicherheiten bezüglich perinataler Effekte als vorläufig bezeichnet und basiert auf einem TDI von 12 µg/kg Körpergewicht. Er sieht eine 20 %ige Allokation des TDI für das Trinkwasser vor. Bis 2005 nannte die WHO noch zwei „guideline values“: 130 µg/l für normal empfindliche Personen und 70 µg/l für empfindliche Personen, jeweils auf neuer Datenbasis im Vergleich zu dem Wert von 1993 bis 2004, der bei 20 µg/l lag.

Ökotoxikologische Bewertung

In der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU wurde für Nickel eine Umweltqualitätsnorm von 4 µg/l (EU, 2011) festgelegt, die die bisherige UQN der Richtlinie 2008/105/EG (Umweltqualitätsnormrichtlinie) ändert und damit ersetzt.

Literatur

¹ Die Rundung erfolgte durch LABO-Vorschlag.

EU (2008): European Union Risk Assessment Report – Nickel (Final report May 2008, rapporteur Denmark; http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/nickelreport311.pdf)

EU (2011): Nickel EQS Dossier;
https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/Nickel%20EQS%20dossier%202011.pdf

Hommen, U. (2011): Effekte von Nickel auf Algen und Wirbellose in Süßwassermikrokosmen. Hrsg.: Fraunhofer IME (Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie), Jahresbericht 2010/2011, Schmallenberg, S. 72 – 73

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38406 – 11-2: 1991-09	Graphitrohr-AAS	0,005 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
DIN EN ISO 11885: 2009-09	ICP-OES	0,01 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Quecksilber

Substanzname	Quecksilber (Hg)
CAS-Nr.	7439-97-6
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	1,0
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,05 (OGewV, 2011)
Basiswert (µg/l)	0,09*

* Wert ist durch veraltete hohe Nachweisgrenze beeinflusst

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der gerundete² Basiswert, da die Umweltqualitätsnorm als der niedrigste toxikologisch begründete Wert unterhalb des Basiswertes liegt.

Humantoxikologische Bewertung

Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) nennen für Quecksilber einen Höchstwert von 1,0 µg/l. Dieser Wert wurde auch noch in den „Guidelines for Drinking-water Quality“ (WHO, 1993) ausgewiesen und ist für Gesamt-Quecksilber vorgesehen (mit bis zu 100 % org. Hg). Die WHO (2011) nennt für anorganisches Quecksilber allein einen Wert von 6 µg/l, der auf einem TDI von 2 µg/kg Körpergewicht basiert und aus einem NOAEL von 0,23 mg/kg·d errechnet wurde. Zu dem NOAEL gab es bei höheren Dosen in einer 26-Wochenstudie mit Ratten Niereneffekte. Eingerechnet wurden ein „Unsicherheitsfaktor“ von 100 (jeweils 10 für Inter- und Intraspeziesvariabilität), eine Adjustierung der Dosierung (von fünf auf sieben Tage pro Woche) sowie eine 10 %ige Allokation.

Ökotoxikologische Bewertung

Für Quecksilber existiert eine große Zahl chronischer aquatischer NOEC/EC₁₀-Werte von Organismen aus neun verschiedenen taxonomischen Gruppen (EU, 2005). Dabei sind Süß- und Salzwasser mit je sieben Gruppen vertreten.

Da am unteren Ende der Empfindlichkeitsverteilungen kein Unterschied zwischen Süß- und Salzwasserorganismen besteht, können beide Ökosysteme kombiniert werden. In der kombinierten Verteilung sind lediglich höhere Pflanzen nicht mit Testergebnissen vertreten. Da diese jedoch bekanntermaßen nicht zu den empfindlichsten Organismen gehören, üben sie

² Die Rundung erfolgte durch LAWA-AG-Vorschlag.

keinen Einfluß auf den HC₅-Wert einer gemeinsamen Verteilungsfunktion für Süß- und Salzwasser aus. Dieser liegt bei 0,142 µg/l mit 90 %igen-Vertrauensgrenzen (CI) von 0,054 bis 0,284 µg/l.

Die entsprechenden Werte für Süßwasser allein liegen bei HC₅ = 0,160 (CI = 0,022 – 0,332), für Salzwasser bei HC₅ = 0,143 (CI = 0,033 – 0,360). Bei dem engen Vertrauensintervall (der Unterschied zwischen 5 %iger und 95 %iger Sicherheit beträgt nur einen Faktor 5) ist ein Ausgleichsfaktor von 3 ausreichend für die Ableitung der PNEC: HC₅/3 = 0,047 µg Hg/l. Diese PNEC wurde als UQN in die Richtlinie 2008/105/EG mit dem Hinweis übernommen, dass ausgehend von dieser UQN der Pfad „secondary poisoning“ von den Mitgliedstaaten noch zu berücksichtigen ist. Falls die Mitgliedstaaten von diesem Ableitungsweg keinen Gebrauch machen, ist die UQN der Richtlinie 2008/105/EG von 20 µg/kg für Biota anzuwenden.

Methylquecksilber, das in der Umwelt durch mikrobielle Methylierung aus anorganischem Quecksilber entsteht und in der Nahrungskette stark akkumuliert, führt bei chronischer Fütterung an Vögeln zu Störungen des Hormonsystems. Die Folgen sind homosexuelles Paarungsverhalten und verminderter Bruterfolg (Heath & Frederick, 2005). Frederick und Jayasena (2010) geben einen LOAEL von 0,05 ppm im Futter ($\triangleq$ ca. 7,8 µg/kg Vogel d) für diesen Effekt an und zitieren eine Reihe von Publikationen aus den letzten 12 Jahren als Beleg für die endokrine Wirksamkeit von Umweltkontaminanten einschließlich des Methylquecksilbers. Im Falle des Methylquecksilbers ist die Übertragbarkeit auf den Menschen schwierig.

Die Umweltqualitätsnormen von 0,05 µg/l und von 20 µg/kg der Richtlinie 2008/105/EG wurden in die OGeV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen.

Literatur

EU (2005): EQS Substance data sheet – Priority substance no. 21 – Mercury and its compounds, CAS-No. 7439-97-6; Final draft, Brussels, 15 January 2005; https://circabc.europa.eu/sd/d/ff8e163c-71f6-4fc0-98ef-875a20add4c8/21_Mercury_EQSdatasheet_150105.pdf

Frederick, P.C.; Jayasena, N. (2010): Altered pairing behaviour and reproductive success in White Ibises exposed to environmentally relevant concentrations of methylmercury. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences; <http://dx.doi.org/10.1098%2Frsob.2010.2189>

Heath, J.A.; Frederick, P.C. (2005): Relationships among mercury concentrations, hormones, and nesting effort of White Ibises (*Eudocimus albus*) in the Florida Everglades. The Auk 122(1), 255 – 267

OGeV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGeV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429); <http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

WHO (1993): Guidelines for drinking-water quality. Vol.1: Recommendations; 2nd edition. World Health Organization, CH-Geneva

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first and second addenda – 4th edition, World Health Organization, CH-Geneva;

http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	Untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN 12846:2012-08	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (mit und ohne Anreicherung)	0,00001 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit und ohne Anreicherung
DIN EN ISO 17852: 2008-04	Atomfluoreszenzverfahren (AFS)	0,00001 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Selen

Substanzname	Selen (Se)
CAS-Nr.	7782-49-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	3
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	3 (OGewV, 2011)
Basiswert (µg/l)	1,3

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) nennen als Höchstwert für Selen 10 µg/l. Dieser Wert basiert auf einer älteren Empfehlung der „Guidelines for Drinking-water Quality“ (WHO, 1996), der eine NOAEL-Schätzung von 4 µg/kg·d zugrunde liegt. Diese einem TDI vergleichbare Tagesdosis, von der 10 % dem Trinkwasserpfad zugeteilt wurden, stammt aus einer Studie mit 142 Personen, die im Mittel täglich 0,24 mg (Maximum 0,72 mg) Selen mit der Nahrung aufnahmen und keine klinischen oder biochemischen Zeichen einer Vergiftung zeigten.

Eine neuere Empfehlung der WHO (2011) legt die „Obergrenze“ des TDI von 6,7 µg/kg·d und eine 20 %ige Allokation zum Trinkwasserpfad zugrunde und kommt somit zu einem Leitwert von 40 µg/l. Diese Empfehlung ist (noch) nicht umgesetzt.

Selen ist für den Menschen essentiell, Erwachsenen wird eine tägliche Aufnahme von etwa 0,5 µg/kg Körpergewicht empfohlen (WHO, 2011).

Ökotoxikologische Bewertung

Die relativ große Anzahl an NOEC-Werten für verschiedene Spezies (n = 23) erlaubt die Berechnung eines HC₅-Werts (5. Perzentil) mittels der Empfindlichkeitsverteilung der Arten (SSD). Bei Verwendung sämtlicher Daten (bei mehreren Daten/Spezies: geometrischer Mittelwert) ergeben die Berechnungen einen HC₅-Wert von 5,2 µg/l. Aufgrund der sehr großen Datenmenge wird der Ausgleichsfaktor auf 2 abgesenkt. Damit ergibt sich eine PNEC von 2,5 µg/l (Nendza, 2003). In der OGeV (2011) ist ein gerundeter Wert von 3 µg/l als UQN festgelegt worden.

Literatur

Nendza, M. (2003): Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern; Umweltbundesamt, Berlin, F+E-Vorhaben 202 24 276, UBA-FB 000583

OGeV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGeV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. Monograph Vol. 2, 2nd ed.; International Programme on Chemical Safety (IPCS), World Health Organization, CH-CH-Geneva

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38405-23-2: 1994-10	Hydrid-AAS	0,001 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 23: Bestimmung von Selen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Thallium

Substanzname	Thallium (Tl)
CAS-Nr.	7440-28-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l): Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,8
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,2 (OGewV, 2011)
Basiswert (µg/l)	0,06

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Thallium übt seine toxische Wirkung durch Verdrängung des Kaliums aus und greift daher in zentrale Funktionen aller (pflanzlichen und) tierischen Zellen ein (Glykolyse, Proteinsynthese, Aufrechterhaltung des Membranpotentials). Thalliumverbindungen sind hochtoxisch, 2 – 4 mg Tl/kg Körpergewicht stellen nach oraler Aufnahme für den Menschen die niedrigste Letaldosis dar (NIOSH, 2003). Das Wirkungsbild nach akuter und chronischer Exposition ist ähnlich: Charakteristisch sind Haarausfall (Alopezie), Polyneuritis und ZNS-Schädigungen, Kachexie, Kardiotoxizität und Niereneffekte, nach akuter Belastung auch gastrointestinale Effekte. Fallberichte dokumentieren nach massiven Vergiftungen innerhalb des ersten Schwangerschaftsdrittels reproduktionstoxische Effekte und Fruchtschädigungen.

Aus Tierstudien werden weiterhin nach subchronischer oraler Exposition Testestoxizität und Lebereffekte berichtet; fruchtschädigende Wirkungen wurden in einer Teratogenitätsstudie an der Ratte beobachtet. Nach chronischer Exposition gegenüber Tl mit dem Trinkwasser kam es bei Ratten zu Alopezie, Polyneuritis und erhöhter Mortalität.

Thalliumsalze sind in bakteriellen Systemen und Hefen nicht mutagen; Gen- und Chromosomenmutationen wurden in vitro in Untersuchungen an V79- und CHO-Zellen gefunden. In Säugerzellen induzierten Tl-Salze DNA-Strangbrüche. In vivo wurde nach oraler Gabe an Hamstern keine erhöhten SCE-Raten beobachtet; aus einer Fallbeschreibung nach oraler Aufnahme von Tl-Sulfat (200 mg) wird eine deutlich erhöhte Mikrokern-Rate in peripheren Blutlymphozyten berichtet.

Aus Beobachtungen am Arbeitsplatz und aus Tierstudien ergaben sich - bei allerdings eingeschränkter Studienqualität - keine Hinweise auf kanzerogene Wirkungen.

Bisherige Vorgehensweisen zur Ableitung einer tolerablen Körperdosis der langfristig oralen TI-Aufnahme:

Die Datenlage zur Ableitung einer tolerablen Körperdosis der langfristigen oralen Aufnahme ist wenig befriedigend. Die US EPA (2003) leitet auf der Grundlage einer eigenen subchronischen Studie aus 1986 an Sprague-Dawley-Ratten nach Exposition gegenüber TI(I)-Sulfat (Körperdosen im Bereich von 0,01 bis 0,25 mg $\text{TI}_2\text{SO}_4/\text{kg} \cdot \text{d}$ oder von 0,008 bis 0,20 mg $\text{TI}/\text{kg} \cdot \text{d}$, Schlundsondenapplikation) einen NOAEL von 0,25 mg $\text{TI}_2\text{SO}_4/\text{kg} \cdot \text{d}$ und von diesem mit einem Gesamt-EF von 3000 eine RfD von 0,08 $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{d}$ ab.

In den „Drinking Water Standards and Health Advisories“ der US EPA (2011) wird ein „Maximum Contaminant Level“ von 2 $\mu\text{g}/\text{l}$ genannt.

Die WHO Task Group on Environmental Health Criteria for Thallium (WHO, 1996) führt aus, dass die geschätzte tägliche orale Aufnahme durch den Menschen, die mit einer TI-Urinkonzentration von 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ korrespondiert, annähernd 10 μg Thallium in Form löslicher Verbindungen beträgt. Dabei wird als unwahrscheinlich angesehen, dass eine Exposition, die zu einer Thallium-Urinkonzentration unterhalb von 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ führt, beim Menschen zu adversen gesundheitlichen Effekten führt. In der nichtexponierten Allgemeinbevölkerung wurde aus der Gesamtheit dreier separater Studien eine Thallium-Urinkonzentration von im Mittel zwischen 0,3 und 0,4 $\mu\text{g}/\text{l}$ mit einer Spannweite von 0,06 bis 1,2 $\mu\text{g}/\text{l}$ und eine Thallium-Gesamtaufnahme über Nahrung, Trinkwasser und Luft von weniger als 5 $\mu\text{g}/\text{d}$ abgeschätzt, wozu Trinkwasser und die Luft nur zu einem sehr kleinen Anteil beitragen.

Hassauer et al. (2002) ermittelten aus der subchronischen Studie von Formigli et al. (1986) einen LOAEL von 0,77 mg $\text{TI}/\text{kg} \cdot \text{d}$ für den Endpunkt testikuläre Effekte (histologische Hodenveränderungen und reduzierte Spermienmobilität). Auf die formale Ableitung eines TRD-Wertes der langfristigen oralen Aufnahme auf dieser Grundlage wird von den Autoren nach Konsentierungsdiskussion in Übereinstimmung mit dem Expertenvotum verzichtet, weil auf der Basis des subchronischen LOAEL ein zu hoher Gesamt-EF von 10.000 zu veranschlagen wäre.

Grundlage für die Ableitung einer vorläufigen tolerierbaren Körperdosis der langfristig oralen Aufnahme ist die subchronisch orale Studie der US EPA von 1986. Die Autoren der Studie benennen selbst keinen NOAEL oder LOAEL. Auf der Grundlage der in der Hochdosis-Gruppe beobachteten Alopezie, Lakrimation und Exophthalmie sowie der gegenüber der Vehikel-Kontrolle veränderten SGOT-, GGT-, Serum-Glucose- und anorg. PO_4 -Werte als den kritischen Effekten wird ein LOAEL von 0,25 mg $\text{TI}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ Körpergewicht bzw. 0,2 mg TI/kg Körpergewicht vorgeschlagen. Die höchste geprüfte Dosis von 0,25 mg/($\text{kg} \cdot \text{d}$) wird damit im Gegensatz zur Bewertung der US EPA (2003) in IRIS insbesondere auch wegen der beobachteten klinisch-chemischen Befunde (Bartsch, 2002) als LOAEL und nicht als NOAEL gewertet.

Mit dem LOAEL in Höhe von 0,25 mg $\text{TI}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ Körpergewicht oder 0,2 mg TI/kg Körpergewicht und dem Gesamt-Extrapolationssfaktor ($\text{EF}_{\text{ges.}}$) von 900, der jeweils einen EF 3 zur Extrapolation LOAEL auf NOAEL und EF 3 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition, EF 10 zur Übertragung vom Tier auf den Menschen und EF 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen einschließt, ergeben sich auf der Grundlage der beschriebenen subchronisch oralen Studie an Sprague-Dawley Ratten vorläufige tolerable Körperdosen von rechnerisch 277,8 ng $\text{TI}_2\text{SO}_4/\text{kg} \cdot \text{d}$ oder 222,2 ng $\text{TI}/\text{kg} \cdot \text{d}$, gerundet 280 ng $\text{TI}_2\text{SO}_4/\text{kg} \cdot \text{d}$ oder 220 ng $\text{TI}/\text{kg} \cdot \text{d}$, bei einer angenommenen Resorption von 100 %. Wegen der Geringfügigkeit der Effekte beim LOAEL wird in diesem Falle ein verminderter EF von 3 für die LOAEL/NOAEL-Extrapolation und unter Berücksichtigung vorliegender Daten zur Toxikokinetik ein EF in Höhe von 3 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition eingerechnet.

Zur Berechnung eines humantoxikologisch begründeten Wertes für Thallium wird eine vorläufige tolerable Körperdosis der langfristigen oralen Aufnahme von 277,8 ng Ti_2SO_4 /kg · d und 222,2 ng TI/kg · d zugrunde gelegt. Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasserverbrauch/d, anteilige Ausschöpfung der orientierenden Körperdosis der langfristigen oralen Aufnahme von 10 %) errechnet sich dann ein humantoxikologisch begründeter Wert für Thallium von rechnerisch 0,77 µg/l, gerundet 0,8 µg/l.

Ökotoxikologische Bewertung

Im Rahmen der Ableitung von UQN für die OGewV (2011) wurde auf der Grundlage des niedrigsten EC_{10} -Werts (van Vlaardingen et al., 2005) von 1,6 µg/l für Krebse (*Hyalella azteca*) und einem Ausgleichsfaktor von 10 eine UQN von 0,2 µg/l für Thallium festgelegt.

Literatur

Bartsch, W. (2002): Fraunhofer Institut für Toxikologie und experimentelle Medizin Hannover: Persönliche Mitteilung

Formigli, L.; Scelsi, R.; Poggi, P.; Gregotti, C.; Di Nucci, A.; Sabbioni, E. (1986): Thallium-induced testicular toxicity in the rat. Environ. Res. 40, 531-539

Hassauer, M.; Kalberlah, F.; Griem, P. (2002): Thallium und Verbindungen. Textzahl D 903. In: Eikmann, Th.; Heinrich, U.; Heinzow, B.; Konietzka, R. (Hrsg.) Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung (GvU), 6. Erg.-Lfg. 6/02. Erich Schmidt, Berlin

NIOSH – National Institute of Occupational Safety and Health (2003): Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS). CD-ROM-Datenbank. Silver Platter, USA

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

US EPA (2003): Thallium (I) sulphate. Integrated Risk Information System (IRIS);
<http://www.epa.gov/iris/>

US EPA (2011): Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, EPA 820-R-11-002, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC

van Vlaardingen, P.L.A.; Posthumus, R.; Posthuma-Doodeman, C.J.A.M. (2005): Environmental Risk Limits for Nine Trace Elements. RIVM, Bilthoven, RIVM report 601501029/2005;
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501029.pdf>

WHO (1996): Environmental Health Criteria 182 Thallium. World Health Organization, CH-Geneva;
http://www.who.int/pes/ehc/summaries/ehc_182.html#top

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Vanadium

Substanzname	Vanadium (V)
CAS-Nr.	7440-62-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	4
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	4
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	5,1 (MR Monitoring, 2010)
Basiswert (µg/l)	1,7

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Für langfristige orale Expositionen mit Vanadiumverbindungen wurde ein TRD-Wert für nicht krebserregende Wirkungen von 150 ng Vanadium/ kg · d abgeleitet (Hassauer et al., 2003). Dies entspricht (gerundeten) Zufuhren von 1 µg V/ kg · d als Vanadat (Resorptionsrate 15 %), 5 µg V/ kg · d als Vanadiumpentoxid (Resorptionsrate 3 %) oder 15 µg V/ kg · d als Vanadylverbindung (Resorptionsrate 1 %).

Schlüsselstudie für den genannten TRD-Wert ist die Arbeit von Domingo et al. (1985), in der an Ratten ein LOAEL von 50 mg/l (für histopathologische Veränderungen in Lungen, Nieren und Milz; zugeführte Dosis 2,74 mg V/ kg · d, resorbierte Körperdosis 411 µg V/ kg · d) und ein dazugehöriger NOAEL von 10 mg/l (zugeführte Dosis 0,55 mg V/ kg · d; resorbierte Körperdosis von 83 µg V/ kg · d) gemessen worden war. Für die Extrapolation auf eine lebenslange Exposition, auf den Menschen und auf empfindliche Bevölkerungsgruppen wurde ein Gesamtfaktor von insgesamt 500 eingerechnet (Zeitextrapolation EF = 5, Interspeziesextrapolation EF = 10 und Intraspeziesextrapolation EF = 10). Diese relativ weite Extrapolation kennzeichnet eher die schlechte Datenlage namentlich zur Extrapolation subchronisch → chronisch.

Wegen der fehlenden Risikoabschätzung zum krebserzeugenden Potential von Vanadiumverbindungen, die von MAK (2006) positiv bestätigt wurde, soll hier analog zur Ableitung von Trinkwasser-Leitwerten durch die WHO (2004) für solche Stoffe verfahren werden, denen ein (noch) nicht quantifizierbares karzinogenes Potential zuzusprechen ist. Dies erscheint angebracht, nachdem fünfwertiges V über einen Redox-Mechanismus auch in der Leber unter Bildung von Hydroxylradikalen zu vierwertigem V reduziert werden kann (nachgewiesen mit Rattenleber-Mikrosomen, Shi und Dalal, 1992) und es deshalb sehr wahrscheinlich erscheint, dass das fünfwertige V (als VO_3^{1-} oder VO_4^{3-}) oder das im Stoffwechsel mit ihm im

Gleichgewicht stehende vierwertige V (als VO^{2+}) für das krebserzeugende Potential von V verantwortlich ist (MAK, 2006). Das kanzerogene Potential von V ist deshalb einerseits pfad-unabhängig und andererseits all seinen Wertigkeitsstufen zuzuschreiben. Dosisabhängig nicht signifikant erhöht gefundene Lungentumoren nach intraperitoneal gegebenem Vanadiumacetylacetonat (Vanadiumpentan-2,4-dion, $\text{V}(\text{O})(\text{acac})_2$, Stoner et al., 1976) sowie die gentoxische Wirkung verschiedener V-Verbindungen *in vivo* und in Keimzellen (Übersicht bei MAK, 2006) stützen diese Annahmen.

Auf die oben zur Abwehr nicht krebserzeugender Wirkungen errechnete Dosis kann demnach ein zusätzlicher Sicherheitsfaktor von $\text{SF} = 10$ eingerechnet werden, so dass der resultierende Trinkwasserleitwert zusammen mit den bereits angewandten Faktoren einen Gesamtfaktor von 5.000 enthielte.

Toxikologische Bewertungen mit Hilfe von Gesamtfaktoren > 3.000 signalisieren allerdings eine sehr unsichere Datenlage (Kalberlah et al. 1999). Es erscheint für praktische Zwecke jedoch vertretbar, die Bewertung der Unsicherheit zur „Extrapolation subchronisch $\rightarrow$ chronisch“ (s.o., $\text{EF} = 5$) und der Unsicherheit zur Höhe des karzinogenen Potentials ($\text{SF} = 10$) zu einem einzigen Faktor in Höhe von 30 zusammenzufassen. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich mit den bereits erwähnten üblichen *Standard*-Expositionsannahmen (70 kg Körpergewicht, 2 Liter Trinkwasserverbrauch pro Tag, 10 % Ausschöpfung einer lebenslang gesundheitlich duldbaren Dosis über den Trinkwasserpfad) vorläufige Trinkwasserleitwerte in Höhe von 0,58 $\mu\text{g/l}$ für Vanadat (15 % Resorption), in Höhe von 2,92 $\mu\text{g/l}$ für Vanadiumpentoxid (3 % Resorption) und in Höhe von 8,75 $\mu\text{g/l}$ für Vanadylverbindungen (1 % Resorption).

Angesichts der relativ geringen Unterschiede in der Toxizität verschiedener Oxidationsstufen, die in der Praxis analytisch auch nur schwer getrennt bestimmbar sind, und, da der Wert für Vanadat unterhalb des Basiswertes von 1,6 $\mu\text{g V/l}$ für das 90. Perzentil der Hintergrundkonzentration in Deutschland liegt, wird hier auf eine differenzierte Bewertung von Vanadiumverbindungen unterschiedlicher Oxidationsstufen verzichtet. Der humantoxokologisch abgeleitete Wert für Vanadium wird auf 4 $\mu\text{g/l}$ gesetzt.

Bewertungen anderer Institutionen weisen formal höhere tolerierbare Körperdosen aus (OEHHA, 2000; IoM-FNB, 2001; ATSDR, 2009; ISS, 2011). Unter Berücksichtigung einer Wirkungsverstärkung mit der Zeit (Zeitextrapolation), die teilweise nicht vorgenommen wurde oder für die jeweiligen Zwecke nicht notwendig war (Intermediärwerte der ATSDR), und unter der Berücksichtigung der möglichen Kanzerogenität ergeben sich aber die gleichen Ergebnisse oder leicht strengere Werte wie für den hier abgeleiteten Wert.

Nach den Daten verschiedener Länder liegt die tägliche Vanadiumzufuhr mit der Nahrung in einem Bereich zwischen 10 und 70 μg . Die WHO geht von einer durchschnittlichen Aufnahme von 20 $\mu\text{g/d}$ aus. Dieser Wert wird in UBA (1999) als plausible Angabe zur durchschnittlichen Hintergrundbelastung angesehen. Unter Berücksichtigung einer möglichen höheren Aufnahme über Mineralwässer nehmen diese Autoren eine Hintergrundbelastung über Trink-/Mineralwasser von insgesamt 5 $\mu\text{g/l}$ (entsprechend 10 $\mu\text{g/d}$ bei einem Verbrauch von 2 l/d) an. Somit ergibt sich aus den beiden Pfaden Nahrung und Trink-/Mineralwasser eine geschätzte Gesamtaufnahme von 30 $\mu\text{g/d}$, was bei einem Körpergewicht von 70 kg einer zugeführten Körperdosis von 0,43 $\mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ entspricht. Damit ist die tolerierbare tägliche Zufuhr von 1 $\mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ durch die Hintergrundbelastung von Nahrung und Trinkwasser zu 43 % ausgelastet.

Ökotoxikologische Bewertung

Im Rahmen des gesetzlichen Normungsverfahrens in den Niederlanden wurde für Vanadium eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 5,1 µg/l festgelegt (MR Monitoring, 2010).

Literatur

ATSDR (2009): Draft Toxicological Profile for Vanadium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry; <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=276&tid=50>

Domingo J., Llobet J., Tomas J., Corbella J. (1985): Short-term toxicity studies of vanadium in rats. Journal of Applied Toxicology 5, S. 418– 421

Hassauer M., Kalberlah F., Griem P. (2003): Vanadium und Verbindungen. In: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung, 8. Erg.-Lfg., Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.), Erich Schmidt Verlag, Berlin

IoM-FNB (2001): Arsenic, boron, nickel, silicon and vanadium. Chapter 13 in: Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc. Vanadium pp. 532-553. Institute of Medicine-Food and Nutrition Board/Panel on Micronutrients. National Academy Press, Washington D.C.

ISS (2011): Fissazione della Concentrazione Massima Ammissibile per il parametro Vanadio, Mod 2201 – Istituto Superiore Sanità, al Ministero della Salute Direzione generale della Sicurezza degli Alimenti e della Nutrizione

Kalberlah F., Hassauer M., Schneider K., Konietzka R. (1999): Methodische Beschreibung des F+E – Vorhabens Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten. In: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung, Erg.-Lfg. 2/99, Ziff. B 010; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.), Erich Schmidt Verlag, Berlin

MAK (2006): Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft: Vanadium und seine anorganischen Verbindungen, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 41. Lieferung, Wiley-VCH Verlag, Weinheim

MR Monitoring (2010): Ministeriële regeling monitoring kaderrichtlijn water vom 14. April 2010 (Niederländischer Staatscourant 2010 Nr. 5615)

OEHHA (2000): Water - notification levels for chemicals in drinking water, Proposed notification level for vanadium. Office of Environmental Health Hazard Assessment; <http://oehha.ca.gov/water/pals/vanadium.html>

Shi, X.; Dalal, N. S. (1992): Hydroxyl Radical Generation in the NADH/Microsomal Reduction of Vanadate, Free Radical Res Comms 17, No 6, 369 – 376

Stoner, G. D.; Shimkin, M. B.; Troxell, M. C., et al., 1976: Test for Carcinogenicity of Metallic Compounds by the Pulmonary Tumor Response in Strain A Mice, Cancer Res 36, 1744 – 1747

UBA (1999): Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten; Grundwerk XII/99, Kennziffer H 966; Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K., herausgegeben vom Umweltbundesamt – UBA; Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN: 3-503-05825-7

WHO (2004): Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition, Volume 1, Recommendations, World Health Organization, CH-Geneva

Shi, X.; Dalal, N. S. (1992): Hydroxyl radical generation in the NADH/microsomal reduction of vanadate, Free Radical Res Comms 17, No 6, 369–376

Stoner, G. D.; Shimkin, M. B.; Troxell, M. C., et al. (1976): Test for carcinogenicity of metallic compounds by the pulmonary tumor response in strain A mice, Cancer Res 36, 1744–1747

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17294-2: 2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Zink

Substanzname	Zink (Zn)
CAS-Nr.	7440-66-6
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	60
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	5000
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	7,8 (EU, 2010)
Basiswert (µg/l)	57,6

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der gerundete³ Basiswert, da der niedrigste toxikologisch abgeleitete Wert unterhalb des Basiswertes liegt.

Humantoxikologische Bewertung

Zink ist ein lebensnotwendiges Schwermetall. Der durchschnittliche tägliche Bedarf liegt bei ca. 15 mg für Erwachsene und bei ca. 10 mg für Kinder. Er wird fast ausschließlich über die Nahrung gedeckt. Sehr hohe Zinkkonzentrationen ab 30 mg/l im Trinkwasser können Übelkeit und Erbrechen verursachen (Meyer und Roßkamp, 1991). Diese Konzentration kann deshalb formal als LOAEL_{hmn} bezeichnet werden. Bei 2 Liter Trinkwasseraufnahme pro Tag entspricht sie einer täglichen Dosis von 60 mg/d bzw. 1 mg/kg·d. Eine zehnfach niedrigere Dosis von 0,1 mg/kg·d (3 mg/l Trinkwasser) wird zweifellos gut vertragen.

In Tierversuchen verursacht die übermäßige Zugabe von Zink zum Futter Entzündungen im Magen-Darm-Trakt und zum Trinkwasser pathologische Veränderungen in Pankreas und Nebenniere. Die Angaben über den NOAEL für Ratten bei chronischer Aufnahme löslicher Zinksalze liegen zwischen 1,8 und 125 mg Zn/kg·d (Meyer & Roßkamp, 1991). Bei Extrapolation auf einen NOAEL_{Ratte} mittels eines EF von 10 erhält man die Spanne von 0,18 bis 12,5 mg/kg·d, die allein über das Trinkwasser zugeführt einem Konzentrationsbereich von 5,4 bis 375 mg/l entspräche. So lässt sich aus Beobachtungen an Mensch und Tier die Aussage ableiten, dass eine humantoxikologisch begründete Leitkonzentration im Trinkwasser oberhalb von 5 mg/l angesiedelt sein muss.

Die Konzentration von 5 mg/l entspricht einem Richtwert der Trinkwasserverordnung von 1990 (Anlage 7), der in der aktuell geltenden Fassung entfallen ist (TrinkwV, 2001), um die Zahl der Analysenparameter nicht ausufern zu lassen. Nach Meyer und Roßkamp (1991)

³ Die Rundung erfolgte durch LABO-Vorschlag.

wurde dieser Wert nicht toxikologisch begründet, sondern im Hinblick auf Geschmacksbeeinträchtigung und opaleszente Trübung festgelegt.

Ökotoxikologische Bewertung

Aus der Empfindlichkeitsverteilung von repräsentativ ausgewählten Süßwasserarten wurde im Jahr 2008 (EU, 2010) ein HC₅-Wert von 15,5 µg/l für gelöstes Zink in Süßwasser auf der Grundlage des 50 %igen Zuverlässigkeitsniveaus unter Anwendung einer lognormalen Verteilung bestimmt und unter Anwendung eines Ausgleichsfaktors von 2 eine PNEC von 7,8 µg/l ermittelt. Diese PNEC ist als UQN-Rhein für die Rhein-relevanten Stoffe verabschiedet worden (IKSR, 2009).

Literatur

EU (2010): European Union Risk Assessment Report, CAS: 7440-66-6, EINECS No: 231-175-3, ZINC METAL; http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/zincmetalreport072.pdf

IKSR (2009): Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe, Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR). Bericht Nr. 164; http://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_de/Berichte/Bericht_Nr._164.pdf

Meyer, E.; Roßkamp, E. (1991): Zink – Vorkommen, Bedeutung und Nachweis. S. 459-471 in: K. Aurand, U. Hässelbarth, H. Lange-Asschenfeldt, W. Steuer, Hrsg., „Die Trinkwasserverordnung“, Erich Schmidt Verlag, Berlin

TrinkwV (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) i. d. F.d. Bek. vom 5. Dez. 1990 (BGBl. I S. 2612)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 11885:2009-09	ICP-OES	0,01 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom- Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
DIN EN ISO 17294-2:2005-02	ICP-MS	0,001 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Chlorid

Substanzname	Chlorid (Cl)
CAS-Nr.	16887-00-6
Geringfügigkeitsschwellenwert (mg/l)	250
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (mg/l)	250
Vorschlag analog TrinkwV (mg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (mg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	94 (Verbruggen, 2008)
Hintergrundkonzentration (mg/l)	Der Chloridgehalt natürlicher Grundwässer liegt bei wenigen mg/l. Höhere Chloridkonzentrationen treten geogen nur bei Grundwässern auf, die in Kontakt zu salzhaltigen Gesteinen stehen.

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Die Überschreitung des GFS-Wertes für Chlorid stellt einen wesentlichen Indikator für eine anthropogen bedingte schädliche Beeinträchtigung des Grundwassers dar. Die Länder können zur Verhinderung flächenhafter Auffüllungen der geogenen Hintergrundwerte auch einen abweichenden Geringfügigkeitsschwellenwert festlegen.

Humantoxikologische Bewertung

Sowohl die TrinkwV (2001) wie die "WHO Guidelines for Drinking-Water Quality" von 2011 und die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) nennen als Höchstwert für Chlorid 250 mg/l. Die Ernährungskommission der Deutschen Gesellschaft für Kinderheilkunde begründete in den 1980er Jahren einen Wert mit der noch nicht voll ausgereiften Funktionsfähigkeit der Niere bei Säuglingen sowie der Belastung des Stoffwechsels bei hohen Salzkonzentrationen im Trinkwasser (Manz, 1991). Chloridkonzentrationen von über 250 mg/l können das Trinkwasser feststellbar geschmacklich verändern und in Abhängigkeit von der Basizität zur Korrosion im Verteilungssystem und im Gefolge zu erhöhten Metallkonzentrationen führen (WHO, 2011).

Ökotoxikologische Bewertung

Es wird die SSD-Methode (Empfindlichkeitsverteilung der Arten) zur Ermittlung eines PNEC-Wertes angewandt. Für die Extrapolation eines HC₅-Wertes von 94 mg/l lagen für 21 Arten NOEC-Werte vor. Unter Berücksichtigung eines Ausgleichsfaktors von 1 wird ein Wert von 94 mg/l abgeleitet (Verbruggen, 2008).

Literatur

Manz, F. (1991): Zur Zubereitung von Säuglingsnahrung mit Mineralwasser. Empfehlungen der Ernährungskommission der Deutschen Gesellschaft für Kinderheilkunde. Sozialpädiatrie 13, 722 – 728.

Verbruggen, E.M.J.; Moermond, C.T.A.; Janus, J.A.; Lijzen, J.P.A. (2008): Afleiding van milieurisicogrenzen voor chloride in oppervlaktewater, grondwater, bodem en waterbodem. Rapport 711701075/2008, <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701075.html>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10304-1:2009-07	Ionen chromatographie	0,1 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits- Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat
DIN EN ISO 10304-4:1999-07	Ionen chromatographie	0,1 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie – Teil 4: Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Cyanid

Substanzname	Cyanid (CN)
CAS-Nr.	57-12-5
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	10 (leicht freisetzbar) 50 (gesamt)
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	50
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Liegt kein freies Cyanid vor, gilt der Wert der Trinkwasserverordnung als Geringfügigkeitsschwellenwert.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und in der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 50 µg/l genannt, der jeweils in Kontinuität zur TrinkwV von 1990 und der EU-Bewertung von 1986 entsprechend beibehalten wurde.

In den „Guidelines for Drinking-Water Quality“ (WHO, 2011) wird für Kurzzeitexpositionen ein Leitwert von (gerundet) 500 µg/l abgeleitet. Dieser Wert basiert auf dem NOAEL für Wirkungen auf die Fortpflanzungsorgane in einer 13-wöchigen Studie mit männlichen Ratten und einem Extrapolationsfaktor von 100 für zwischen- und innerartliche Unterschiede. Es ergibt sich ein „Kurzzeit-TDI“ von 0,045 mg/kg·d. Da der Leitwert vor Kurzzeitexpositionen bis zu fünf Tagen schützen soll, wurde er mit einer 40 %igen Allokation für das Trinkwasser und den Standardannahmen von 60 kg Körpergewicht und 2 Liter Trinkwasserverbrauch pro Tag berechnet. Der Wert ist als konservativ zu betrachten, denn Cyanid wird schnell entgiftet, so dass eine auf den Tag verteilte Aufnahme das Toxizitätspotential weiter reduziert.

Die WHO (2011) weist ferner darauf hin, dass die niedrigste aus der Literatur bekannte Geruchsschwelle bei 170 µg/l und damit unter dem nach gesundheitlichen Kriterien abgeleiteten Kurzzeitwert liegt. Damit besteht die Möglichkeit, dass eine kleine Zahl von Individuen Cyanid in Konzentrationen unter dem gesundheitlich abgeleiteten Wert geruchlich wahrnehmen kann.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 10 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN 38405-7: 2002-04	Ionenchromatographie und potentiometrische Titration	0,02 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 7: Bestimmung von Cyaniden in gering belastetem Wasser mit Ionenchromatographie oder potentiometrischer Titration (D 7)
DIN 38405-13: 2011-04	Spektralphotometrie	0,02 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) – Teil 13: Bestimmung von Cyaniden (D 13)
DIN EN ISO 14403: 2012-10	Fließanalytik (FIA und CFA)	0,02 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mit der kontinuierlichen Fließanalytik

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Fluorid

Substanzname	Fluorid (F)
CAS-Nr.	16984-48-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	900
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	1500
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	400 (Weiches Wasser, < 50 mg CaCO ₃ /l) 900 (Hartes Wasser > 50 mg CaCO ₃ /l) (EU, (2001))
Basiswert (µg/l)	269

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ökotoxikologisch begründete Wert. Da Grundwasser aufgrund der Wechselwirkung mit dem Gestein überwiegend hohe Calciumcarbonatanteile enthält, wird die PNEC für hartes Wasser berücksichtigt.

Humantoxikologische Bewertung

Für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes von Fluorid wurde nicht vom Wert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) von 1500 µg/l, sondern zunächst von 1000 µg/l nach einer toxikologisch fundierten Empfehlung von Hässelbarth (1991) ausgegangen. Dieses Vorgehen ist damit begründet, dass die therapeutische Breite von Fluorid äußerst gering ist, so dass sich in der Größenordnung dieser Richtwerte die für die Karies-Prävention notwendige Konzentration (ca. 0,3 bis >1 mg/l) mit der Zahnschmelz-Fluorose verursachenden Konzentration (0,8 – 1,6 mg/l) überlappt (Menzer & Nelson, 1986; Höring, 2003). Durch Einbau von Fluorid in den Hydroxylapatit des Zahnschmelzes werden Milchzähne resistenter gegen Karies. Unter Zahnschmelz-Fluorose versteht man dagegen kreideartig weiß gefleckten Zahnschmelz, dessen Flecken brüchiger sind als normaler Schmelz und sich schneller abnutzen. Dieser Effekt tritt nur bei den bleibenden Zähnen noch wachsender Individuen auf. Viele Städte und Gemeinden der USA haben deshalb die Trinkwasser-Fluoridierung wieder aufgegeben (Scheffer et al., 1992) und heute wird diese Form der Kariesprophylaxe überhaupt nicht mehr wahrgenommen (Grohmann et al., 2002). Im Entwurf der neuen Trinkwasser-Leitlinien folgt die WHO (1991) noch dieser Argumentation und empfiehlt einen Leitwert von 1000 µg Fluorid/l, während in der später erschienenen endgültigen Fassung dann ein Leitwert von 1500 µg/l Fluorid verankert ist mit dem Hinweis, dass in Szenarien mit erhöhter Fluorid-Aufnahme über andere Pfade auch schon Fluorid-Konzentrationen unter 1500 µg/l im Trinkwasser zu Zahnschmelz-Fluorose führen können (WHO, 1996; RL 98/83/EG).

Das Trinkwasser liefert den größten Einzelbeitrag von ca. 50 % zur gesamten Fluoridaufnahme neben der Nahrung. Medikamente, Boden und Luft spielen eine untergeordnete Rolle und dürften nur in Einzelfällen von Bedeutung sein (Anke, 1989; Menzer & Nelson, 1986). Damit entspricht die Geringfügigkeitsschwelle von 750 µg Fluorid/l in ihrer toxikologischen Begründung dem Grenzwert der TrinkwV (1.500 µg/l) unter Berücksichtigung der Fluoridaufnahme über andere Pfade (50 %). In solchen Fällen empfiehlt auch die WHO (2011) einen niedrigeren Wert als 1500 µg/l im Trinkwasser.

Diese Bewertung wird durch eine neuere Studie (Ando et al., 1998) gestützt. Dieses Team untersuchte die Auswirkungen des Verbrennens fluoridhaltiger Kohle zu Heiz- und Kochzwecken in einer chinesischen Region. Durch den Rauch der Kohlenfeuer sind alle lokal erzeugten Nahrungsmittel mehr oder weniger stark mit Fluorid kontaminiert. Als Folge litten 212 der 213 untersuchten Schüler im Alter zwischen 10 und 15 Jahren (99,5 %) unter Zahnschmelzfluorose, die mit einer täglichen Fluorid-Aufnahme von mindestens 10 mg/d/Person verbunden war (LOAEL). Mit einem Extrapolationsfaktor von 3 ergibt sich daraus ein NOAEL von ca. 3 mg/d/Person. Geht man von einer annähernd gleichen Verteilung des aufgenommenen Fluors auf die beiden Hauptexpositionspfade Nahrung und Trinkwasser aus, was bei einer anthropogenen Kontamination (bzw. Altlast) wahrscheinlich ist, so resultiert für das Trinkwasser ein Anteil von 1,5 mg/d. Bei einem täglichen Verbrauch von 2 Liter würde dies einer Konzentration von 750 µg Fluorid/l entsprechen.

Ökotoxikologische Bewertung

Die PNEC von 900 µg/l für hartes Wasser wurde auf der Grundlage des längerfristigen NOEC-Wertes für *Daphnia magna* von 8,9 mg/l unter Anwendung eines Ausgleichsfaktors von 10 ermittelt (EU, 2001). Der Wert von 8,9 mg/l ergibt sich als arithmetischer Mittelwert aus zwei chronischen NOECs. Weitere Ergebnisse chronischer Tests mit Invertebraten liegen zwischen 10 und 48 mg/l. Der Faktor 10 wurde gewählt, weil NOEC-Werte für mehr als drei trophische Ebenen zur Verfügung stehen. Eine Kurzzeit-EC₅₀ von 43 mg/l für *Scenedesmus sp.* war der niedrigste Wert in der Gruppe der Algen. Die entsprechende NOEC wird auf ca. 14 mg/l geschätzt, also höher als die niedrigste NOEC bei *Daphnia magna*. Die Auswertung basiert auf der Annahme, dass die Fluorid-Konzentrationen bereits den Hintergrundgehalt enthalten.

Literatur

Ando, M.; Tadano, M.; Asanuma, S.; Tamura, K.; Matsushima, S.; Watanabe, T.; Kondo, T.; Sakurai, S.; Ji, R.; Liang, C.; Cao S. (1998): Health effects of indoor fluoride pollution from coal burning in China. *Environmental Health Perspectives* 106(5), 239 – 244

Anke, M. (1989): Mineralstoffe. In R. Macholz und H.J. Lewerenz, Hrsg., „Lebensmitteltoxikologie“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 270 – 313

Aurand, K.; Hässelbarth, U.; Lange-Asschenfeldt, H.; Steuer, W. (1991): Die Trinkwasserverordnung. Erich Schmidt Verlag, Berlin

EU (2001): European Union Risk Assessment Report - hydrogen fluoride, CAS No.: 7664-39-3 EINECS No.: 231-634-8. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, The Netherlands, reporting to the European Commission, Joint Research Centre;
<http://echa.europa.eu/documents/10162/be5a5363-654a-4efd-beae-1abdf730245b>

Grohmann, A.; Dieter, H.H.; Höring, H. (2002): Befund und Bewertung. S. 651-744 in K. Höll: „Wasser – Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung.“ Hrsg.: A. Grohmann; 8. völlig neu bearbeitete Auflage; Walter de Gruyter, Berlin, New York

Hässelbarth, U. (1991): Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Fluorid im Trinkwasser. In: K. Aurand et al., Hrsg., 207– 214

Höring, H. (2003): Vorkommen im Wasser und die gesundheitliche Bedeutung von Fluorid im Trinkwasser. S. 323 – 328 in: A. Grohmann, U. Hässelbarth, W. Schwerdtfeger, Hrsg., „Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden.“ 4. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin

Menzer, R.E.; Nelson, J.O. (1986): Water and soil pollutants. In C.D. Klaassen, M.O. Amdur, J. Doull, Hrsg., „Toxicology - The Basic Science of Poisons“, Macmillan, New York, 825–853

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

Scheffer, F. et al. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. 13. von P. Schachtschabel, H.-P. Blume, G. Brümmer K.-H. Hartge, U. Schwertmann, W.R. Fischer, M. Renger und O. Strebel neu bearbeitete Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (1991): Revision of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. Report of the 1st Review Group Meeting on Inorganics, NL-Bilthoven, 18 – 22 March 1991, World Health Organisation, CH-Geneva

WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Volume 2: Health criteria and other supporting informations; 2nd edition, World Health Organisation, CH-Geneva

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38405-4-1: 1985-07	Fluorid-Ionenselektive Elektrode	0,1 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Fluorid (D 4)
DIN 38405-4-2: 1985-07	Bestimmung nach Aufschluss und Destillation	0,2 mg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Fluorid (D 4)
DIN EN ISO 10304-1:2009-07	Ionenchromatographie	0,1 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Sulfat

Substanzname	Sulfat (SO₄²⁻)
CAS-Nr.	14808-79-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (mg/l)	250
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (mg/l)	250
Vorschlag analog TrinkwV (mg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (mg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	675 bei 160 – 250 mg/l CaCO ₃ (Elphick, 2011)
Hintergrundkonzentration (mg/l)	Der Sulfatgehalt natürlicher Grundwässer liegt bei wenigen mg/l. Höhere Sulfatkonzentrationen treten geogen nur bei Grundwässern auf, die in Kontakt zu salzhaltigen Gesteinen stehen.

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert (indikativer Parameter) der Trinkwasserverordnung.

Die Überschreitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes stellt einen wesentlichen Indikator für eine anthropogen bedingte schädliche Beeinträchtigung des Grundwassers dar. Die Länder können zur Verhinderung flächenhafter Auffüllungen der geogenen Hintergrundwerte auch abweichende Geringfügigkeitsschwellenwerte festlegen.

Humantoxikologische Bewertung

Die Ernährungskommission der Deutschen Gesellschaft für Kinderheilkunde begründete die Empfehlung eines Höchstwertes von 240 mg/l Sulfat für Säuglinge mit der Begrenzung von deren Mineralstoffbelastung, um der noch nicht voll ausgereiften Funktionsfähigkeit der Säuglingsniere sowie der Belastung des Stoffwechsels bei hohen Salzkonzentrationen im Trinkwasser Rechnung zu tragen (Grohmann et al., 2002; Manz, 1991).

In der TrinkwV (2001) ist Sulfat als Indikatorparameter mit einem Wert von 250 mg/l aufgeführt. Jedoch legen Grohmann et al. (2002) Wert auf die Feststellung, dass die Indikatorparameter keinesfalls eine geringere toxikologische Relevanz haben als die chemischen Parameter, und dass es falsch ist, Grenzwertüberschreitungen bei Indikatorparametern nicht ernst zu nehmen. Vielmehr sind „alle Anstrengungen zu unternehmen, um die Grenzwerte von Indikatorparametern deutlich zu unterschreiten“. Auch die EU-Kommission ist der Ansicht, dass die Indikatorparameter verbindlich sind (Grohmann et al., 2002).

Auch eine (befristet mögliche) Überschreitung des Sulfatwertes ist eindeutig gesundheitlich begründet. So beträgt der LW₁₀ des UBA (= die gesundheitlich duldbare Höchstkonzentration

während Sanierungszeiträumen von mehr als 1,5 und weniger als 10 Jahren Dauer) für Sulfat 1000 mg/l für Erwachsene und 240 mg/l für Säuglinge und Kleinkinder (Grohmann et al., 2002).

Ebenso begründet ein Beschluss der Trinkwasserkommission (TWK, 2002) den Sulfat-Grenzwert gesundheitlich. Darin heißt es: „Sulfat wirkt lokal laxierend im Magen-/Darmtrakt. Bis 1000 mg/l können geduldet werden, wenn dementsprechende Mengen an Calcium gegenüberstehen und eine mehrwöchige physiologische Anpassung gewährleistet ist. Der Maßnahmenwert für Säuglinge und Kleinkinder (MW_{SK}) von 240 mg/l schützt die Säuglingsniere vor Überlastung. Dieser Wert ist unmittelbar praxistauglich.“ Ein Wert von 500 mg/l gilt als hygienisch-sensorische Obergrenze (TWK, 2002).

Der in der TrinkwV (2001) und der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) genannte Höchstwert von 250 mg/l wurde außerdem zum Schutz gegen korrosionschemische Wirkungen gesetzt.

Von der WHO wird in ihren „Guidelines for Drinking-water Quality“ kein Wert mehr angegeben, da eine gesundheitliche Relevanz im Bereich der trinkwasserrelevanten Konzentrationen nicht gesehen wird (WHO, 2011). Dagegen weist die WHO darauf hin, dass Sulfat im Trinkwasser durch seinen Geschmack wahrgenommen werden kann. Die Geschmacksschwellen erstrecken sich über einen Bereich von 250 mg/l für Na_2SO_4 bis 1.000 mg/l für CaSO_4 . Geschmacksbeeinträchtigungen unterhalb von 250 mg/l werden generell als minimal bezeichnet (WHO, 2011).

Ökotoxikologische Bewertung

Für eine Vielzahl von Testorganismen liegen Wirkungsdaten aus längerfristigen Untersuchungen vor. Diese Daten wurden von Elphick (2011) zusammengestellt und Vorschläge für „Water Quality Guidelines“ in Kanada abgeleitet. Es wurde eine Härteabhängigkeit der Toxizitätsdaten festgestellt. Unter Anwendung von Ausgleichsfaktoren wurde für den Härtebereich 10 – 40 mg/l CaCO_3 ein Wert von 129 mg/l, für den Härtebereich 80 – 100 mg/l CaCO_3 ein Wert von 644 mg/l und für den Härtebereich 160 – 250 mg/l CaCO_3 ein Wert von 725 mg/l vorgeschlagen. Unter Verwendung der SSD-Methode wurden für diese Härtebereiche Werte von 75, 625, und 675 mg/l ermittelt.

Literatur

Grohmann, A.; H.H. Dieter; H. Höring (2002): Befund und Bewertung. In: K. Höll (2002), 651-744

Höll, K. (2002): Wasser – Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung. Hrsg. A. Grohmann; 8. völlig neu bearbeitete Auflage; Walter de Gruyter, Berlin, New York

Manz, F. (1991): Zur Zubereitung von Säuglingsnahrung mit Mineralwasser. Empfehlungen der Ernährungskommission der Deutschen Gesellschaft für Kinderheilkunde. Sozialpädiatrie 13, 722–728.

Elphick, J.R. (2011): An aquatic toxicological evaluation of sulfate: The case for considering hardness as a modifying factor in setting water quality guidelines. Environ. Toxicol. Chem. 30, 247–253.

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

TWK (2002): Maßnahmenwerte (MW) für Stoffe im Trinkwasser während befristeter Überschreitungen von Grenzwerten. Beschluss der Trinkwasserkommission am UBA vom 24. 6. 2002,

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10304-1:2009-07	Ionenchromatographie	0,1 mg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

PAK, gesamt

Substanzname	Summe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ohne Naphthalin und Methylnaphthaline
CAS-Nr.	
Synonyme	PAH
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10 Summe Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]-fluoranthen, Benzo[ghi]perylene und Indeno[1,2,3-cd]pyren; 0,010 Benzo[a]pyren
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,1 Anthracen*, Fluoranthen* (OGewV, 2011) 0,5 Phenanthren (OGewV, 2011) 0,022 Benzo[a]pyren*, 0,017 Benzo[b]fluoranthen*, 0,017 Benzo[k]fluoranthen*, Benzo[ghi]perylene*, Indeno[1,2,3-cd]pyren* (RL 2008/105/EG, geändert durch RL 2013/39/EU)

* siehe eigenes Datenblatt

Erläuterung

Bei der Festlegung des Summenwertes für PAK wird der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/l für die Summe von 4 Einzelstoffen zugrunde gelegt. Da diese Stoffe häufig gemeinsam mit anderen PAK-Einzelstoffen vorkommen, ist für letztere ebenfalls ein Wert von 0,1 µg/l anzusetzen, so dass sich ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,2 µg/l für die Summe aller PAK ergibt. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe bleiben hiervon unberührt.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und in der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 0,1 µg/l genannt. Dieser Wert wird mit Vorsorge gegen das Vorkommen auch potentiell kanzerogener PAK begründet (BMG, 2003). In den "WHO Guidelines for Drinkingwater Quality" von 2011 wird kein Wert für die Summe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe angegeben.

Die Analytik der PAK nach TrinkwV umfasst im Regelfall Benzo[a]pyren und die genannten 4 Leitparameter. Wenn zusätzlich andere PAK auftreten, sind diese nach einem Schreiben des

Bundesgesundheitsamtes mit Bezug auf § 2 Abs. 3 TrinkwV (1990) (entspricht § 6 Abs. 3 der derzeit gültigen TrinkwV (2001)) ebenfalls in die Summenbildung aufzunehmen (BGA, 1992).

Ökotoxikologische Bewertung

Die ökotoxikologische Wirkung ist nicht generell bewertbar, da bei Untersuchungen Stoffgemische in variabler Zusammensetzung vorliegen. Das potentielle Risiko einer PAK-Mischung hängt von der PAK-Zusammensetzung ab und kann nur berechnet werden, wenn die Konzentrationen der einzelnen PAK bekannt sind. Für insgesamt sieben Einzelstoffe, davon zweimal für zwei Stoffe als Summe, wurden UQN in der RL 2008/105 EG festgelegt und in die Oberflächenverordnung (OGewV, 2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen.

Literatur

BGA (1992): Toxikologische Bewertung von PAK im Grund-/Trinkwasser. Schreiben des Bundesgesundheitsamtes an die LfU BW, Berlin, 4.6.1992

BMG (2003): Begründung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) durch das Bundesministerium für Gesundheit. S. 763 in: A. Grohmann, U. Hässelbarth, W. Schwerdtfeger, Hrsg., „Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden.“ 4. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin

Grohmann, A.; Hässelbarth, U.; Schwerdtfeger, W.; (2003): Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. 4. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998);
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:DE:PDF>

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.2.2008, S.84);
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:de:PDF>

TrinkwV (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) i. d. F.d. Bek. vom 5. Dez. 1990 (BGBl. I S. 2612)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

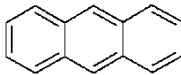
WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993: 2004-03	HPLC-FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39: 2011-09	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 39)
DIN ISO 28540:2014- 05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Anthracen

Substanzname	Anthracen
CAS-Nr.	120-12-7
Synonyme	Paranaphthalin
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	2000 (EPA, 1993 ; Schmähl, 1995)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,1 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Die US-EPA und die WHO stufen Anthracen in ihre jeweilige Kanzerogenitätsgruppe „nicht klassifizierbar“ ein. Bei der EU ist die Substanz nicht eingestuft. Nisbet und LaGoy (1992) setzten für Anthracen im Vergleich zu anderen PAK (Referenzsubstanz Benzo[a]pyren) einen "Toxicity Equivalency Factor" (TEF) von 0,01. Die Mehrzahl der Mutagenitäts- und Kurzzeittests war negativ. Ein Ames-Test an *Salmonella typh.* TA97 mit metabolischer Aktivierung erbrachte eine schwache Mutagenität, ebenso ein Maus-Lymphoma-Test mit speziellem Aktivierungssystem, und es wurden DNA-Strangbrüche von Maus-Lymphoma-Zellen in vitro in höherer Konzentration nach metabolischer Aktivierung gefunden. Zusammen mit UV-Licht appliziert werden für Anthracen kovalente Bindung mit der DNA sowie Strangbrücken ("crosslinks") berichtet. Die positiven Befunde zur Gentoxizität in vitro konnten in den bisherigen Untersuchungen in vivo jedoch nicht bestätigt werden (OECD, 2006). Nach einer Beurteilung durch die IARC (1998) geben die vorhandenen Daten keinen Hinweis auf kanzerogene Eigenschaften des Anthracens in Versuchstieren.

In einer subchronischen Studie (≥ 90 Tage) an der Maus (untersucht wurden u.a. klinische Symptome, Körpergewicht, Futterverbrauch, Hämatologie, Organengewichte, pathologische und histopathologische Parameter) mit Dosierungen von 250, 500 oder 1000 mg/kg·d wurden keine adversen Effekte beobachtet (EPA, 1993). In einer chronischen Studie von Schmähl (1955) an Ratten mit einer Gesamtkörperdosis von 4,5 g/Tier (entspräche bei ei-

nem Rattengewicht von 250 g, einer Expositionsdauer von 550 d und 100 % Resorption einer Körperdosis von 32 mg/kg d) wurden keine pathologischen Effekte festgestellt.

Aus diesen Daten lässt sich wegen des Fehlens eines LOAELs nur eine vorläufige tolerierbare Körperdosis ableiten, die eher als konservativ anzusehen ist. Mit den 1000 mg/kg·d aus der Studie der EPA (1993) als NOAEL in der Maus und einem Gesamt-Extrapolationsfaktor von 1750 ergibt sich eine tolerierbare Dosis für nicht krebserzeugende Wirkungen von 0,571 mg/kg·d. Der $EF_{ges.}$ setzt sich zusammen aus der Zeitextrapolation (subchronisch – chronisch, EF 10), einem Interspeziesfaktor von 17,5 (Maus – Mensch, Toxikokinetikfaktor 7, Toxikodynamikfaktor 2,5) und einem Intraspeziesfaktor von 10 (Toxikokinetikfaktor 3,2 und Toxikodynamikfaktor 3,2). Mit den üblichen Parametern (70 kg Körpergewicht, zwei Liter Trinkwasserkonsum pro Tag und 10 % Ausschöpfung der tolerierbaren Körperdosis über das Trinkwasser) ergibt sich hinsichtlich nicht krebserregender Wirkungen eine entsprechende Trinkwasserkonzentration von 1995 µg/l oder, gerundet, 2 mg/l.

Ginge man von einer (experimentell aber kaum gestützten) krebserregenden Wirkung aus und legte ihrer Quantifizierung den "Toxicity Equivalency Factor" (TEF) von 0,01 auf der Basis Benzo(a)pyren (TEF = 1,0) zugrunde (Nisbet und LaGoy, 1992; Brown und Mittelman, 1993), ließe sich für Anthracen und ein Lebenszeit-Zusatzrisiko für Krebs von 10^{-6} ein Höchstwert von 1 µg/l errechnen.

Ökotoxikologische Bewertung

Die UQN der RL 2008/105/EG von 0,1 µg/l wurde auf der Basis des niedrigsten NOEC-Wertes von 1,1 µg/l für *Daphnia magna* und einem Ausgleichsfaktor von 10 abgeleitet (EU 2005 und 2008), in die OGeV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten.

Literatur

Brown, R., Mittelman, A. (1993): Evaluation of existing methods to rank the relative carcinogenicity of polycyclic aromatic compounds (PAHs); Draft. Office of Emergency and Remedial Response (OERR), U.S. Environmental Protection Agency

EPA – Environmental Protection Agency (1993): IRIS, Integrated Risk Information System, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1993

EU (2005): EQS Substance data sheet – Priority substance no. 28 – Anthracene. CAS-No. 120-12-7; Final version, Brussels, 31 July 2005

EU (2008): European Union Risk Assessment Report – Anthracene (Final approved version, April 2008); http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/anthracenereport316.pdf

IARC (1998): Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Summary of Data Reported and Evaluation. International Agency for Research on Cancer, F-Lyon: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

Nisbet, I. C. T.; La Goy, P. K. (1992): Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) Regulatory Toxicology and Pharmacology, Vol. 16, 1992, S. 290-300, zitiert nach Brown und Mittelman, 1993

OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development (2006): Draft Detailed Review Paper on Cell Transformation Assays for Detection of Chemical Carcinogens, OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment No. 31

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

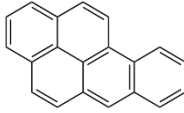
Schmähl, D. (1955): Prüfung von Naphthalin und Anthracen auf kanzerogene Wirkung an Ratten, Zeitschrift für Krebsforschung, Vol. 60, 1955, S. 697–710

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993: 2004-03	HPLC- FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39: 2011-09	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 39)
DIN ISO 28540:2014-05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Benzo[a]pyren

Substanzname	Benzo[a]pyren
CAS-Nr.	50-32-8
Synonyme	1,2-Benzpyren (3,4-Benzpyren)
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,010
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,022 (EU, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Die IARC (1998) stuft Benzo[a]pyren als mutagen in Kurzzeitprüfungen und krebserzeugend in Tierversuchen ein.

Die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) und die Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) nennen als Höchstwerte für Benzo[a]pyren 0,010 µg/l (bezüglich eines zusätzlichen Lebenszeit-Krebsrisikos von 10^{-6}). In den „Guidelines for Drinking Water Quality“ wird ein Wert von 0,7 µg/l genannt (WHO, 2011). Dieser „guideline value“ korrespondiert mit der oberen Grenze eines zusätzlichen Lebenszeit-Krebsrisikos von 10^{-5} . Mit der ersten Ausgabe der „Guidelines for Drinking Water Quality“ empfahl die WHO 1984 einen „guideline value“ für Benzo[a]pyren von 0,01 µg/l.

Ökotoxikologische Bewertung

In dem PAK-EQS-Dossier (EU, 2011) zur Erarbeitung der Richtlinie 2013/39/EU, die die Richtlinie 2008/105/EG (Umweltqualitätsnormrichtlinie) ändert, wurde für Benzo(a)pyren ein PNEC-Wert von 0,022 µg/l ermittelt.

Literatur

EU (2011): Benzo(a)pyren EQS Dossier;

https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/PAH%20EQS%20dossier%202011.pdf

IARC (1998): Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Summary of Data Reported and Evaluation. International Agency for Research on Cancer, F-Lyon: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

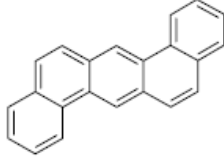
WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993:2004-03	HPLC- FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39:2011-09	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS)(F 39)
DIN ISO 28540:2014-05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Dibenz[a,h]anthracen

Substanzname	Dibenz[a,h]anthracen
CAS-Nr.	53-70-3
Synonyme	DBA
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,01 (Pott und Heinrich, 1992)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die hohe, dem Benzo[a]pyren vergleichbare kanzerogene Potenz des Dibenz[a,h]anthracens.

Humantoxikologische Bewertung

Im Handbuch der Umweltmedizin sind internationale Bewertungen des kanzerogenen Potentials einer Reihe von PAK referiert (Pott; Heinrich, 1992). Danach stuft die Internationale Krebsforschungsbehörde (IARC) die Beweiskraft der vorhandenen Daten als ausreichend ein, das kanzerogene ^{Potential} des Dibenz[a,h]anthracens im Tierversuch zu belegen (*sufficient evidence*) (IARC, 1998). In der Gesamtbewertung wird der Stoff darüber hinaus als wahrscheinliches Humankanzerogen klassifiziert. Nach Ansicht der Autoren ist davon auszugehen, dass ein PAK, der auf der Mäusehaut oder nach subkutaner Injektion zur Tumorbildung geführt hat, auch für die Lunge kanzerogen ist. Die kanzerogene Potenz des Dibenz[a,h]anthracens hat sich in diesem Modell als mindestens so hoch wie die des Benzo[a]pyrens gezeigt, bei niedrigen Dosen im Mikrogramm-Bereich sogar als höher (Pott; Heinrich, 1992).

Für Dibenz[a,h]anthracen ist der humantoxikologisch begründete Wert daher analog Benzo[a]pyren mit 0,01 µg/l anzusetzen.

Ökotoxikologische Bewertung

Die verfügbaren ökotoxikologischen Daten reichen nicht aus, um eine verlässliche PNEC für Dibenz[a,h]anthracen ableiten zu können.

Literatur

EU (2008): Coal-tar pitch, high temperature – risk assessment report, prepared for the Netherlands rapporteur by Bureau REACH, Bilthoven, on behalf of the European Union, p. 154:

http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/pitchcoaltarreport323.pdf

IARC (1998): Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Summary of Data Reported and Evaluation. International Agency for Research on Cancer, F-Lyon: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

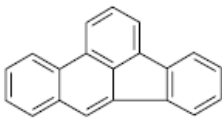
Pott, F.; Heinrich, U. (1992): Staub und Staubinhaltsstoffe/Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). Kap. VI-2 in: Wichmann, H.E.; Schlipköter, H.W.; Fülgraff, G.; Hrsg., "Handbuch der Umweltmedizin", ecomed Verlag, Landsberg

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993:2004-03	HPLC- FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39:2011-09	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 39)
DIN ISO 28540:2014-05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Benzo[b]fluoranthen

Substanzname	Benzo[b]fluoranthen
CAS-Nr.	205-99-2
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,017
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10 Summe Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]-fluoranthen, Benzo[ghi]perylene und Indeno[1,2,3-cd]pyren; 0,010 Benzo[a]pyren
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,017 (EU, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 0,1 µg/l für die Summe der vier Stoffe Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]-fluoranthen, Benzo[ghi]perylene und Indeno[1,2,3-cd]pyren genannt. Dieser Wert wird mit Vorsorge gegen das Vorkommen auch potenziell kanzerogener PAK begründet (BMG, 2003) und umfasst daher alle potenziell kanzerogenen PAK. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe (z. B. Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen) bleiben hiervon unberührt.

Die IARC (1998) stuft beide Substanzen als krebserzeugend im Tierversuch ein. In den „WHO Guidelines for Drinking-water Quality“ von 2011 wird kein Wert für die Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe angegeben, weil diese Stoffgruppe im Trinkwasser nicht in gesundheitlich relevanten Konzentrationen vorkommt.

Ökotoxikologische Bewertung

In dem PAK-EQS-Dossier (EU, 2011) zur Erarbeitung der Richtlinie 2013/39/EU, die die Richtlinie 2008/105/EG (Umweltqualitätsnormrichtlinie) ändert, wurde für Benzo[b]fluoranthen ein PNEC-Wert von 0,017 µg/l ermittelt.

Literatur

BMG (2003): Begründung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) durch das Bundesministerium für Gesundheit. S. 763 in: A. Grohmann, U. Hässelbarth, W. Schwerdtfeger, Hrsg., „Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden.“ 4. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin

EU (2011): PAH EQS Dossier;

https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/PAH%20EQS%20dossier%202011.pdf

IARC (1998): Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Summary of Data Reported and Evaluation. International Agency for Research on Cancer, F-Lyon: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

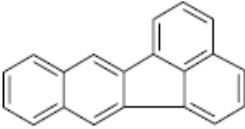
WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993:2004-03	HPLC- FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39: 2011-09	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 39)
DIN ISO 28540:2014-05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Benzo[k]fluoranthen

Substanzname	Benzo[k]fluoranthen
CAS-Nr.	207-08-9
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,017
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10 Summe Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]-fluoranthen, Benzo[ghi]perylene und Indeno[1,2,3-cd]pyren; 0,010 Benzo[a]pyren
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,017 (EU, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 0,1 µg/l für die Summe der vier Stoffe Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[ghi]perylene und Indeno[1,2,3-cd]pyren genannt. Dieser Wert wird mit Vorsorge gegen das Vorkommen auch potenziell kanzerogener PAK begründet (BMG, 2003) und umfasst daher alle potenziell kanzerogenen PAK. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe (z. B. Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen) bleiben hiervon unberührt.

Die IARC (1998) stuft beide Substanzen als krebserzeugend im Tierversuch ein. In den „WHO Guidelines for Drinking-water Quality“ von 2011 wird kein Wert für die Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe angegeben, weil diese Stoffgruppe im Trinkwasser nicht in gesundheitlich relevanten Konzentrationen vorkommt.

Ökotoxikologische Bewertung

In dem PAK-EQS-Dossier (EU, 2011) zur Erarbeitung der Richtlinie 2013/39/EU, die die Richtlinie 2008/105/EG (Umweltqualitätsnormrichtlinie) ändert, wurde für Benzo[k]fluoranthen ein PNEC-Wert von 0,017 µg/l ermittelt.

Literatur

BMG (2003): Begründung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) durch das Bundesministerium für Gesundheit. S. 763 in: A. Grohmann, U. Hässelbarth, W. Schwerdtfeger, Hrsg., „Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden.“ 4. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin

EU (2011): PAH EQS Dossier;

https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/PAH%20EQS%20dossier%202011.pdf

IARC (1998): Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Summary of Data Reported and Evaluation. International Agency for Research on Cancer, F-Lyon: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

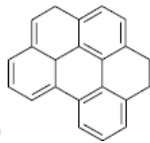
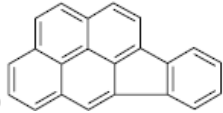
WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993:2004-03	HPLC- FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39: 2011-09	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 39)
DIN ISO 28540:2014-05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Summe Benzo[g,h,i]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren

Substanzname	1) Benzo[g,h,i]perylen und 2) Indeno[1,2,3-cd]pyren
CAS-Nr.	1) 191-24-2 und 2) 193-39-5
Synonyme	
Strukturformel	 1.)  2.)
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,0082
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10 Summe Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]-fluoranthren, Benzo[ghi]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren; 0,010 Benzo[a]pyren
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,0082 (EU, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 0,1 µg/l für die Summe der vier Stoffe Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[ghi]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren genannt. Dieser Wert wird mit Vorsorge gegen das Vorkommen auch potenziell kanzerogener PAK begründet (BMG, 2003) und umfasst daher alle potenziell kanzerogenen PAK. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe (z. B. Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen) bleiben hiervon unberührt.

Die IARC (1998) kommt wegen unzureichender Daten zu keiner Einstufung des Benzo[ghi]perylen bezüglich einer kanzerogenen Wirkung, während Indeno[1,2,3-cd]pyren als kanzerogen im Tierversuch klassifiziert ist. Beide Substanzen sind mutagen im Ames-Test, während keine hinreichenden Daten für eine Charakterisierung der Erbgut verändernden Wirkung der beiden Stoffe in Kurzzeittests vorliegen.

Ökotoxikologische Bewertung

In dem PAK-EQS-Dossier (EU, 2011) zur Erarbeitung der Richtlinie 2013/39/EU, die die Richtlinie 2008/105/EG (Umweltqualitätsnormrichtlinie) ändert, wurde für Benzo[ghi]perylen ein PNEC-Wert von 0,0082 µg/l; für Indeno[1,2,3-cd]pyren konnte kein PNEC-Wert ermittelt werden. Daher wird der PNEC-Wert von 0,0082 µg/l für Benzo[ghi]perylen auch als Summenwert für Benzo[ghi]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren herangezogen.

Literatur

BMG (2003): Begründung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) durch das Bundesministerium für Gesundheit. S. 763 in: A. Grohmann, U. Hässelbarth, W. Schwerdtfeger, Hrsg., „Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden.“ 4. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin

EU (2011): PAH EQS Dossier;

https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/PAH%20EQS%20dossier%202011.pdf

IARC (1998): Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Summary of Data Reported and Evaluation. International Agency for Research on Cancer, F-Lyon; <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

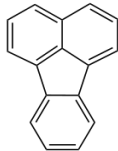
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993: 2004-03 ²⁾	HPLC- FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39:2011-09 ²⁾	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 39)
DIN ISO 28540:2014-05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Fluoranthen

Substanzname	Fluoranthen
CAS-Nr.	206-44-0
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	140
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,1 (OGewV, 2011) 0,12 (EU, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Die vorhandenen Daten lassen nicht auf eine eigene kanzerogene Wirkung des Fluoranthens (als Initiator) schließen, sondern eher auf eine Verstärkung (als Promotor) der Wirkung anderer Kanzerogene. Die Substanz ist mutagen im Ames-Test nach metabolischer Aktivierung, für eine Erbgut verändernde Wirkung in Kurzzeittests gibt es begrenzte Anhaltspunkte (IARC, 1998). Offiziell ist Fluoranthen weder als karzinogen noch mutagen noch reprotoxisch klassifiziert (Regulation 1272/2008/EC).

Die US-EPA (1990) leitet eine Referenzdosis (RfD) von 40 µg/kg·d ab. Grundlage dafür war eine Schlundsondenstudie mit CD-Mäusen (jeweils 20 pro Geschlecht und Dosisgruppe), denen über 13 Wochen 0, 125, 250 oder 500 mg Fluoranthen pro kg Körpergewicht und Tag zugeführt wurden. Alle behandelten Tiere zeigten Nephropathie, erhöhten Speichelfluss und erhöhte Niveaus an Leberenzymen in dosisabhängiger Weise. Für die unterste Dosisgruppe waren diese Effekte nicht signifikant, ohne Dosisbezug oder wurden nicht als advers angesehen. Die mit 250 und 500 mg/ kg·d exponierten Tiere hatten statistisch erhöhte Serum-Glutamat-Pyruvat-Transaminase- (SGPT-) Werte und erhöhte absolute und relative Lebergewichte. Mikroskopisch sichtbare Leberläsionen zeigten sich substanzbezogen in der mittleren (bei 65 %) und der höchsten Dosisgruppe (bei 87,5 %).

Auf Grundlage des gestiegenen SGPT-Wertes, der Nieren- und Leberschädigungen sowie der klinischen und hämatologischen Veränderungen bewertet die US-EPA (1990) die 250 mg/kg·d als LOAEL und die 125 mg/kg·d als NOAEL in diesem Test. Mit einem Gesamtextrapulationsfaktor von 3.000 ergibt sich dann die genannte RfD. Der Gesamtextrapulations- und Ausgleichsfaktor setzt sich zusammen aus einem Faktor 10 für die Interspeziesübertragung, dem Faktor 10 für die Intraspeziesvariabilität und einem Faktor 30 gemeinsam für die Zeitextrapolation (subchronisch – chronisch) und wegen des Datenmangels (das Fehlen von Daten zur Reproduktions- und Entwicklungstoxikologie und zu einer weiteren Spezies).

Die US-ATSDR (2010) nennt in ihrer Liste der „Minimal Risk Levels“ für eine intermediäre Expositionsdauer (> 14 bis 364 Tage) einen Wert aus dem Jahr 1995 in Höhe von 0,4 mg/kg·d. Eine Begründung liegt nicht vor, wahrscheinlich stützt sich dieser Wert aber auf die gleiche Studie wie die RfD der US-EPA (nähere Angaben der ATSDR: Route: oral, Dauer: int., MRL: 0,4 mg/kg·d, Unsicherheitsfaktor: 300, Endpunkt: hepatisch, Status: final, Erfassungsdatum: 08/1995, CAS-Nummer: 206-44-0).

Eine tolerable Trinkwasserkonzentration aufgrund der RfD der US-EPA wäre etwa 140 µg/l (mit den Standardannahmen von 2 Liter Trinkwasserkonsum pro Tag, 70 kg Körpermasse und einer 10 %ige Ausschöpfung). Dieser Wert ist eher als konservativ anzusehen, die Einrechnung von Sicherheitsfaktoren (z. B. wegen Datenmangels) von Seiten der Risikoabschätzung ist in Deutschland nicht üblich.

Ökotoxikologische Bewertung

In der Richtlinie 2008/105/EG ist eine UQN von 0,1 µg/l für Fluoranthene festgelegt (EU, 2005) und in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen worden. In dem Fluoranthene EQS Dossier (EU, 2011) wurde ein PNEC-Wert von 0,12 µg/l ermittelt.

Literatur

EU (2005): Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet – Priority Substance No. 15 – Fluoranthene, CAS-No. 206-44-0, Final draft, Brussels, 31 July 2005; https://circabc.europa.eu/sd/d/b122eb95-4872-4b40-ae1-f3cf74bf71fb/15_Fluoranthene_EQSdatasheet_150105.pdf

EU (2011): Fluoranthene EQS Dossier; https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/Fluoranthene%20EQS%20dossier%202011.pdf

IARC (1998): Polynuclear aromatic compounds, Part 1 - Chemical, Environmental and Experimental Data. Summary of Data Reported and Evaluation. International Agency for Research on Cancer, F-Lyon; <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429); <http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

Regulation 1272/2008/EC: Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 (Text with EEA relevance). Official Journal of the European Union L 353/1355, zitiert in RIVM (2010)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84);

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:de:PDF>

US-ATSDR (2010): Minimal Risk Levels (MRLs) for Hazardous Substances, List 2010;

<http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/index.asp>

US-EPA (1990): Fluoranthene (CASRN 206-44-0). IRIS, Integrated Risk Information System;

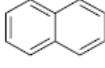
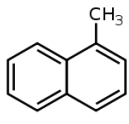
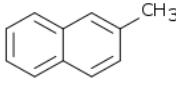
<http://www.epa.gov/iris/subst/0444.htm>

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993:2004-03	HPLC-FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39: 2011-09	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 39)
DIN ISO 28540:2014-05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Naphthalin und Methylnaphthaline, gesamt

Substanzname	1) Naphthalin; 2) Methylnaphthaline, z.B. 2a) 1-Methylnaphthalin 2b) 2-Methylnaphthalin
CAS-Nr.	1) 91-20-3, 2a) 90-12-0; 2b) 91-57-6
Synonyme	
Strukturformel	wie z. Bsp.: 1)  2a)  2b) 
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	2
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	1.) 2 (RL 2008/105/EG, geändert durch RL 2013/39/EU)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ästhetisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Zu Naphthalin liegen widersprüchliche toxikologische Informationen über mögliche karzinogene Eigenschaften vor. Ein ohne Berücksichtigung der karzinogenen Wirkung abgeleiteter Trinkwasserwert würde zu einer duldbaren Konzentration von ca. 100 µg/l führen (UBA, 1993), während die höchsten im Trinkwasser gemessenen Konzentrationen zwischen 0,001 und 2,2 µg/l lagen (Rippen, 2000).

Die einerseits vorhandene Informationsdichte sowie andererseits Analogieschlüsse aufgrund der Struktur kondensierter aromatischer Ringe waren der Anlass, Naphthalin und seine Methyllderivate getrennt von den übrigen PAK zu bewerten. Eine Orientierung an der Geringfügigkeitsschwelle für Benzol von 1 µg/l legte einen Wert in der gleichen Größenordnung nahe. Als ausschlaggebendes Kriterium diente der Geruchsschwellenwert im Wasser, für den die Angaben zwischen 1 und 6,8 µg/l liegen (Brauer, 1998).

Um den Wert von 6,8 µg/l zu unterschreiten wurde für das Naphthalin ein analog der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) begründeter Wert von 2 µg/l gewählt. Dieser Vorschlag befindet sich im Einklang mit einer Empfehlung der Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes, nach der ein Stoff aufgrund von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen mit einem Trinkwasser-Grenzwert von > 0,1 bis = 3,0 µg/l reguliert werden kann, sofern diese aussagekräftiger sind als die verfügbaren toxikologischen Daten (Dieter, 2003; UBA, 2003).

Über 1- und 2-Methylnaphthalin sowie 2,6-Dimethylnaphthalin liegt ein Stoffbericht des Beratergremiums für umweltrelevante Altstoffe vor (BUA, 1990). Danach gibt es bisher keine Anzeichen für eine karzinogene Wirkung dieser Naphthalinderivate. Auch wurde in Konzentrationen unter der Zytotoxizitätsschwelle keine gentoxische Wirkung beobachtet. Insgesamt sind jedoch die Informationen über chronisch toxische Wirkungen zu dürftig, um daraus toxikologisch gestützten Wert ableiten zu können.

Die sensorische Wahrnehmungsschwelle ist zu unterschreiten. Sie liegt für das 1-Methylnaphthalin bei 23 µg/l und für das 2-Methylnaphthalin bei ca. 10 µg/l (BUA, 1990). Brauer (1998) gibt für 1-Methylnaphthalin eine Geruchswahrnehmungsschwelle in Wasser von 7,5 µg/l an. Aus diesen Gründen bezieht sich der analog der TrinkwV (2001) abgeleitete Wert von 2 µg/l für Naphthalin auch auf die genannten Naphthalinderivate.

Ökotoxikologische Bewertung

Auf der Grundlage des Naphthalin EQS Dossiers (EU, 2011) wurde ein PNEC-Wert von 2,0 µg/l ermittelt, der als UQN in der RL 2008/105/EG, geändert durch RL 2013/39/EU festgelegt worden ist.

Literatur

Brauer, L. (1998): 1-Methylnaphthalin. In: Gefahrstoff-Sensorik - Farbe, Geruch, Geschmack, Reizwirkung gefährlicher Stoffe, Schwellenwerte. Loseblatt-Sammlung. Ecomed-Verlag, Landsberg, 29. Erg. Lfg. 9/98

BUA (1990): Methylnaphthaline. BUA-Stoffbericht 47. Hrsg.: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der GDCh, Hrsg., VCH, Weinheim

Dieter, H. H. (2003a): Kommentar zur Bewertung der Anwesenheit nicht oder nur teilbewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz 46(3), 245–248

EU (2003a): EU RAR Naphthalene – CAS No: 91-20-3 – Risk Assessment Final Report. United Kingdom rapporteur on behalf of the European Union. Contact (environment): Environment Agency, Wallingford, OX10 8BD, UK; http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/naphthalenereport020.pdf

EU (2003b): Naphthalene – CAS No: 91-20-3 – Summary Risk Assessment Report, prepared by the UK rapporteur on behalf of the European Union. Contact (environment): Environment Agency, Wallingford, OX10 8BD, UK; http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/SUMMARY/naphthalenesum020.pdf

EU (2005): Environmental Quality Standards (EQS), Substance Data Sheet – Priority Substance No. 22 – Naphthalene, CAS-No. 91-20-3; Final version, Brussels, 31 July 2005; https://circabc.europa.eu/sd/d/19136b0f-c11a-4454-9a35-7e152386ed09/22_Naphthalene_EQSdatasheet_310705.pdf

EU (2011): Naphthalin EQS Dossier;

https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/Naphthalene%20EQS%20dossier%202011.pdf

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

Rippen, G. (2000): Naphthalin. In: „Handbuch Umweltchemikalien“, Bd. VII; Datensammlung über Umweltchemikalien. 50. Erg. Lfg., 3/2000, G. Rippen, Hrsg., ecomed-Verlag, Landsberg

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

UBA (1993): Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten. Berichte 4/93, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsbericht 102 03 443/01. Hassauer, M.; Kalberlah, F.; Oltmanns, J. und Schneider, K. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG), Freiburg, und AG „Gefahrenbeurteilung bei Altlasten (GefA)“ im Auftrag des Umweltbundesamtes, Erich Schmidt Verlag, Berlin

UBA (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht - Empfehlung der Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes. Bundesgesundheitsbl. – Gesundheitsforsch. – Gesundheitsschutz 46 (3) 249–251

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17993:2004-03	HPLC- FLD	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-39: 2011-09	GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 39)
DIN ISO 28540:2014-05	GC-MS	0,005 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. .

LHKW, gesamt

Substanzname	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (halogenierte C ₁ - und C ₂ -Kohlenwasserstoffe)
CAS-Nr.	
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	20 (10 ∑ Tri- und Tetrachlorethen + 10 ∑ aller anderen LHKW)
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	10 (∑ Tri- und Tetrachlorethen); 3,0 (1,2 Dichlorethan)*; 0,50 (Chlorethen (Vinylchlorid))*; 50 (∑ Trihalomethane)
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	20 Dichlormethan (OGewV, 2011); 12 Tetrachlormethan (OGewV, 2011) 10 1,1-Dichlorethan; 1,2-Dichlorethan*, 1,1-Dichlorethen (Vinylidenchlorid); 1,2- Dichlorethen; Hexachlorethan; 1,1,2,2,-Tetrachlorethan; 1,1,1-Trichlorethan; Tetrachlorethen; 1,1,2-Trichlorethan; Trichlorethen (OGewV, 2011); 2,5 Trichlormethan* (OGewV, 2011) 2 1,2-Dibromethan*; Chlorethen (Vinylchlorid)* (OGewV, 2011)

* siehe eigenes Datenblatt

Erläuterung

Ausgangspunkt bei der Festlegung des Summenwertes für LHKW ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 10 µg/l für die Summe von Trichlorethen und Tetrachlorethen. Für andere LHKW einschl. der Abbauprodukte, die im Grundwasser heute oft eine größere Rolle spielen, ist ebenfalls ein Wert von 10 µg/l anzusetzen. Damit ergibt sich ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 20 µg/l für die Summe aller LHKW. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe bleiben hiervon unberührt.

Humantoxikologische Bewertung

Die TrinkwV (2001) beschränkt den Analysenumfang der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe auf die Stoffe Tetra- und Trichlorethen (Per und Tri) und damit gilt der Grenzwert von 10 µg/l für die Summe beider Stoffe. Zusätzlich gelten Grenzwerte von 3,0 µg/l für 1,2-Dichlorethan und 0,50 µg/l für Vinylchlorid sowie von 50 µg/l für die Trihalogenmethane. Per und Tri waren bereits mit 10 µg/l in der Richtlinie 80/778/EWG und der TrinkwV (1990) enthalten, als die WHO erstmalig 1993 gesundheitliche Leitwerte für beide Stoffe publizierte. Später entschieden die EU (RL 98/778/EWG) und die TrinkwV (2001), beim Vorsorgewert von 10 µg/l zu bleiben.

Als Begründung greift für die mit 10 µg/l regulierte Stoffgruppe der Grundsatz der Minimierung von Verunreinigungen nach § 6 Abs. 3 TrinkwV (2001). Der Parameterumfang wurde möglichst gering gehalten und auf die trinkwasserrelevanten Einzelstoffe beschränkt, um den routinemäßig notwendigen Analysenaufwand zu begrenzen. Die TrinkwV setzt das Vorhandensein von LHKW im Wasser für den menschlichen Gebrauch als unerwünscht voraus. In der Begründung heißt es, dass die Parameterliste der TrinkwV (2001) auf Stoffe beschränkt ist, die für die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch die größte Bedeutung haben, aber auch andere im Wasser enthaltene Stoffe, die es verunreinigen oder seine Beschaffenheit nachteilig beeinflussen können, so niedrig gehalten werden sollen, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung der Umstände des Einzelfalles möglich ist.

Bei der Chlorung von Trinkwasser zum Zwecke der Entkeimung entstehen Trihalogenmethanverbindungen als Nebenprodukte. Der Wert für die Trihalogenmethane von 50 µg/l ist das Resultat einer Güterabwägung zwischen der Vermeidung von Verunreinigungen und der Abtötung von Krankheitskeimen. Diese trinkwasserspezifischen Überlegungen treffen auf das Grundwasser nicht zu. Deshalb sind die Trihalogenmethane ebenfalls analog der TrinkwV nach Vermeidungsgesichtspunkten zu bewerten und unter den Wert von 20 µg/l (bzw. 10 µg/l für die Summe aller LHKW außer Per und Tri) zu subsumieren.

Ökotoxikologische Bewertung

Die ökotoxikologische Wirkung von LHKW-Summen ist nicht bewertbar, da bei Untersuchungen Stoffgemische in variabler Zusammensetzung vorliegen. Das potentielle Risiko einer LHKW-Mischung hängt von ihrer Zusammensetzung ab und kann nur berechnet werden, wenn die Konzentrationen der einzelnen LHKW bekannt sind. Es wird daher auf die Umweltqualitätsnormen (UQN) für die Einzelstoffe zurückgegriffen.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 80/778/EWG: Richtlinie 80/778/EWG des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 229, 11–29, 30.8.1980)

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

TrinkwV (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung, TrinkwV) vom 12. Dezember 1990; BGBl. I, S. 2613–2629

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (1993): Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1: Recommendations; 2nd edition. World Health Organization, CH-Geneva

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10301:1997-08	Pentan-Extraktion, GC-ECD Headspace, GC-ECD	0,01 µg/l 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe – Gaschromatographische Verfahren
DIN EN ISO 15680:2004-04	Purge and Trap, GC-ECD oder GC-MS	0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Bestandteile mittels Purge- und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. .

Chlorethen (Vinylchlorid)

Substanzname	Chlorethen
CAS-Nr.	75-01-4
Synonyme	Vinylchlorid
Strukturformel	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,50
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,50
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	2 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und in der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 0,50 µg/l genannt. Dieser Wert beruht auf der Übernahme des Leitwertes der WHO von (1993) in Höhe von 5 µg/l unter Berücksichtigung des in der TrinkwV und der Trinkwasserrichtlinie vorgesehenen höheren Schutzniveaus (10^{-6} statt 10^{-5}). Der WHO-Wert wurde unterdessen aufgrund einer verbesserten Risikoberechnung auf 0,3 µg/l revidiert. Angesichts der Nachweisgrenze von Routinemethoden (10 µg/l) und des aufbereitungstechnisch Erreichbaren (1 µg/l; WHO, 2011) wurde auf eine weitere Anpassung der TrinkwV und der Trinkwasserrichtlinie verzichtet.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 2 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (1993): Guidelines for drinking-water-quality. Vol. 1: Recommendations; 2nd edition. World Health Organization, CH-Geneva

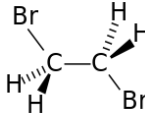
WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 15680:2004-04	Purge and Trap, GC-MS	0,02 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aro-matischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Bestandteile mittels Purge und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

1,2-Dibromethan

Substanzname	1,2-Dibromethan
CAS-Nr.	106-93-4
Synonyme	Ethylendibromid
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,02
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,02 (US EPA, 2004)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	2 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) ist 1,2-Dibromethan nicht geregelt, die WHO (2011) gibt einen Wert von 0,4 µg/l an. Die IARC (1999) stuft 1,2-Dibromethan in die Kanzerogenitätsgruppe 2A ein (wahrscheinlich krebserregend für den Menschen). Der WHO-Wert beruht auf einer konservativen Abschätzung des Lebenszeit-Krebsrisikos, das mit Hilfe eines linearisierten Multistagemodells für das gehäufte Auftreten von Hämangiosarkomen und Tumoren des Magens, der Leber, Lunge und Nierenrinde in Ratten und/oder Mäusen in 104-Wochen Schlundsondenstudien abgeleitet wurde. Er korrespondiert mit einem zusätzlichen Lebenszeit-Krebsrisiko von 10^{-5} . Die US EPA (2004) ermittelt für ein 10^{-6} -Risiko einer Krebserkrankung eine Trinkwasserkonzentration von 0,02 µg/l. Da die TrinkwV (2001) und die TrinkwRL bei krebserregenden Stoffen i.d.R. ein Risiko von 10^{-6} zugrunde legen, wird hier der Wert der US EPA als humantoxikologisch begründeter Wert vorgeschlagen.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 2 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

IARC (1999) Carbon tetrachloride, in: Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide (part two). Lyon, International Agency for Research on Cancer, pp. 401–432 (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 71)

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

US EPA (2004): Integrated Risk Information System, 1,2-Dibromoethane (CASRN 106-93-4),
<http://www.epa.gov/iris/subst/0361.htm>

WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva; http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10301:1997-08	Pentan-Extraktion, GC-ECD Headspace, GC-ECD	0,01 µg/l 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe – Gaschromatographische Verfahren
DIN EN ISO 15680:2004-04	Purge and Trap, GC-ECD oder GC-MS	0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Bestandteile mittels Purge und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

1,2-Dichlorethan

Substanzname	1,2-Dichlorethan
CAS-Nr.	107-06-2
Synonyme	Ethylendichlorid
Strukturformel	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{Cl}-\text{C} & -\text{C}-\text{Cl} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	3,0
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	3,0
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und in der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 3 µg/l genannt, in den „Guidelines for drinking water quality“ (WHO, 2011) ein Wert von 30 µg/l. Der WHO-Wert zu dem von der IARC (1999) als „möglicherweise krebserregend“ (Gruppe 2B, „possible human carcinogen“) eingestuften potentiell gentoxischen 1,2-Dichlorethan basiert auf einer Ableitung des „International Programme on Chemical Safety“ (IPCS, 1995 und 1998), die das linearisierte Multistagemodel auf Daten zu Hämangiosarkomen bei weiblichen Ratten aus einer 78-Wochen-Schlundsondenstudie anwendet. Der resultierende „guideline value“ korrespondiert mit einem zusätzlichem Lebenszeitkrebsrisiko von 10⁻⁵ (WHO, 2011). Wegen des grundsätzlich höheren Schutzniveaus in den entsprechenden Fällen der TrinkwV (2001) und der Trinkwasserrichtlinie betragen die Werte dort ein Zehntel der WHO-Empfehlungen.

Ökotoxikologische Bewertung

Längerfristige Tests liegen für Arten aus drei trophischen Ebenen vor. Der niedrigste NOEC-Wert aus einem längerfristigen Test ist für *Daphnia magna* mit 10.600 µg/l angegeben (EU 2005). Auf der Grundlage der RL 86/280/EWG wurde in RL 90/415/EWG eine Qualitätsnorm von 10 µg/l für Oberflächengewässer festgelegt, die aus Kontinuitätsgründen entsprechend

Artikel 4 Abs. 9 Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) als UQN in die RL 2008/105/EG, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten worden ist.

Literatur

EU (2005): Environmental Quality Standards (EQS), Substance Data Sheet – Priority Substance No. 10 - 1,2-Dichloroethane , CAS-No. 107-06-2; Final version, Brussels, 15 January 2005, https://circabc.europa.eu/sd/d/65b759f4-5a1f-4f14-b52d-fa0c5e88efab/10_Dichloroethane-12_EQS_Final%20Data%20Sheet_150105.pdf

IARC (1999) Carbon tetrachloride, in: Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide (part two). Lyon, International Agency for Research on Cancer, pp. 401–432 (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 71)

IPCS (1995): 1,2-Dichloroethane (2nd edition). Environmental Health Criteria 176, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, CH-Geneva: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc176.htm>

IPCS (1999): 1,2-Dichloroethane, Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, (Concise International Chemical Assessment, Document 1)

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429); <http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 86/280/EWG: Richtlinie 86/280/EWG des Rates vom 12. Juni 1986 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für die Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe im Sinne der Liste I im Anhang der Richtlinie 76/464/EWG. ABl. L 0289-EN-002.001/1-21 vom 13.1.2009; <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1986L0280:20090113:EN:PDF>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S.84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

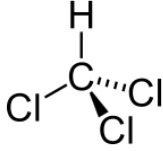
WHO (2011): Guidelines for drinking water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10301:1997-08	Pentan-Extraktion, GC-ECD Headspace, GC-ECD	0,01 µg/l 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe – Gaschromatographische Verfahren
DIN EN ISO 15680:2004-04	Purge and Trap, GC-ECD oder GC-MS	0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Bestandteile mittels Purge und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Trichlormethan

Substanzname	Trichlormethan
CAS-Nr.	67-66-3
Synonyme	Chloroform
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	2,5
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	50 (Σ Trihalomethane)
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	2,5 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Trichlormethan (Chloroform) ist in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) über die Gruppe der Trihalomethane geregelt. Nach der Trinkwasserrichtlinie soll die Summe der Konzentrationen der spezifizierten Verbindungen insgesamt 100 µg/l nicht überschreiten, der Grenzwert der TrinkwV ist für die gleiche Konstellation 50 µg/l. Zu den spezifizierten Verbindungen gehören Chloroform, Bromoform, Dibromchlormethan und Bromdichlormethan. Nach der Trinkwasserrichtlinie soll nach Möglichkeit ein niedrigerer Wert angestrebt werden, allerdings ohne die Desinfektion zu beeinträchtigen. Die TrinkwV lässt aus seuchenhygienischen Gründen infolge von Desinfektionsmaßnahmen befristet höhere Konzentrationen bis zu 100 µg/l zu.

Die WHO (2011) gibt zu den genannten Trihalomethanen Einzelwerte an. Zu Chloroform ist ein Wert von 300 µg/l genannt (zu Bromoform und Dibromchlormethan jeweils 100 µg/l, zu Bromdichlormethan 60 µg/l), der auf einer über den unteren 95 %-Vertrauensbereich der 5 %igen Inzidenz für Leberzysten abgeleiteten Dosis von 15 mg/kg Körpergewicht beruht (mit PBPK-Modell berechnet).

Die Wirkung wurde in Hunden (Beagle) nach Einnahme von Chloroform mit Zahnpasta über 7,5 Jahre beobachtet. In den resultierenden TDI-Wert von 15 µg/kg·d wurde ein "Unsicherheitsfaktor" von 25 eingerechnet (10 für toxikokinetische und toxikodynamische

Intraspeziesunterschiede sowie 2,5 für toxikodynamische Interspeziesunterschiede). Da für Chloroform vier etwa gleich wichtige Aufnahmepfade existieren (Trinkwasserverbrauch, Einatmen mit der durch das Trinkwasser kontaminierten Innenraumluft, dermale Exposition beim Duschen oder Baden und die Aufnahme mit festen Nahrungsmitteln) werden dem Trinkwasser 75 % des TDI-Wertes zugeordnet. Mit 60 kg Körpergewicht und 2 Liter Trinkwasserverbrauch pro Tag ergibt sich eine Trinkwasserkonzentration von 337,5 µg/l bzw. rund 300 µg/l (WHO, 2011).

Ökotoxikologische Bewertung

In der Richtlinie 2008/105/EG ist eine UQN von 2,5 µg/l festgelegt, in die OGewV 2011 zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten worden.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie. 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

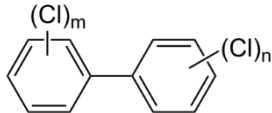
WHO (2011): Guidelines for drinkingwater quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10301: 1997-08	Pentan-Extraktion, GC-ECD Headspace, GC-ECD	0,01 µg/l 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe – Gaschromatographische Verfahren
DIN EN ISO 15680: 2004-04	Purge and Trap, GC-ECD oder GC-MS	0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Bestandteile mittels Purge und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption
DIN 38407- 43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Substanzname	Polychlorierte Biphenyle (PCB)
CAS-Nr.	1336-36-3
Synonyme	
Strukturformel	 PCB-Kongenere (m = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5; n = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5)
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,01 Summe aller PCB 0,0005 (jeweils für PCB-28, -52, -101, 118, -138, -153 und -180)
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,005
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,0005 (jeweils für PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 und -180) (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind sowohl humantoxikologische wie auch ökotoxikologische Kriterien. Die Umweltqualitätsnormen liegen für 7 Einzelkongenere bei jeweils 0,0005 µg/l. Bei der Festlegung eines Summenwertes für PCB ist zu berücksichtigen, dass die Zusammensetzung der zu bewertenden Mischungen variiert und die Wirkungsstärke von Mischungen nicht oder nur unzureichend vorhersagbar ist. Werden die Umweltqualitätsnormen für die einzelnen Kongenere addiert und, wie in den Normen zur Untersuchung von PCB beschrieben, ein Faktor genutzt, um aus diesen Einzelwerten auf die Summe zu schließen, ergibt sich ein Wert deutlich über dem humantoxikologisch begründeten Wert. Für die Summe aller PCB wird ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,01 µg/l (Untergrenze) festgelegt. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe bleiben hiervon unberührt.

Humantoxikologische Bewertung

Polychlorierte Biphenyle wurden in Form technischer Gemische verwendet. Von den 209 denkbaren PCB-Einzelstoffen (Kongeneren) können PCB-Gemische in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad jeweils etwa 100 Kongenere enthalten. In der Umwelt sind bisher 132 Kongenere nachgewiesen worden. Die Exposition des Menschen erfolgt damit gegenüber einem komplexen PCB-Gemisch, dessen genaue Zusammensetzung in aller Regel unbekannt bleibt, da die Analytik häufig auf sogenannte Leitkongenere beschränkt bleibt.

Hinsichtlich ihrer Toxizität nach langfristig oraler Aufnahme sind aus Untersuchungen im Tierexperiment und epidemiologischen Untersuchungen als relevante Endpunkte Neurotoxizität, Immuntoxizität, reproduktionstoxische Effekte, Schilddrüseneffekte, Hepatotoxizität und Wirkungen auf die Haut zu diskutieren. Die U.S. EPA (IRIS 2003) hat für technische PCB-Gemische Referenzdosen (RfD) in Höhe von $0,07 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ für Aroclor 1016 [auf der Grundlage der Reproduktionstoxizität bei Rhesusaffen mit einem NOAEL von $7 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$] und in Höhe von $0,02 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ für Aroclor 1254 (auf der Grundlage der Immuntoxizität bei Rhesusaffen mit einem LOAEL von $5 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$) als den kritischen Effekten abgeleitet (IRIS, 2003); die hierbei gewählten Gesamt-SF betrugen 100 bzw. 300.

Unter Einbeziehung neuerer Untersuchungen zur Neurotoxizität bei Affen (Rice, 1999; Rice and Hayward, 1999) lässt sich aus der Gesamtheit der vorliegenden Studien ein tierexperimenteller LOAEL für die Endpunkte Neuro- und Immuntoxizität (Bowman et al., 1981; Mele et al., 1986 sowie Tryphonas et al., 1989 und 1991a, b) als Dosis-Bereich von 5 - $7,5 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ angeben (Kalberlah et al., 2002). Mit einem Gesamt-SF von 450 (SF 10 zur Extrapolation von einem LOAEL auf einen geschätzten NOAEL, SF 15 zur interspezies- und SF 3 zur intraspeziesextrapolation) wurde auf dieser Datenbasis ein TRD-Wert von $0,015 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ für Gesamt-PCB ($6,75/450 = 0,015$) vorgeschlagen (Kalberlah et al., 2002).

Die vorliegenden Humandaten zur Kanzerogenität nach inhalativer und dermalen Exposition gegenüber PCB-Gemischen gestatten vor allem wegen der unklaren Dokumentation der Expositionssituation keine abschließende Beurteilung. In Tierstudien führte die orale Gabe von PCB-Gemischen in der Ratte zu Tumoren der Leber und des Gastrointestinaltraktes sowie in Mäusen zu hepatokanzerogenen Effekten. In der überwiegenden Zahl der Studien zur Genotoxizität erwiesen sich PCB als nicht genotoxisch; somit wäre hinsichtlich der kanzerogenen Wirkung ein nichtgenotoxischer Mechanismus zu unterstellen. Eine ältere Risikoschätzung der U.S. EPA, die auf Untersuchungen von Norback and Weltman (1985; Fütterungsstudie an Sprague-Dawley Ratten, Exposition gegenüber einer durchschnittlichen Dosis von $3,45 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$) basiert, führte zu einem slope factor von 7,7 pro $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$.

Die Risikoschätzung der U.S. EPA (1999) geht von den Kanzerogenitätsstudien von Brunner et al. (1996) aus, die an Sprague-Dawley Ratten Aroclor 1260, Aroclor 1242 und Aroclor 1016 in jeweils drei bzw. zwei (Aroclor 1242) verschiedenen Dosierungen PCB mit dem Futter verabreichten. Alle vier Gemische führten bei den weiblichen Tieren zu Tumoren der Leber in dosisabhängiger Weise. Die kanzerogene Potenz wurde in einem gestuften Verfahren abhängig von der zu erwartenden Exposition bewertet, das zu Schätzungen des upper-bound slope factor zwischen 2,0 und $0,07$ pro $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ führt (IRIS, 2003). Der Beurteilung der Aufnahme von PCB mit dem Trinkwasser legt die U.S. EPA einen upper-bound slope factor in Höhe von $0,4$ pro $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ zugrunde (IRIS, 2003); das entspricht bei einem zusätzlichen Risiko von 10^{-6} einer Körperdosis von $0,0025 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$.

Die Risikoschätzungen zur kanzerogenen Potenz sind trotz der verbesserten Datenbasis entsprechend Brunner et al. (1996) als mit Unsicherheiten behaftet anzusehen, da eine lineare Extrapolation in den Niedrigdosis-Bereich vorgenommen wurde, die nicht in Übereinstimmung mit dem als wahrscheinlich anzunehmenden nichtgenotoxischen Mechanismus der Kanzerogenese wäre.

Ein humantoxikologisch begründeter Wert für PCB wird deshalb auf Grundlage des vorgeschlagenen TRD-Wertes von $0,015 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ (bei 100 % Resorption) berechnet. Die PCB-Hintergrundbelastung bei Erwachsenen über Nahrungsmittel lässt sich für Ende der 90iger Jahre in Deutschland auf der Basis von Duplikatstudien zu durchschnittlich $0,03 - 0,08 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ abschätzen (Kalberlah et al., 2002), so dass dieser Aufnahmepfad als der kritische angesehen werden muss. Mit den Annahmen einer täglichen Aufnahme von 2 l Trinkwasser, einem Körpergewicht von 70 kg und der Ausschöpfung des TRD-Wertes mit 1 % resultiert

eine humantoxikologisch begründete Wert für PCB_{gesamt} von (rechnerisch) 0,00525 µg/l bzw. gerundet 0,005 µg/l.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,0005 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

Bowman, R.E.; Heironimus, M.P.; Barsotti, D.A. (1981): Locomotor hyperactivity in PCB-exposed rhesus monkeys. *Neurotoxicology* 2, 251-268

Brunner, M.J.; Sullivan, T.M.; Singer, A.W. (1996): An assessment of the chronic toxicity and oncogenicity of Aroclor-1016, Aroclor-1242, Aroclor- 1254, and Aroclor-1260 administered in diet to rats. Study No. SC920192. Chronic toxicity and oncogenicity report. Battelle, Columbus OH

IRIS (2003): <http://www.epa.gov/iris/subst/>

Kalberlah, F.; Schulze, J.; Hassauer, M.; Oltmanns, J. (2002): Toxikologische Bewertung polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme. Hrsg.: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA-NRW), Materialien Nr. 62, Essen 2002

Mele, P.C.; Bowman, R.E.; Levin, E.D. (1986): Behavioral evaluation of perinatal PCB exposure in rhesus monkeys: fixed-interval performance and reinforcement-omission. *Neurobehavioral and Toxicology and Teratology* 8, 131-138

Norback, D.H.; Weltmann, R.H. (1985): Polychlorinated biphenyl induction of hepatocellular carcinoma in the Sprague-Dawley rat. *Environ. Health Perspect.* 60: 97-105

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

Rice, D.C. (1999): Behavioral impairment produced by low-level postnatal PCB exposure in monkeys. *Environmental Res. Sec. A*, 80, 113-121

Rice, D.C.; Hayward, S. (1999): Effects of postnatal exposure of monkeys to a PCB mixture on current random interval-random interval and progressive ratio performance. *Neurotoxicology and Teratology* 21, 47-58

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

Tryphonas, H.; Hayward, S.; O'Grady, L.; Loo, J.C.K.; Arnold, D.L.; Bryce, F.; Zawidzka, Z.Z. (1989): Immunotoxicity studies of PCB (Aroclor 1254) in the adult rhesus (Macaca mulatta) monkey - preliminary report. *Int. J. Immunopharmacol.* 11, 199-206

Tryphonas, H.; Luster, M.I.; Schiffman, G.; Dawson, L.L.; Hodgen, M.; Germolec, D.; Hayward, S.; Bryce, F.; Loo, J.C.K.; Mandy, F.; Arnold, D.L. (1991a): Effect of chronic exposure of PCB (Aroclor 1254) on specific and nonspecific immune parameters in the rhesus (Macaca mulatta) monkey. *Fund. Appl. Toxicol.* 16(4), 773-786

Tryphonas, H.; Luster, M.I.; White, K.L. et al. (1991b): Effects of PCB (Aroclor 1254) on non-specific immune parameters in rhesus (Macaca mulatta) monkeys. *Int. J. Immunopharmacol.* 13(6), 639-648

U.S.EPA (1999) National recommended waterquality criteria-correction. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, Office of Water

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-2: 1993-02 ²⁾	Flüssigextraktion, GC-ECD	0,001 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN EN ISO 6468: 1997-02 ²⁾	Flüssigextraktion, GC-ECD	0,001 µg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-3-1: 1998-07 (Indikatorsubst.) ²⁾	Hexan-Extraktion, GC-ECD	0,001 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 3: Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F 3)
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. .

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Kohlenwasserstoffe

Substanzname	Kohlenwasserstoffe (Summe C₁₀ – C₄₀)
CAS-Nr.	
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	100
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	100 (Bartz und Käss, 1972)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ästhetisch-sensorisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Kohlenwasserstoffe sind in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) nicht mehr geregelt. Bei Heizölversickerungsversuchen wurde ermittelt, dass die geschmackliche Erfassungsgrenze für Kohlenwasserstoffgemische im Wasser etwa in der Größenordnung von 100 µg/l und darunter lag (Bartz und Käss, 1972). Um zu verhindern, dass Grundwasserverunreinigungen durch Mineralölkohlenwasserstoffe, die bereits in Konzentrationen unter 100 µg/l Geruchs- oder Geschmacksbelastungen hervorrufen können, nicht erkannt werden, muss zur Einhaltung des Geringfügigkeitsschwellenwertes zusätzlich immer die organoleptische Unauffälligkeit der Probe gegeben sein (Genusstauglichkeit von Trinkwasser gemäß §§ 1, 4 TrinkwV (2001)).

Ökotoxikologische Bewertung

Eine ökotoxikologische Bewertung für einen Summenparameter Kohlenwasserstoffe (Summe C₁₀ – C₄₀) ist nicht möglich. Daher ist die Ableitung einer PNEC fachlich nicht möglich, insbesondere da die Eigenschaften der Stoffe in der Stoffgruppe sehr unterschiedlich sind und die Zusammensetzung nicht definiert ist. Eine ökotoxikologische Bewertung von Grundwasserbelastungen mit Stoffen aus der Stoffgruppe Kohlenwasserstoffen (C₁₀ – C₄₀) bedarf der Einzelfallentscheidung.

Literatur

Bartz, J.; Käss, W. (1972): Heizölversickerungsversuche in der Oberrheinebene. Hrsg.: Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Kommissionsverlag Herder KG, Freiburg

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 9377-2: 2001-07	Extraktion mit Aceton/ Petrolether, GC-FID	0,1 mg/l	Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index – Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Summe Benzol und alkylierte Benzole

Substanzname	Benzol und alkylierte Benzole (mit kurzen Seitenketten bis C ₃) (BTEX)
CAS-Nr.	
Synonyme	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	20
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	1,0 Benzol
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	24 Toluol, 20 Xylol, 2,4 Ethylbenzol, 20 Styrol
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 für Benzol*, Cumol, Ethylbenzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol (OGewV, 2011)

* siehe eigenes Datenblatt

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes der Summe sind ökotoxikologische und humantoxikologische Kriterien. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe bleiben hiervon unberührt.

Humantoxikologische Bewertung

Von der WHO (1996) werden als untere Geruchsschwellen für alkylierte Benzole Werte zwischen 2,4 und 24 µg/l angegeben. Für die Geruchswahrnehmung ist der aromatische Benzolring ausschlaggebend, so dass eine gleichartige Wirkung der Einzelstoffe gegeben ist, die nicht nebeneinander betrachtet werden darf. Unter Berücksichtigung der Geruchsschwelle wird damit für die Summe der alkylierten Aromaten ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 20 µg/l festgelegt. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe bleiben hiervon unberührt.

Ökotoxikologische Bewertung

Die ökotoxikologische Wirkung der Summe Benzol und alkylierte Benzole ist nicht bewertbar, da bei Untersuchungen Stoffgemische in variabler Zusammensetzung vorliegen. Das potentielle Risiko solch einer Mischung hängt von der Zusammensetzung ab und kann nur berechnet werden, wenn die Konzentrationen der Einzelstoffe bekannt sind. Es wird daher auf die Umweltqualitätsnormen für die Einzelstoffe zurückgegriffen.

Literatur

Brauer, L. (1997): Ethylbenzol. In: Gefahrstoff-Sensorik – Farbe, Geruch, Geschmack, Reizwirkung gefährlicher Stoffe, Schwellenwerte. Loseblatt-Sammlung, 25. Erg.-Lfg. 11/97, ecomed-Verlag, Landsberg

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

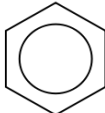
WHO (1996) Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2 - Health Criteria and Other Supporting Information, 2nd edition, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, CH-Geneva

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
ISO 11423-1: 1997-06	Headspace, GC-FID	5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten – Teil 1: Gaschromatographisches Verfahren nach Dampfdruckanalyse
DIN 38407-9-1: 1991-05	Headspace, GC-FID	5 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9)
ISO 11423-2: 1997-06	Pentan-Extraktion, GC-FID	5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten – Teil 2: Verfahren mit Extraktion und Gaschromatographie
DIN 38407-9-2: 1991-05	Pentan-Extraktion, GC-FID	5 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9)
DIN EN ISO 15680:2004-04	Purge-and Trap, GC-ECD oder GC-MS	0,02 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Bestandteile mittels Purge und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. Im Altlastenbereich sind diese Grenzen möglicherweise nach oben zu korrigieren.

Benzol

Substanzname	Benzol
CAS-Nr.	71-43-2
Synonyme	Benzen
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	1,0
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Benzol ein Höchstwert von 1 µg/l genannt. In den „Guidelines for drinking-water Quality“ wird ein Wert von 10 µg/l empfohlen (WHO, 2011). Dieser WHO-Wert basiert auf einer linearen Extrapolation der Daten zu Leukämie und Lymphomen in weiblichen Mäusen und Plattenepithelkarzinomen der Mundhöhle in männlichen Ratten aus 2-Jahres-Schlundsondenstudien. Der WHO-Wert steht für ein zusätzliches Lebenszeit-Krebsrisiko von 10^{-5} , derjenige von TrinkwV (2001) und Trinkwasserrichtlinie für 10^{-6} .

Ökotoxikologische Bewertung

Längerfristige Tests liegen für Arten aus drei trophischen Ebenen vor. Auf der Basis des NOEC-Wertes für den Fisch *Pimephales promelas* von 800 µg/l ergibt sich unter Verwendung eines Ausgleichsfaktors von 10 eine PNEC von 80 µg/l für Süßwasser (EU 2005). Unter Berücksichtigung des Trinkwasser-Grenzwertes der Trinkwasserrichtlinie (1 µg/l), bestehender Qualitätsnormen in den EU Mitgliedstaaten und des Vorschlages der früheren CSTÉ wurde in der RL 2008/105/EG für Binnenoberflächenwasser eine UQN von 10 µg/l festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten.

Literatur

EU (2005): Environmental Quality Standards (EQS), Substance Data Sheet - Priority Substance No. 4 – Benzene, CAS-No. 71-43-2; Final version, Brussels, 15 January 2005;
https://circabc.europa.eu/sd/d/84a49d75-aafb-4ce3-9683-e79c7066aab3/04_Benzene_EQS_Final%20Data%20Sheet.pdf

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S.84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

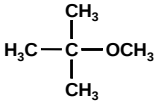
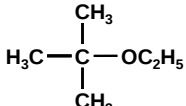
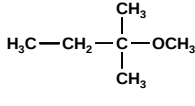
WHO (2011): Guidelines for drinking water quality – 4th edition. World Health Organization, CH-Geneva: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 15680:2004-04	Purge-and Trap, GC-ECD oder GC-MS	0,02 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Bestandteile mittels Purge und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Etheroxygenate (insb. MTBE, ETBE und TAME)

Substanzname	1) Methyl-tert.-butylether (MTBE) 2) Ethyl-tert.-butylether (ETBE) 3) tert.-Amyl-methylether (TAME)		
CAS-Nr.	1) 1634-04-4 2) 637-92-3 3) 994-05-8		
Synonyme	1) 2-Methoxy-2-methylpropan 2) 2-Ethoxy-2-methylpropan, <i>tert</i> -Butylethylether 3) 2-Methoxy-2-methylbutan		
Strukturformel	1) 	2) 	3) 
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	5, davon max. 2,5 µg ETBE/l		
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert / Untergrenze		
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	-		
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	1) 5 2) 2,5 3) 5		
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	1) 2600 (EU RAR, 2002); 2) 37* 3) 67,8 (EU RAR, 2006)		

*abgeleitet nach TGD

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ästhetisch-sensorisch begründete Wert. Ausschlaggebend war jedoch nicht der niedrigste beschriebene Geruchsschwellenwert. Dass einzelne, besonders geruchsempfindliche Personen diese Ether wahrnehmen, muss nicht vollständig ausgeschlossen werden. Bei einem Geringfügigkeitsschwellenwert von 5 µg der Summe der Etheroxygenate pro Liter (davon maximal 2,5 µg/l an ETBE) hat die überwiegende Mehrheit der Bevölkerung (ca. 70 %) jedoch keine sensorische Empfindung.

Humantoxikologische Bewertung

Zu 1) MTBE

Die toxikologischen Informationen über MTBE wurden von der Weltgesundheitsorganisation in einem Kriterienband veröffentlicht (WHO, 1998). Nach Auswertung der toxikologischen Daten ordnete die deutsche MAK-Kommission den Stoff MTBE der Kategorie 3B der krebserzeugenden Arbeitsstoffe zu, für die „aus Tierversuchen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vorliegen, die jedoch zur Einordnung in eine andere Kategorie nicht ausreichen. Zur endgültigen Entscheidung sind weitere Untersuchungen erforderlich.“ Da der Stoff keine gentoxischen Wirkungen aufweist, konnte ein MAK-Wert von 180 mg/m^3 festgesetzt werden, für den die lokale Reizwirkung das bestimmende Kriterium ist (DFG, 2010). Auch andere Autoren kommen wegen signifikant erhöhter Raten an vier verschiedenen Tumorarten (in beiden Geschlechtern von Ratten bei oraler und inhalativer Exposition und von Mäusen bei Inhalation) zu dem Schluss, dass MTBE als eindeutig kanzerogen im Tierversuch einzustufen ist und damit auch im Menschen ein Krebs auslösendes Potential aufweist (Froines et al., 1998; NSTC, 1997; OEHA, 1998; US EPA, 1997). Den Stoffwechselprodukten des MTBE, Formaldehyd und tert.-Butanol (TBA), ist ein krebserzeugendes Potential ebenfalls nicht abzusprechen (Froines et al., 1998). Bei der Bewertung von MTBE können diese Hinweise auf eine mögliche Kanzerogenität beim Menschen mit einem zusätzlichen Sicherheitsfaktor von 10 berücksichtigt werden.

Aus den nicht-kanzerogenen Wirkungen des MTBE lässt sich eine Wirkungsschwelle ableiten. So ist bei oraler Aufnahme nach den von der WHO (1998) veröffentlichten Daten ein LOAEL an der Ratte von $440 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$ als humantoxikologisches Bewertungskriterium zugrunde zu legen. Bei Ansatz eines Gesamtfaktors von 20 000 ergibt sich daraus ein TDI-Wert von $22 \text{ } \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$, wobei dieser Faktor durch die Extrapolation auf einen NOAEL (Faktor 10), auf eine chronische Versuchsdauer (Faktor 2) und durch die Inter- und Intraspeziesextrapolation (jeweils ein Faktor 10) begründet ist. Der Faktor 2 für die Extrapolation auf chronische Substanz-einwirkung spiegelt das Verhältnis der LOAEL-Werte der subchronischen und chronischen Inhalationsstudien von ebenfalls 2 wider und zeigt damit an, dass MTBE keine starke Kumulationswirkung entfaltet. Wegen des krebserzeugenden Potentials von MTBE und seiner Metaboliten wäre ein weiterer Faktor von 10 angebracht. Mit einer Zuteilungsquote von 10 % des TDI-Wertes auf das Trinkwasser ergäbe sich somit eine gesundheitlich tolerierbare Trinkwasserkonzentration von $66 \text{ } \mu\text{g/l}$.

Der aus diesen Überlegungen resultierende Gesamtfaktor von 20 000 signalisiert, dass MTBE auf der gegebenen Datenbasis nicht hinreichend exakt bewertbar ist. Deshalb wird der humantoxikologische ermittelte Wert in Klammern angegeben ($66 \text{ } \mu\text{g/l}$) und nur zur Plausibilitätskontrolle verwendet.

Zu 2) ETBE

Die wesentlichen humantoxikologischen Daten über ETBE sind in einer Literaturstudie aus dem Jahr 1998 zusammengefasst (Froines et al., 1998). Die inhalative Aufnahme von ETBE in menschlichen Probanden war geringer (33 %) als beim MTBE (45 %), die Exhalationsrate größer. Die Halbwertszeit des ETBE-Blutspiegels war geringfügig länger als beim MTBE (Nihlén et al., 1998d). In Lebermikrosomen wird ETBE zu tert. Butanol (TBA), Aceton und Acetaldehyd oxidiert (Hong et al., 1997; Turini et al., 1998). Aufgrund der kanzerogenen Eigenschaften dieser Stoffwechselprodukte kann geschlossen werden, dass ETBE in Versuchstieren krebserzeugend wirkt (Froines et al., 1998). In einer kontrollierten Expositionsstudie mit männlichen Probanden (0,5, 25 bzw. 50 ppm ETBE über 2 Stunden) wurde über Unwohlsein aber nicht über Reizung oder Entzündung der Augen oder der Nasenschleimhaut bei der höchsten Dosierung berichtet (Nihlén et al., 1998e). LunCH-Genevaunktions-Parameter waren bei 25 und 50 ppm geringfügig aber statistisch signifikant reduziert. Nach kurzen, subchronischen und chronischen Expositionen menschlicher Probanden gegenüber hohen MTBE- und ETBE-Dosierungen wurden akute, reversible, neurotoxische Symptome (z.B. Augenlidzucken, Hyperaktivität, Reflexverlust, schwerfällige Atmung und Koordinationsstörungen) beobachtet

(Nihlén, 1998a). Bei Mäusen beträgt die LC_{50} bei 15 Minuten 29 000 ppm für ETBE und 39 000 ppm für MTBE (Koenen und Püttmann, 2005; Stupp et al., 2008).

In SD-Ratten wurde eine 4-wöchige Inhalationsstudie (6 h/d, 5 d/W) mit 0, 500, 2000 und 4000 ppm ETBE durchgeführt. In dieser 4-wöchigen Rattenstudie waren die bedeutsamste Beobachtung eine milde Sedierung und eine milde bis mäßige Bewegungsataxie bei 4000 ppm, die aber vorübergehend waren (White et al., 1995). Die Exposition gegenüber 4000 ppm führte zu erhöhten relativen Lebergewichten ohne histopathologische Veränderungen in beiden Geschlechtern. Dem entsprechend schlugen die Autoren 500 ppm als NOAEL vor.

Die zweite Inhalationsstudie wurde von Dorman et al. (1997) und Medinsky et al. (1999) mit Fischer 344 Ratten und CD-1 Mäusen über 90 Tage durchgeführt (0, 500, 1750 oder 5000 ppm 6 h/d, 5 d/W). Ein erhöhtes Auftreten von Bewegungsataxie in männlichen, mit 5000 ppm ETBE exponierten Ratten war hier der wichtigste Befund. Nach dem 35. Tag der Studie wurde dieses Symptom nicht mehr beobachtet. Bei beiden Tierarten nahm das Lebergewicht mit steigender ETBE-Exposition zu und bei den männlichen Ratten wurden bei den beiden höchsten Konzentrationen degenerative Veränderungen der Hoden beobachtet (Koenen & Püttmann, 2005).

Somit lösten Dosierungen von 500 ppm in Tieren und 50 ppm in Menschen keine zentralnervösen Schädigungen aus. Allerdings wurden in den tierexperimentellen Studien keine Veränderungen der motorischen Aktivität geprüft (Dorman et al., 1997) und die menschlichen Probanden saßen lediglich in einem akuten Test (Nihlén et al., 1998e). Reproduktionstoxikologische Untersuchungen mit ETBE sind nicht verfügbar (Froines et al., 1998). Die reizende, sensibilisierende und allergisierende Potenz von ETBE gilt als gering und ist in dem für Trinkwasser zu erwartenden Konzentrationsbereich nicht von Belang. ETBE war nicht mutagen im Ames-Test mit oder ohne metabolische Aktivierung (Zieger et al., 1992) oder in kultivierten Ovar-Zellen des Chinesischen Hamsters (CHO; Vergnes and Kubena, 1995). Auch induzierte die Substanz weder Mikrokerne in Knochenmarkszellen (Vergnes and Kubena, 1995) noch Chromosomen-Aberrationen in CHO-Zellen (Vergnes, 1995).

Wird die Konzentration von 500 ppm (2120 mg/m^3) als subchronischer NOAEL an der Ratte zugrunde gelegt, so ergibt sich durch Extrapolation auf die gesamte Lebensdauer (EF = 10) sowie die Inter- und Intraspezies-Extrapolation (EF jeweils 10) mit einem Gesamtfaktor von 1000 eine schadlos vertragene Konzentration von $2120 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Dieser NOAEL ergibt $378,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ durch Hochrechnung von einer intermittierenden Belastung auf eine Exposition rund um die Uhr (6h/24h und 5d/7d). Beim Menschen resultiert eine Atemrate von $20 \text{ m}^3/\text{d}$ in einer Tagesdosis von $7571 \text{ } \mu\text{g}/\text{d}$. Bei einer Aufnahme über das Trinkwasser (2 l/d mit einer Zuteilungsquote von 10 % und einer angenommenen enteralen Resorptionsquote von 33 %) dürfte dieses $378,6 \text{ } \mu\text{g}$ ETBE pro Liter enthalten ($7571 \text{ } \mu\text{g} \cdot 10/100 \cdot 2 = 378,6 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$). Wegen der kanzerogenen Wirkung der Stoffwechselprodukte des ETBE wäre ein zusätzlicher Sicherheitsfaktor von 10 zum Schutz vor möglicher Kanzerogenität notwendig: $37,86 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$, gerundet $38 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$. Der sich aus diesen Überlegungen ergebende Gesamtfaktor von 10 000 signalisiert, dass ETBE auf der gegebenen Datenbasis nicht hinreichend exakt bewertbar ist. Deshalb wird der humantoxikologisch ermittelte Wert in Klammern angegeben ($38 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$) und nur zur Plausibilitätskontrolle verwendet.

Zu 3) TAME

Zwar ist TAME, ähnlich wie MTBE (s. o.), nachweislich nicht mutagen, doch in Analogie zu MTBE und/oder seinen Stoffwechselprodukten ist ihm mangels falsifizierender Daten vorerst ebenfalls ein karzinogenes Potential im Menschen zuzuschreiben (Froines et al., 1998).

Auch in die toxikologische Bewertung von TAME sollte dieser Verdacht deshalb in Form eines Sicherheitsfaktors von $SF = 10$ einfließen.

Aus den bei Froines et al. (1998) referierten subakuten und subchronischen tierexperimentellen Daten zu einer Reihe nicht-kanzerogener Wirkungsendpunkte lässt sich für TAME in erster Näherung auf eine inhalatorisch noch wirkungslose Volumenkonzentration ($NOAEC_v$) von mindestens 250 ppm schließen. Sie entspricht einer Massenkonzentration $NOAEC_m$ von knapp 200 mg TAME/m³ Atemluft. Unter Einrechnung des zutreffenden Expositionsmodus (6/24 Stunden während 5/7 Tagen) und der tierexperimentellen Respirationsrate (0,8 m³/d·kg_{Ratte}) lässt sich anhand dieser $NOAEC_m$ ein systemischer NOAEL von 160 mg/d·kg_{Ratte} = PoD_{TAME} („point of departure“) quantifizieren.

Aus Gründen der Wirkungs- und Strukturanalogie sollten sich auf diesen PoD in erster Näherung dieselben Extrapolationsfaktoren (EF) wie auf den NOAEL von MTBE (s.o.) angewandt werden, um grob abzuschätzen, ob ein möglicher, gesundheitlich begründbarer Höchstwert für TAME im Trinkwasser wesentlich höher oder niedriger wäre als sein olfaktorischer Höchstwert. Der EF hierfür (also noch ohne den SF für mögliche Karzinogenität) beträgt 200 und ist das Produkt aus EF = 2 für subchronische statt chronischer Versuchsdauer und EF = 10 x 10 (Faktor 10 Interspezies- und Faktor 10 Intraspeziesvariabilität).

Der bereits erläuterte zusätzliche SF von 10 zum Ausgleich des krebserzeugenden Potentials von TAME führt dann auf einen Gesamtfaktor $GF = EF \times SF$ von maximal $GF = 2\,000$. Die Division des PoD_{TAME} durch diesen GF führt auf einen hypothetischen TDI für TAME von mindestens 80 µg/kg. Wenn hiervon maximal 10 % in täglich 2 Liter Trinkwasser/70 kg enthalten sein dürften, resultierte eine nach dieser Ableitung gesundheitlich lebenslang tolerierbare Trinkwasserkonzentration von $LW_{TW} = 280$ µg TAME pro Liter.

Der Gesamtfaktor von 2 000 ist recht hoch und signalisiert, dass TAME - ähnlich wie MTBE - auf der gegebenen Datenbasis nicht hinreichend exakt bewertbar ist. Deshalb wird der humantoxikologisch ermittelte Wert in Klammern angegeben (280 µg/l) und nur zur Plausibilitätskontrolle verwendet.

Geruchs- und Geschmacksschwelle

Die Geruchsschwelle für MTBE in Wasser liegt bei 5 µg/l. Bei dieser Konzentration waren ca. 70 % der Testkollektive gegen eine geruchliche Beeinträchtigung durch MTBE im Trinkwasser geschützt (Møller, 2000; Stocking et al., 2001; van Wezel et al., 2009; van der Jagt, 2010). Der Wert von 5 µg/l gilt in Dänemark als Trinkwassergrenzwert und im amerikanischen Bundesstaat Kalifornien als SMCL („secondary maximum contaminant level“), ein Orientierungswert, der nicht von der toxischen Wirkung, sondern von der sensorischen Wahrnehmung abgeleitet ist. Nach dem amerikanischen untergesetzlichen Regelwerk ist es der Zweck der SMCL-Werte zu verhindern, dass eine nennenswerte Anzahl an Personen den Verbrauch von öffentlich bereitgestelltem Trinkwasser aufgibt (Stocking et al., 2001). Dabei meint der Begriff „nennenswert“ (englisch: substantial) nicht die Mehrheit, sondern eine nennenswerte Minderheit von 15 bis 30 %. Entsprechend wurden die Schwellenwerte aus den Rohdaten durch lineare Interpolation auf das 30. Perzentil ermittelt (Tabelle).

Tabelle: Lineare Interpolation*) der niederländischen Rohdaten (van Wezel et al., 2009; van der Jagt, 2010) zur Ermittlung des Schwellenwertes für ca. 70 % des Testkollektivs (= 1,0 minus interpolierter Anteil)

Stoff	getestete Konzentration	Häufigkeit der Detektion	Häufigkeit (Anteil)	zufalls-korrigierter Anteil	interpolierter Anteil	interpolierter Schwellenwert
MTBE	16 µg/l	8/8	1,000	0,958		
MTBE					0,310	5,0 µg/l
MTBE	4 µg/l	4/8	0,500	0,250		
ETBE	4 µg/l	8/8	1,000	0,958		
ETBE					0,286	2,5 µg/l
ETBE	2 µg/l	3/8	0,375	0,063		
TAME	8 µg/l	5/8	0,625	0,438		
TAME					0,297	5,0 µg/l
TAME	4 µg/l	4/8	0,500	0,250		

*) Interpolation der Rohdaten nach K.T. v.d. Trenck in Abstimmung mit H.H. Dieter

Die von Møller (2000) und Stocking et al. (2001) mit MTBE durchgeführten Geruchstests bestätigen die Ergebnisse der niederländischen Autoren und führen ebenfalls zu einem Geruchsschwellenwert von 5 µg/l für ca. 70 % der Testkollektive.

Aus der engen chemischen Verwandtschaft der Ether ergibt sich die Notwendigkeit einen Summenwert von 5 µg/l für alle Etheroxygenate anzugeben. Wegen der größeren geruchlichen Intensität ist die ETBE-Konzentration vor der Summenbildung mit 2 zu multiplizieren.

Ökotoxikologische Bewertung

Zu 1) MTBE:

Nach dem Risk Assessment Report (RAR) der EU im Rahmen der "Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates vom 23. März 1993 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe" (EU RAR, 2002) gilt für MTBE eine aquatische PNEC von 2,6 mg/l.

Zu 2) ETBE:

Chronische NOEC-Werte fehlen für alle drei Trophiestufen. An akuten Wirkungsdaten liegen folgende LC/EC₅₀-Testergebnisse vor:

- Fische: *Cyprinodon variegatus* (Edelsteinkärpfling, 96 h, Mortalität):
LC₅₀ > 2500 mg/l (Boeri et al., 1994a)
- Wirbellose: *Daphnia* (48 h, Immobilisierung): EC₅₀ = 110 mg/l (Wetton & McKenzie, 2003)
Mysidopsis bahia (96 h, Effekt): EC₅₀ = 37 mg/l (Boeri et al., 1994b)
- Algen: *Pseudokirchn. subcapitata* (72 h, Wachstumsrate): ErC₅₀ = 1100 mg/l (Mead, 2003)
Pseudokirchn. subcapitata (72 h, Wachstum): EbC₅₀ = 37 mg/l (Mead, 2003)

Bei Anwendung des nach dem Technical Guidance Document (TGD) im Rahmen der Chemikalienbewertung der EU für diesen Fall erforderlichen Ausgleichsfaktors 1000 auf das niedrigste der vorstehenden Testergebnisse für die Trophiestufe der Wirbellosen (*Mysidopsis*) sowie auch der Algen (*Pseudokirchnerella*) ergibt sich eine PNEC von 37 µg/l.

Zu 3) TAME

Nach dem Risk Assessment Report (RAR) der EU im „Rahmen der „Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates vom 23. März 1993 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe" (EU RAR, 2006) gilt für TAME eine aquatische PNEC von 67,8 µg/l.

Literatur

Boeri, R.L.; Kowalski, P.L.; Ward, T.J. (1994a): Acute toxicity of ethyl tertiary butyl ether to the Sheepshead minnow, *Cyprinodon variegatus*. Marblehead, Mass., T.R. Wilbury Laboratories, Inc., Study No. 425-AR, p. 1-17

Boeri, R.L.; Kowalski, P.L.; Ward, T.J. (1994b): Acute toxicity of ethyl tertiary butyl ether to the mysid, *Mysidopsis bahia*. Marblehead, Mass., T.R. Wilbury Laboratories, Inc., Study No. 426-AR, p. 1-21

DFG (2010): MAK- und BAT-Werte-Liste 2010. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Mitteilung 46, Wiley-VCH, Weinheim

Dorman, D.C.; Struve, B.A.; Wong, K.T.; Janszen, D.B.; Gross, E.B.; Bond, J.A. (1997): Neurotoxicological evaluation of ETBE following subchronic (90-day) inhalation in the Fischer 344 rat. Journal of Applied Toxicology 17(4), 235-242

EU RAR (2002): European Union Risk Assessment Report "Tert.-butyl methyl ether (MTBE)", Series: 3rd Priority List, Volume: 19. European Commission – Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau (ECB)

EU RAR (2006): European Union Risk Assessment Report "2-Methoxy-2-methylbutane (TAME)", Series: 4th Priority List, Volume: 70. European Commission – Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau (ECB)

Froines, J. R. et al. (1998): An evaluation of the scientific peer-reviewed research and literature on the human health effects of MTBE, its metabolites, combustion products and substitute compounds. Report – Contributions from the Center for Occupational and Environmental Health, USC – UCLA Southern California Environmental Health Sciences Center and the UCLA School of Public Health, University of California at Berkeley School of Public Health, 210 pp + Appendix

Hong, J.-Y. ; Yang, C.S. ; Lee, M. et al. (1997): Role of cytochromes P450 in the metabolism of MTBE in human livers. Arch. Toxicol. 71, 266-269

van der Jagt, H. (2010): Rohdaten der von van Wezel et al. (2009) publizierten Geruchs- und Geschmackstests. Persönliche Mitteilung vom 29. und 30. Juni 2010, Kiwa N.V., Research and Consultancy, Department Chemistry and Biology, 3430 BB Nieuwegein, The Netherlands;

Koenen, R.; Püttmann, W. (2005): Ersatz von MTBE durch ETBE: Ein Vorteil für den Grundwasserschutz? Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 4/2005, 227-236

Mead, C. (2003): Ethyl tert. butyl ether (ETBE): algal inhibition test. Safefarm project No. 1811/002, unpublished report for Total France (on behalf of the ETBE Producer's Consortium)

Medinsky, M.A.; Wolf, D.C.; Cattley, R.C.; Wong, B.; Janszen, D.B.; Farris, G.M.; Wright, G.A.; Bond, J.A. (1999): Effects of a thirteen-week inhalation exposure to ETBE on Fischer-344 rats and CD-1 mice. Toxicol. Sci. 51, 108-118

Møller, S. (2000): Determination of a threshold value for MTBE. Test Report No. 07023/Stm/MT, Slagteriernes Forskningsinstitut (Danish Meat Research Institute), 7. 11. 2000, unveröffentlicht

Nihlén, A. (1998a): Ethers as gasoline additives – toxicokinetics and acute effects in humans. – Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institute, Solna, Sweden, Dept. of Occupational Medicine, National Institute for Working Life, Solna, Sweden; zit. in Koenen und Püttmann (2005)

Nihlén, A.; Lof, A.; Johanson, G. (1998d): Controlled ETBE exposure of male volunteers. I. Toxicokinetics in humans, Toxicological Sciences; zit. in Froines et al. (1998)

Nihlén, A.; Lof, A.; Johanson, G. (1998e): Controlled ETBE exposure of male volunteers. II. Acute effects, Toxicological Sciences; zit. in Froines et al. (1998)

NSTC (1997): Interagency assessment of oxygenated fuels. June, National Science and Technology Council, Committee on Environment and Natural Resources (CENR) and Interagency Oxygenated Fuels Assessment Steering Committee. White House Office of Science and Technology Policy (OSTP) through the CENR of the Executive Office of the President. Washington, D.C.; online verfügbar: http://www.whitehouse.gov/WH/EOP/OSTP/html/OSTP_Home.html

OEHHA (1998): Public health goal for MTBE in drinking water. Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency

Stocking, A.J.; Suffet, I.H.; McGuire, M.J.; Kavanaugh, M.C. (2001): Implications of an MTBE odor study for setting drinking water standards. Journal of the American Water Works Association, March 2001, 95-105

Stupp, H.D.; Bakenhus, A.; Gass, M.; Mäurer, D.; Lorenz, D. (2008): Grundwasser-
verunreinigungen durch Oxygenate – Verhalten von MTBE, ETBE, Ethanol, TAME und TAEI im
Grundwasser - . Altlasten Spektrum 3/2008, 115-122

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser-
verordnung - TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel
1 der Verordnung vom 3. Mai 2011. BGBl. I S. 748

Turini, A.; Amato, G.; Longo, V.; Gervasi, P.G. (1998): Oxidation of methyl- and ethyl- tertiary butyl
ethers in rat liver microsomes: role of cytochrome P450 isoforms. Arch. Toxicol. 72(4), 207-214

US EPA (1997): Drinking water advisory: Consumer acceptability advice and health effects analysis
on MTBE. December. Fact Sheet 4 pp and Advisory 42 pp. EPA-822-F-07-009. ODW 4304. Health
and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology, Office of Water, U.S. Environ-
mental Protection Agency; Washington, D.C.; <http://www.epa.gov/oust/MTBE/index.htm>

Vergnes, J.S. (1995): ETBE: In vitro chromosomal aberration assay in Chinese hamster ovary cells.
Report No. 94N1425. Bushy Run Research Center, Export, PA. Zit. in Froines et al. (1998)

Vergnes, J.S.; Kubena, M.F. (1995): ETBE: Mutagenic potential in the CHO/HGPRT forward muta-
tion assay. Report No. 94N1424. Bushy Run Research Center, Export, PA. Zit. in Froines et al. (1998)

van Wezel, A.; Puijker, L.; Vink, C.; Verstegh, A.; de Voogt, P. (2009): Odour and flavour thresh-
olds of gasoline additives MTBE, ETBE and TAME and their occurrence in Dutch drinking water col-
lection areas. Chemosphere 76, 672-676

Wetton, P.M.; McKenzie, J. (2003): Ethyl tert.-butyl ether (ETBE): acute toxicity to *Daphnia magna*.
Safefarm project No. 1811/001, unpublished report for Total France (on behalf of the ETBE Producer's
Consortium), 8 December 2003

White, R.D.; Daughtrey, W.C.; Wells, M.S. (1995): Health effects of inhaled tertiary amyl methyl
ether and ethyl tertiary butyl ether. Toxicology Letter 82/83, 719-724

WHO (1998): Methyl tertiary-butyl ether (MTBE). Environmental Health Criteria Report No. 206, World
Health Organization, Geneva, Switzerland

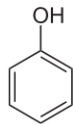
Zieger, E.; Anderson, B.; Haworth, S.; Lawlor, T.; Mortelmans, K.; Speck, W. (1992): Salmonella
mutagenicity tests: V. Results from the testing of 311 chemicals. Environ. Mol. Mutagen. 19(S21), 2-
141

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-41:2011-06	Headspace-SPME, GC-MS	0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 41: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) nach Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) (F 41)
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Phenol

Substanzname	Phenol
CAS-Nr.	108-95-2
Synonyme	Karbolsäure, Monohydroxybenzen, Phenylalkohol
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	8
Maßgebliche Basis für den Vorschlag*	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	210 (Wollin und Dieter, 2004)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	7,7 (EU, 2006)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Phenol wird zu 80 bis 90 % über die Haut, den Magen-Darm-Trakt und den Atemtrakt resorbiert. Der überwiegende Teil wird mit Sulfat oder Glucuronsäure konjugiert und rasch über den Urin ausgeschieden. Als weitere Metaboliten entstehen nach Oxidation Hydrochinon und Catechol (BUA, 1998). Verteilung, Metabolismus und Ausscheidung von Phenol sind bei Mensch und Tier meist sehr ähnlich, es gibt aber auch beträchtliche speziesspezifische Unterschiede im Metabolismus.

Die Substanz führt zu schweren Augenschäden, eine 5 %ige Lösung (30 Sekunden instilliert) reizt die Augen. Beim Menschen wirkte eine 10 %ige Lösung auf der Haut ätzend. Weder an Versuchspersonen noch im Tierversuch zeigte Phenol eine sensibilisierende Wirkung. In Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG ist Phenol mit den Gefährlichkeitsmerkmalen „ätzend: C“ sowie „giftig: T“ eingestuft.

In Untersuchungen zur akuten Toxizität erwies sich Phenol nach einmaliger Gabe als toxisch. Orale LD₅₀-Werte liegen in einem Bereich von 300 bis 650 mg/kg (U.S. EPA, 2002). Bei wiederholter oraler Verabreichung der Substanz wurden nach subakuter, subchronischer und chronischer Exposition neurotoxische, immuntoxische, nephrotoxische und hepatotoxische Effekte sowie Veränderungen hämatologischer Parameter beobachtet (ausführliche Darstellungen in: BUA, 1998; ATSDR, 2008; U.S. EPA, 2002; EU, 2006).

Phenol wirkt bei Ratte und Maus embryo- oder fetotoxisch. Der NOAEL bei Ratten, der empfindlicheren Spezies, liegt bei 60 mg/kg · d. Diese Konzentration führte in Untersuchungen mit wiederholter Applikation bereits zu toxischen Effekten (BUA, 1998). Gemäß EG-Einstufungskriterien reicht die Datenlage bezüglich reproduktionstoxikologischer Effekte jedoch nicht aus; deshalb erfolgte mit R_F: - und R_E: - keine Einstufung (AGS, 2002; EU, 2006).

Mutagenität

Phenol ist in den meisten Untersuchungen an bakteriellen Testsystemen nicht mutagen. An eukaryotischen Zellen erwies sich Phenol jedoch in allen Genmutationstests und Tests auf klastogene Wirkung mit metabolischer Aktivierung sowie den meisten Untersuchungen ohne metabolische Aktivierung als gentoxisch. Dabei wird die gentoxische Wirkung meist unterhalb der Zytotoxizitätsgrenze erreicht. Außerdem inhibiert Phenol die Topoisomerase II (BUA, 1998).

In vivo zeigt Phenol in mehreren Mikrokerntests und zytogenetischen Untersuchungen eine schwach klastogene Wirkung. In anderen Untersuchungen wie dem SLRL-Test an *Drosophila melanogaster* und DNS-Strangbrüchen in Hoden von Ratten war Phenol nicht genotoxisch. Nach *i.p.* Injektion und vorausgegangener Induktion mit PCB, nicht jedoch nach oraler Phenolgabe, wurde eine erhöhte Rate an DNS-Addukten gefunden. Dieser Befund wurde von den Autoren nicht als Hinweis auf eine kanzerogene Wirkung von Phenol gewertet. Allerdings ist Phenol ein Metabolit von Benzol, dessen kanzerogene Wirkung beim Menschen nachgewiesen ist, und es wird zumindest bei höheren Dosierungen zu Hydrochinon metabolisiert, dessen kanzerogene Wirkung im Tierversuch ebenfalls nachgewiesen ist (BUA, 1998). Gemäß EG-Einstufungskriterien erfolgte durch den AGS (2002) die Einstufung von Phenol in die mutagene Kategorie 3 (M: 3) (EU, 2006).

Kanzerogenität

Phenol ist kein Kanzerogen aber wegen seiner gewebezerstörenden Eigenschaft ein starker Tumor-Promotor (EU, 2006). In einer Kanzerogenitätsstudie an Ratten und Mäusen mit Verabreichung von Phenol über das Trinkwasser wurden bei den männlichen Ratten in der niedrigen Dosierung (270 mg/kg · d) signifikant erhöhte Raten an myeloischer Leukämie und C-Zell-Karzinomen der Schilddrüse gefunden. Die Datenlage reicht gemäß EG-Einstufungskriterien nicht für eine Einstufung als krebserzeugend aus, deshalb erfolgte keine Einstufung (C: -) (AGS, 2002; EC, 2006; EU, 2006).

Ästhetisch einwandfreie Qualität des Trinkwassers

Brauer (1998) nennt als Geruchswahrnehmungsschwelle von Phenol in Wasser einen Bereich von 16 bis 16700 µg/l mit einem Mittelwert von 5900 µg/l. Zur Ermittlung dieses Schwellenwertes führten 12 Probanden jeweils 20 Bestimmungen nach der Methode der „American Society for Testing and Materials“ (ASTM) durch. Das Phenol war in destilliertem und gefiltertem Wasser von 40 °C gelöst, die Lufttemperatur bei Durchführung des Tests betrug 21 °C, die relative Luftfeuchtigkeit 50 %. Als Geschmacksschwelle in Wasser ist ein Wert von 500 µg/l angegeben (Brauer, 1998).

Wegen der sehr viel größeren Geschmacks- und Geruchsintensität des 2-Chlorphenols und der 2,4- und 2,6-Dichlorphenole, die bei der Chlorung von Trinkwasser aus einer Verunreinigung mit Phenol entstehen können, empfiehlt das Umweltbundesamt einen ästhetischen Leitwert von 1 µg/l für Phenol (Dieter, 2001).

Humantoxikologisch begründete Geringfügigkeitsschwelle:

Gegenwärtige Vorschläge für eine tolerable Körperdosis der langfristigen oralen Aufnahme von Phenol differieren um einen Faktor bis zu etwa 150.

U.S. EPA (2003) hat mit Revisionsdatum 03/09/2002 auf der Grundlage einer neuen Studie zur Entwicklungstoxizität (Argus Research Laboratories, 1997) auf Basis des Benchmark-Dose-Konzeptes eine Referenzdosis (RfD) von 300 µg/kg · d abgeleitet. Ausgangspunkt war ein NOAEL in Höhe von 60 mg/kg · d für den Endpunkt verminderte maternale Körpergewichts-

entwicklung.

Ein Vorschlag von Wollin und Dieter (2004) führt auf der Grundlage eines LOAEL von 1,8 mg/kg · d für den Endpunkt Neurotoxizität (erniedrigte Dopaminkonzentration im *Corpus striatum*) aus der subakuten Studie an der Maus von Hsieh et al. (1992) zu einem vorläufigen TDI von 60 µg/kg · d. Die gewählten Sicherheitsfaktoren SF waren 3 zur Extrapolation von einem LOAEL auf einen NOAEL, SF 1 zur Extrapolation von subakuter auf chronische Exposition (keinerlei Kumulationstendenz erkennbar), SF 1 zur Interspeziesextrapolation (sehr empfindlicher Endpunkt und vergleichbare Toxikokinetik von Versuchstier und Mensch) sowie SF 10 zur Berücksichtigung empfindlicher Personengruppen.

BUA (1998) bewertet bezüglich neurochemischer und hämatologischer Endpunkte die niedrigste Dosis von 1,8 mg/kg · d aus der Studie von Hsieh et al. (1992) als LOAEL; der NOAEL für immuntoxische Effekte liegt BUA zufolge bei ebenfalls 1,8 mg/kg · d.

Demgegenüber kann nach U.S. EPA (2002) auf gleicher Grundlage (Hsieh et al, 1992) die höchste getestete Dosis von 33,6 mg/kg · d als LOAEL und die mittlere Dosis in Höhe von 6,2 mg/kg · d als NOAEL für den Endpunkt Immuntoxizität angesehen werden, allerdings würden Unsicherheiten bezüglich der Identifizierung eines NOAEL wegen fehlender Leitlinien zur Bewertung der Immuntoxizität und der kleineren Tierzahlen von 5 pro Gruppe gegenüber den üblicherweise verwendeten 8 Tieren resultieren. Im Risk Assessment Report Phenol (EU, 2006) wurde im Rahmen der europäischen Altstoff-Bewertung in Bezug auf die langfristige orale Aufnahme aus der Studie von Hsieh et al. (1992) ein LOAEL in Höhe von 1,8 mg/kg · d für die Endpunkte Hämato- und Immuntoxizität ermittelt, eine tolerable Körperdosis ist nicht ausgewiesen.

Als grobe Abschätzung ließe sich nach Beschreibung von Hassauer et al. (2001) ein mit hohen Unsicherheiten behafteter Wert der langfristigen oralen Aufnahme von 2 µg/kg · d auf der Basis des TRD-Wertes für kurzfristige orale Exposition mit einem zusätzlichem SF 10 ableiten; Grundlage der Abschätzung des Kurzzeit-Wertes war wiederum die Studie von Hsieh (1992). Hassauer et al. (2001) bewerteten dabei die mittlere Dosis von 6,2 mg/kg · d in der subakuten Trinkwasserstudie als LOAEL für den Endpunkt Immuntoxizität. Die in der Studie von Hsieh et al. (1992) beschriebenen hämatologischen Veränderungen bereits bei der niedrigsten getesteten Dosis von 1,8 mg/kg · d sind von Hassauer et al. (2001) trotz beobachteter Dosis-Wirkungsbeziehung nur als Verdachtsmomente gewertet worden, da derartige Befunde in längerfristigen tierexperimentellen Studien und nach Humanexposition nicht beobachtet wurden.

In anderen, bis zu zwei Jahre dauernden Studien waren hämatologische Wirkungen nicht aufgefallen, u. a. auch deshalb, weil die entsprechenden Parameter teilweise nicht erhoben wurden (RAR 2002). Ryan et al. (2001) fanden in einer 2-Generationen-Studie an der Ratte bei deutlich höheren Dosen im Vergleich zu Hsieh et al. (1992) keine Hämatotoxizität. Phenol wird endogen im Darm infolge bakterieller Aktivität gebildet; die Bildungsraten betragen etwa 1-10 mg/d bzw. 14-140 µg/kg · d und liegen damit deutlich oberhalb der von von Hassauer et al (2001) vorgeschlagenen Abschätzung eines TRD-Wertes in Höhe von 2 µg/kg · d.

ATSDR hat mit Bewertungsstand 1998 wegen unzureichender Datenlage keinen chronischen Minimal Risk Level (MRL) der oralen Exposition abgeleitet (ITER, 2004).

Ausgehend von einem NOAEL in Höhe von 12 mg/kg · d für Nierentoxizität aus der (subakuten) 14 Tage – Studie an F 344 Ratten (Berman et al., 1995) und Anwendung eines Gesamtsicherheitsfaktors von 100 (jeweils 10 für Intra- und Interspeziesvariation) benennt Health Canada (1997) einen Tolerable Intake (TI) - Wert von 120 µg/kg · d (ITER, 2004).

RIVM hat 2000 einen TDI-Wert in Höhe von 40 µg/kg · d auf der Basis eines NOAEL von 40 mg/kg · d aus einer Studie zur Entwicklungstoxizität an der Ratte (Narotsky und Kavlock, 1995) abgeleitet; der Gesamtunsicherheitsfaktor beträgt hier 1000 (ITER, 2004).

Der humantoxikologisch begründete Wert wird auf Basis der (vorläufigen) tolerablen Körperdosis von 60 µg/kg · d (Wollin und Dieter, 2004) abgeleitet und führt mit den üblichen Annahmen zu einem Wert von 210 µg Phenol/l.

Ökotoxikologische Bewertung

Die im Folgenden zur ökotoxikologischen Bewertung herangezogenen Daten und Literaturverweise gehen auf den nach europäischem Chemikalienrecht vorgelegten Bericht zur Risikobewertung von Phenol der EU (2006) zurück. Maßgebend für die ökotoxikologische Bewertung ist die ermittelte PNEC für die aquatische Lebensgemeinschaft von 7,7 µg/l, die wie folgt begründet wird:

Die Toxizität von Phenol wurde in zahlreichen Untersuchungen mit aquatischen Organismen verschiedener systematischer Klassen untersucht, darunter auch Untersuchungen mit verschiedenen nicht standardisierten Testverfahren. Ergebnisse aus Langzeittests liegen für Organismen aller drei Trophiestufen vor. Die empfindlichste Art sind Fische. Der geringste Effektwert wurde in einem Embryolarventest mit Forellen (*Onchorynchus mykiss*) beobachtet (Birge et al., 1979). Aus diesem Test wurde eine EC₁₀ von 2 µg/l in hartem Wasser errechnet. Die EC₁₀ in weichem Wasser betrug 65 µg/l, was auf eine starke Abhängigkeit der Toxizität von der Wasserhärte hinweist. Obwohl der geringe Wert von 2 µg/l durch die Ergebnisse von Black et al. (1982; 1983) in einem Embryolarventest nahezu gleichen Testdesigns bestätigt wird (für *Oncorhynchus mykiss* wurde ein EC₁₀-Wert von 5 µg/l bestimmt), sind diese Werte schlecht mit denen anderer Autoren vergleichbar. Es gibt keine plausible Erklärung für die großen Diskrepanzen. Deshalb haben die Experten der EU Mitgliedsstaaten beschlossen, die o. g. Testergebnisse bei der Ableitung der PNEC für die aquatische Lebensgemeinschaft nicht zu berücksichtigen, sofern andere valide Fischtests (*early life stage test*) verfügbar sind. Ohne die von Birge und Black beobachteten Daten wurde die niedrigste NOEC von Verma et al. (1984) für *Cirrhina mrigala* mit 77 µg/l bestimmt: Diese Werte werden durch Testergebnisse an anderen Fischarten bestätigt (für *Cyprinus carpio* MATC= 110-130 µg/l (Verma et al., 1981) und NOEC = 100 µg/l für *Oncorhynchus mykiss* (DeGraeve, 1980). Da Daten aus Langzeittests für die Spezies von mindestens drei trophischen Ebenen vorliegen, bestimmt sich die PNEC_{aquat.} aus der niedrigsten NOEC dividiert durch den Abstandsfaktor 10: $PNEC_{\text{aquat.}} = 77 \mu\text{g/l} / 10 = 7,7 \mu\text{g/l}$.

Literatur

ATSDR (2008): Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Phenol September 2008; <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pdf>

AGS, Ausschuss für Gefahrstoffe (2002): http://www.baua.de/prax/ags/trgs905_108_95_2.pdf

Argus Research Laboratories, Inc. (1997): Oral (gavage) developmental toxicity study of phenol in rats. Horsham, PA. Protocol number: 916-011

Berman, E.; Schlicht, M.; Moser, V.C.; MacPhail, R.C. (1995): A multidisciplinary approach to toxicological screening: I Systemic toxicity. J. Toxicol. Environ. Health 45, 127-143

Brauer, L. (1998): Phenol. In: Gefahrstoffsensorik. Loseblattwerk, 30. Erg. Lfg. 12/98, ecomed Verlag, Landsberg

BUA (1998): Phenol - BUA-Stoffbericht 209. Herausgegeben vom Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh); S. Hirzel Verlag, Stuttgart

Dieter, H.H. (2001): Taste and odor of phenol and the significance of keeping it away from (chlorinated) drinking water. Interne Stellungnahme zur geruchlichen und geschmacklichen Bewertung von Phenol des Umweltbundesamtes, Berlin, vom 12. 10. 2001

EC (2006): Phenol, revised edition - Summary risk assessment report. European Commission, Directorate-General Joint Research Centre, Institute of Health and Consumer Protection (IHCP), European

Chemical Bureau (ECB), Ispra, Italy: <http://echa.europa.eu/documents/10162/3e04f30d-9953-4824-ba04-defa32a130fa>

EU (2006): Phenol, CAS: 108-95-2; EINECS: 203-632-7. European Union Risk Assessment Report. European Commission, Directorate-General Joint Research Centre, Institute of Health and Consumer Protection (IHCP), European Chemical Bureau (ECB), Ispra, Italy: http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/phenolreport060.pdf

Hassauer, M.; Kalberlah, K.; Griem, P. (2001): Phenol. Textzahl D 767. In: Eikmann, Th., U. Heinrich, B. Heinzow, R. Konietzka (Hrsg.) Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung (GvU), 5. Erg.-Lfg. 10/01. Erich Schmidt, Berlin

Hsieh, G.C.; Sharma, R.P.; Parker, R.D.; Coulombe, R.A. (1992): Immunological and neurobiochemical alterations induced by repeated oral exposure of phenol in mice. European J. Pharmacol. 228:107-114

ITER (2004): International Toxicity Estimates for Risk; http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/phenol/phenol_3-eng.php?

Narotsky, M.G.; Kavlock, R.J. (1995): A multidisciplinary approach to toxicological screening: II Development toxicity. J. Toxicol. Environ. Health 45, 145-171

Ryan, B.M.; Selby, R.; Gingell, J.M.; Waechter, Jr.; Butala, J.H.; Dimond, S.S.; Dunn, B.J.; House, R. (2001): Two-generation reproduction study and immunotoxicity screen in rats dosed with phenol via the drinking water. Inter. J. Toxicol. 20, 121-142

U.S. EPA (2002): Toxicological Review of Phenol (CAS No. 108-95-2). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA/635/R-02/006

U.S. EPA (2003): Phenol. <http://www.epa.gov/iris/subst/0088.htm>

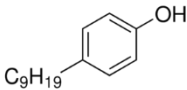
Wollin, K.-M.; Dieter, H.H. (2004): Toxikologische Kurzbewertung von Phenol. Unveröffentlichte Stellungnahme

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
(E) ISO 8165-2: 1999-07	Derivatisierung, Extraktion, GC-ECD	0,1 µg/l	Water quality - Determination of selected monovalent phenols - Part 2: Method by derivatization and gas chromatography
DIN 38407- 27:2012-10	Derivatisierung, Extraktion, GC-MS	1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 27: Bestimmung ausgewählter Phenole in Grund- und Bodensickerwasser, wässrigen Eluaten und Perkolaten (F 27)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig

Nonylphenol

Substanzname	Nonylphenol (= 4-Nonylphenol, verzweigt, und Nonylphenol-Isomere)
CAS-Nr.	1) 25154-52-3 (Isomerengemisch) 2) 104-40-5 (4-Nonylphenol) 3) 84852-15-3 (4-Nonylphenol, verzweigt) 4) 11066-49-2 (Isononylphenol)
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,3
Maßgebliche Basis für den Vorschlag*	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	50 (EU, 2002)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,3 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Ableitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung

Humantoxikologische Bewertung

Der niedrigste orale LOAEL nach wiederholter Gabe ist 15 mg/kg·d. Die Besorgnis der mutagenen und kanzerogenen Wirkung ist gering. Im Hinblick auf reproduktionstoxische Wirkungen geben Beobachtungen der Östrogenität *in vitro* und *in vivo*, geringe Störungen der Fortpflanzungsorgane der Nachkommen in einer Mehrgenerationen-Studie sowie Hodenveränderungen in Schlundsondenstudien Anlass zur Besorgnis. Insgesamt weisen diese Studien auf eine östrogene Aktivität hin, deren Potenz 3 bis 6 Zehnerpotenzen unter der des Östradiol liegt. Der orale NOAEL für reproduktionstoxische Effekte liegt bei 15 mg/kg·d. Damit ist der oben genannte LOAEL der Ausgangspunkt für die Abschätzung eines TDI-analogen Wertes. Zur Extrapolation auf einen NOAEL, auf den Menschen und auf empfindliche Individuen wird ein Faktor von insgesamt 1000 angesetzt. So ergibt sich ein TDI-Wert von 15 µg/kg·d. Daraus errechnet sich ein vorläufiger Trinkwasserwert von 52,5 µg/l (gerundet 50 µg/l) durch Berücksichtigung einer Trinkwasserquote von 10%, eines Körpergewichts von 70 kg und eines täglichen Trinkwasserkonsums von 2 l (EU, 2002; EU, 2005).

Ökotoxikologische Bewertung

Die folgenden zur ökotoxikologischen Bewertung herangezogenen Daten und Literaturverweise gehen auf den nach europäischem Chemikalienrecht vorgelegten Bericht zur Risikobewertung (EU, 2002) zurück. Maßgebend für die ökotoxikologische Bewertung ist die im RAR ermittelte PNEC für die aquatische Lebensgemeinschaft von 0,33 µg/l, die wie folgt begründet wird: Für Nonylphenol liegen Daten aus Kurz- und Langzeittests jeweils für alle 3 Trophiestufen vor. In den Kurzzeitstudien ist die empfindlichste Art der Süßwasserinvertebrat *Hyalella azteca* mit einer Effektkonzentration EC_{50} von 0.0207 mg/l nach 96 Stunden. Die Langzeitstudien zeigen die Süßwasseralge *Scenedesmus subspicatus* bei einer Effektzzeit von 72-Stunden und einer $EC_{10(Biomass)}$ von 3.3 µg/l als die empfindlichste Art.

Da Daten aus Langzeittests für die Spezies von mindestens drei trophischen Ebenen vorliegen, bestimmt sich die $PNEC_{aquat.}$ aus der niedrigsten NOEC dividiert durch einen Ausgleichsfaktor von 10: $PNEC_{aquat.} = 3,3 \mu g/l / 10 = 0,33 \mu g/l$.

Diese PNEC wurde als UQN für Nonylphenol in der Richtlinie 2008/105/EG festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten.

Literatur

EU (2002): European Union Risk Assessment Final Report – 4 Nonylphenyl (branched) and nonylphenol, United Kingdom <http://echa.europa.eu/documents/10162/43080e23-3646-4ddf-836b-a248bd4225c6>

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S.84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

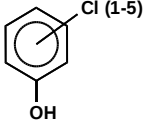
OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429); <http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 18857-1: 2007-02	Flüssigextraktion, GC/MS	0,02 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Alkylphenole - Teil 1: Verfahren für nichtfiltrierte Proben mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion und Gaschromatographie mit mas- senselektiver Detektion
DIN EN ISO 18857-2: 2012-01	Festphasenextraktion, Derivatisierung, GC/MS	0,03 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Alkylphenolen - Teil 2: Gaschromatographisch- massenspektrometrische Bestim- mung von Alkylphenolen, deren Ethoxylaten und Bisphenol A für nichtfiltrierte Proben unter Verwen- dung der Festphasenextraktion und Derivatisierung (ISO 18857-2:2009)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Chlorphenole, gesamt

Substanzname	Chlorphenole, gesamt
CAS-Nr.	
Synonyme	Chlorhydroxybenzole
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	1 (Dieter, 2001)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 für Mono- und Dichlorphenole (jeweils Einzelstoffe) (OGewV, 2011) 1 für Trichlorphenole (jeweils Einzelstoffe) (OGewV, 2011) 0,4 Pentachlorphenol* (OGewV, 2011)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ästhetisch begründete Kriterien wegen der niedrigen Geruchs- und Geschmacksschwellenwerten einiger Chlorphenole. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe bleiben davon unberührt.

Humantoxikologische Bewertung

Nach einer Stellungnahme von Dieter (2001) liegen die geometrischen Mittelwerte der Geschmacks- und Geruchsschwellen dieser Stoffe so niedrig, dass 1 µg/l die höchste ganzzahlige Konzentration darstellt, die alle diese Werte unterschreitet. Im Kommentar zu den Trinkwasserleitlinien der Weltgesundheitsorganisation sind teilweise noch niedrigere Geschmacksschwellenwerte für einzelne Chlorphenole angegeben (WHO, 1996).

Ökotoxikologische Bewertung

In der Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2011) sind für die jeweiligen Einzelstoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL

(RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten oder in der Richtlinie 2008/105/EG festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten wurden.

Literatur

Dieter, H.H.. (2001): Taste and odor of phenol and the significance of keeping it away from (chlorinated) drinking water. Interne Stellungnahme vom 12.10.2001 zur geruchlichen und geschmacklichen Bewertung von Phenol. Umweltbundesamt, Berlin

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

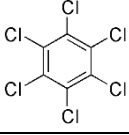
WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2 – Health Criteria and Other Supporting Information, 2nd edition, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, CH-Geneva

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN 12673:1999-05	extraktive Derivatisierung mit Acetanhydrid/ GC-ECD	0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung einiger ausgewählter Chlorphenole in Wasser

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Hexachlorbenzol

Substanzname	Hexachlorbenzol (HCB)
CAS-Nr.	118-74-1
Synonyme	Perchlorbenzol
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,1
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,01 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

HCB wurde von verschiedenen Institutionen als „im Tierversuch nachgewiesenermaßen krebserregend“ eingestuft (EU: Kategorie 2, WHO: 2B, US-EPA: B2). Die WHO (1993) empfiehlt unter dem Aspekt des Schutzes vor kanzerogenen Effekten einen Trinkwasserrichtwert von 1 µg/l (Krebsrisiko 10^{-5}), die US-EPA (2009) einen fünffach kleineren Wert von 20 ng/l (Krebsrisiko 10^{-6}).

Neben der krebserzeugenden Wirkung scheinen die für HCB im Tierversuch festgestellten reproduktionstoxischen Effekte die empfindlichsten Indikatoren für längerfristige (subchronische) HCB-Exposition zu sein. Subchronische Dosen von $\geq 0,1$ mg/kg·d verursachten in weiblichen Cynomolgusaffen Schädigungen der Geschlechtsorgane (Babineau et al., 1991; Foster et al., 1992; Jarrell et al., 1993; Sims et al., 1991). Wirkungen auf die Leber zeigten sich in diesen Studien erst bei höheren Körperdosen ab 1 mg/kg·d. In einer weiteren Studie mit höherer Dosierung (LOAEL 8 mg/kg·d) traten bei Rhesusaffen ebenfalls Schädigungen der Ovarien auf (Iatropoulos et al., 1976). Hassauer und Kalberlah (2000) bewerten die 0,1 mg/kg·d aus den Affenstudien als LOAEL und leiten eine Tolerierbare Resorbierte Dosis (TRD) in Höhe von 30 ng/kg·d ab (angenommene Resorption 100 %). Sie rechnen dabei einen Gesamtextrapulationsfaktor von insgesamt 3.000 ein (Faktor 10 subchronisch – chronisch, Faktor 10 LOAEL – NOAEL, Faktor 3 Interspezies- und Faktor 10 Intraspeziesvariabilität). Wegen dieses hohen Faktors wird der TRD-Wert als vorläufig betrachtet. Mit den Standardannahmen von 2 Liter Trinkwasserkonsum pro Tag, 70 kg Körper-

masse und einer 10 %ige Ausschöpfung ergäbe sich aus dem TRD-Wert eine tolerable Trinkwasserkonzentration von 0,1 µg/l. Dies entspricht dem o. g. WHO-Trinkwasserrichtwert für ein Krebsrisiko von 10^{-6} .

Ökotoxikologische Bewertung

Längerfristige Tests liegen für Arten aus drei trophischen Ebenen vor. Der niedrigste NOEC-Wert ist für *Daphnia magna* mit 0,13 µg/l angegeben. Wegen der Datenverfügbarkeit ist die Anwendung eines Ausgleichsfaktors von 10 ausreichend.

QS = 0,13 µg/l / SF (10) = 0,013 µg Hexachlorobenzol/l (EU, 2005)

In der Richtlinie 2008/105/EG ist ein Wert von 0,01 µg/l als UQN für Hexachlorobenzol festgelegt und in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen worden.

Literatur

EU (2005): <https://circabc.europa.eu/w/browse/3eaafe7c-0857-47d4-a896-8022df48d3ba>

Foster, W.G.; McMahon, A.; Villeneuve, D.C.; Jarrell, J.F. (1992): Hexachlorobenzene (HCB) suppresses circulating progesterone concentrations during the luteal phase in the cynomolgus monkey, *Journal of Applied Toxicology*, Vol. 12, 13-17

Hassauer, M.; Kalberlah, F. (2000): Hexachlorobenzol, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung, 2. Erg.-Lfg. 2000, Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.), Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN: 3-503-05083-3

Iatropoulos, M.J.; Hobson, W.; Knauf, V.; Adams, H.P. (1976): Morphologic effects of hexachlorobenzene toxicity in female rhesus monkeys, *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 37, S. 433-444, zitiert nach ATSDR, 1994 und Kociba, 1986

Jarrell, J.F.; McMahon, A.; Villeneuve, D.C.; Franklin, C.; Singh, A.; Valli, V.E.; Bartlett, S. (1993): Hexachlorobenzene toxicity in the monkey primordial germ cell without induced porphyria, *Reproductive Toxicology*, Vol. 7, 41-47

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S.84)

Sims, D.E.; Singh, A.; Donald, A.; Jarrell, J.; Villeneuve, D.C. (1991): Alteration of primate ovary surface epithelium by exposure to hexachlorobenzene: a quantitative study, *Histology and Histopathology*, Vol. 6, S. 525-529

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

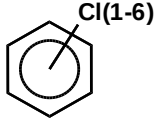
WHO (1993): Guidelines for drinking-water-quality. Vol. 1: Recommendations; 2nd edition. World Health Organization, CH-Geneva

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 6468: 1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-2: 1993-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Chlorbenzole, gesamt

Substanzname	Chlorbenzole, gesamt
CAS-Nr.	
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	20 Trichlorbenzole, 300 1,4-Dichlorbenzol, 1000 1,2-Dichlorbenzol (WHO, 1996) 1
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 je Dichlorbenzol (OGewV, 2011) 1 Chlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (OGewV, 2011) 0,4 Trichlorbenzole* (OGewV, 2011) 0,01 Hexachlorbenzol* (OGewV, 2011) 0,007 Pentachlorbenzol* (OGewV, 2011)

*siehe eigenes Datenblatt

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ästhetisch-sensorisch begründete Wert. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe der Chlorbenzole bleiben davon unberührt.

Humantoxikologische Bewertung

Für 1,2-Dichlorbenzol ergab eine 2jährige Schlundsondenapplikations-Studie an Mäusen mit 5 Applikationstagen pro Woche einen NOAEL von 60 mg/kg · d, der zur Inter- und Intraspeziesextrapolation durch einen Faktor von 100 geteilt und wegen der behandlungsfreien Wochenenden auf einen TDI-Wert von 429 µg/kg · d korrigiert wurde (WHO, 1996). Die Zuteilung von 10 % dieser Dosis auf das Trinkwasser führt rechnerisch zu einer Konzentration von 1500 µg/l und nach Rundung zu einem Trinkwasser-Leitwert von 1000 µg/l. Allerdings liegen die sensorischen Schwellenwerte der Dichlorbenzol-Isomere im unteren µg/l-Bereich (WHO, 1996). Brauer (2001) gibt für den Geruchsschwellenwert von 1,2-Dichlorbenzol in Wasser eine Spanne von 2 bis 10 µg/l an.

Für 1,3-Dichlorbenzol liegen nicht ausreichend toxikologische Daten zur Begründung eines Trinkwasser-Leitwertes vor (WHO, 1996). Brauer (2001) nennt für diesen Stoff einen Geruchsschwellenwert in Wasser von 20 µg/l.

1,4-Dichlorbenzol übt eine niedrige akute Toxizität aus, erhöht aber bei chronischer Gabe das Auftreten von Nierentumoren in Ratten und von Leberadenomen und -karzinomen in Mäusen und wurde deshalb von der IARC in die Klasse 2B der möglicherweise beim Menschen krebserregenden Stoffe eingestuft. Weil der Stoff aber nicht als genotoxisch gilt, resultiert die humantoxikologische Bewertung in einem Trinkwasser-Leitwert von 300 µg/l, der durch Rundung aus einem TDI-Wert von 107 µg/kg · d abgeleitet wurde (WHO, 1996). Dieser ergibt sich aus einer Dosierung von 150 mg/(kg · d, dem LOAEL einer 2jährigen Schlundsondenapplikations-Studie mit Ratten, und einem Unsicherheitsfaktor von 1000 sowie einer rechnerischen Korrektur der behandlungsfreien Wochenenden.

Da für 1,4-Dichlorbenzol die Geruchsschwelle im niedrigen µg/l-Bereich liegt (WHO, 1996), kommt dem gesundheitlichen Trinkwasser-Leitwert von 300 µg/l keine maßgebliche Bedeutung bei der Festsetzung des Geringfügigkeitsschwellenwertes zu. Brauer (2001) gibt für 1,4-Dichlorbenzol eine Geruchsschwelle in Wasser von 2 µg/l und als Geruchwahrnehmungsschwelle einen Bereich von 0,3 bis 30 µg/l an.

Ökotoxikologische Bewertung

In der Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2011) sind für die jeweiligen Einzelstoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten oder aus der Richtlinie 2008/105/EG übernommen (zur Umsetzung der v. g. Richtlinie in nationales Recht) und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten wurden.

Literatur

Brauer, L. (2001): 1,2- sowie 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol. In: Gefahrstoffsensibilisierung. Loseblattwerk, 45. Erg. Lfg. 12/01, ecomed Verlag, Landsberg

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S.84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

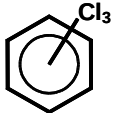
WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2 - Health Criteria and Other Supporting Information, 2nd edition, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, CH-Geneva

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
Cl₁-Cl₃-Chlorbenzole			
DIN EN ISO 10301:1997-08	Headspace, GC-ECD	0,2-0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe - Gaschromatographische Verfahren
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)
Cl₃-Cl₆-Chlorbenzole			
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Trichlorbenzole, gesamt

Substanzname	Trichlorbenzole, gesamt
CAS-Nr.	
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,4
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	20 Trichlorbenzole (WHO, 1996)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,4 Trichlorbenzole (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Mit Trichlorbenzolen wurden keine Kanzerogenitätsstudien durchgeführt, nach den verfügbaren Daten ist jedoch keines der drei Isomere genotoxisch. Die humantoxikologische Bewertung stützt sich auf eine 13wöchige Fütterungsstudie an Ratten, die als relevanten Endpunkt die Lebertoxizität der Substanz aufzeigte und einen NOAEL von 7,7 mg/kg · d ergab. Mit einem Unsicherheitsfaktor von 1000 ($UF_1 = 1$, $UF_2 = 10$, $UF_3 = 10$, $UF_4 = 10$) resultiert ein TDI-Wert von 7,7 µg/kg · d und durch Zuteilung von 10 % zum Trinkwasserpfad ein rechnerischer Wert von 27 µg/l und ein gerundeter Trinkwasser-Leitwert von 20 µg/l, der wegen dem ähnlichen toxikologischen Profil für alle Isomere gilt (WHO, 1996). Auch dieser Leitwert übersteigt den niedrigsten Literaturwert einer Geruchsschwelle von 5 µg/l (WHO, 1996). Als Geruchswahrnehmungsschwellen in Wasser nennt Brauer (1999) Werte von 10 µg/l für 1,2,3-Trichlorbenzol, von 5 µg/l für 1,2,4-Trichlorbenzol, das als wichtigstes Isomer 93 % - 98 % des technischen Isomerengemisches ausmacht, und von 50 µg/l für 1,3,5-Trichlorbenzol.

Ökotoxikologische Bewertung

In der Richtlinie 2008/105/EG ist eine UQN von 0,4 µg/l festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten worden.

Literatur

Brauer, L. (1999): 1,2,3- sowie 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol. In: Gefahrstoffsensibilisierung. Loseblattwerk, 33. Erg. Lfg. 6/99, ecomed Verlag, Landsberg

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie. 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

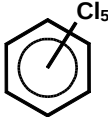
WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2 - Health Criteria and Other Supporting Information, 2nd edition, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, CH-Geneva

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10301:1997-08	Headspace, GC-ECD	0,2-0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe - Gaschromatographische Verfahren
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)
DIN 38407-43:2014-10	Headspace, GC-MS	0,1 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Pentachlorbenzol

Substanzname	Pentachlorbenzol
CAS-Nr.	608-93-5
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,007
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	2,8
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,007 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Die US-EPA leitete 1988 eine RfD in Höhe von 0,8 µg/kg·d ab. Grundlage war die Leber- und Nierentoxizität (LOAEL: 8,3 mg/kg·d) aus einer Fütterungsstudie mit Ratten (Linder et al., 1980). Darin wurden drei Gruppen männlicher und fünf Gruppen weiblicher mit jeweils zehn Tieren untersucht. Mit der niedrigsten Dosis von 8,3 mg/kg·d zeigte sich statistisch signifikant erhöhte Nierengewichte, erniedrigte Herzgewichte und vermehrt Hyalintröpfchen in den pro-ximalen Nierentubulies. Die Nachkommen der nächst höheren Dosisgruppe (18 mg/kg·d) zeigten ein erhöhtes Verhältnis von Leber- zu Körpergewicht und die Tiere der 72 mg/kg·d-Dosisgruppe bei beiden Geschlechtern hepatozelluläre Vergrößerungen und vergrößerte Nieren und Nebennieren, erhöhte weiße und erniedrigte rote Blutzellindizes. In die RfD ist ein Gesamtextrapulationsfaktor von 10.000 eingerechnet (jeweils 10 für die Intra- und Interspeziesvariabilität, 10 für die Zeitextrapolation und 10 für die Extrapolation LOAEL - NAEL). Mit den Standardannahmen (s. o.) ergäbe sich aus der RfD eine tolerable Trinkwasserkonzentration von 2,8 µg/l.

Ökotoxikologische Bewertung

In der Richtlinie 2008/105/EG ist eine UQN von 0,007 µg/l festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten worden.

Literatur

Linder, R.; Scotti, T.; Goldstein, J.; McElroy K.; Walsh, D. (1980): Acute and subchronic toxicity of pentachlorobenzene. J. Environ. Pathol. Toxicol. 4: S. 183–196.

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie. 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

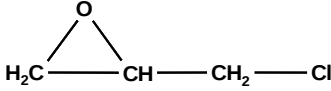
US-EPA, United States Environmental Protection Agency, (1988): Integrated Risk Information System (IRIS); <http://www.epa.gov/iris/subst/0085.htm>

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlорbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlорbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Epichlorhydrin

Substanzname	Epichlorhydrin
CAS-Nr.	106-89-8
Synonyme	1-Chlor-2,3-epoxy-propan
Strukturformel	 <chem>ClCC1OC1</chem>
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 (OGew, 2011)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird ein Höchstwert von 0,1 µg/l genannt, in den "WHO Guidelines for drinking-water Quality" von 2006 wird ein Wert von 0,4 µg/l angegeben. Der als vorläufig bezeichnete WHO-Wert basiert auf einem TDI von 0,14 µg/kg Körpergewicht, der aus einem LOAEL von 2 mg/kg · d für Vormagenhyperplasien aus einer 2-Jahres-Schlundsondenstudie mit Ratten ermittelt wurde. Der Wert enthält neben einer 10 %igen Allokation eine Korrektur der Dosierung (auf sieben statt fünf Tage pro Woche) und einen "Unsicherheitsfaktor" von 10.000 (Faktor jeweils 10 für Inter- und Intraspeziesvariation, die Verwendung eines LOAEL statt eines NOAEL und wegen seiner möglichen Kanzerogenität; WHO, 2006). Die Werte der TrinkwV und der Trinkwasserrichtlinie sind als „subtoxische“ Überwachungswerte zu verstehen, die Migrationen aus Materialien im Kontakt mit Trinkwasser auf das technisch unvermeidbare Minimum begrenzen sollen.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 10 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (2006): Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first addendum, Vol. 1, Recommendations – 3rd edition, World Health Organization, CH-Geneva.

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN 14207:2003-09	Festphasenextraktion, GC/MS	0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Epichlorhydrin

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

PSMBP, gesamt

Substanzname	Summe aller Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (PSMBP, gesamt)
CAS-Nr.	
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,5
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,5
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,5 (GrwV, 2010)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung und der Grundwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und in der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für die Gesamtheit der Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (PSMBP, gesamt) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,5 µg/l genannt. Gemäß TrinkwV (2001) bezeichnet dieser Parameter die Summe der bei Kontrollverfahren nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten einzelnen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe.

Ökotoxikologische Bewertung

Für ein nicht definiertes Stoffgemisch ist eine ökotoxikologisch begründete Ableitung einer PNEC nicht möglich.

Literatur

GrwV (2010): Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV) vom 9. November 2010 (BGBl. I S. 1513)

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

Datenblätter Geringfügigkeitsschwellenwerte

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
SHKW und Organochlorpestizide²⁾			
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion, GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001 - 0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gas-chromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlamm-untersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)
Organ. N- und P-Verbindungen³⁾			
DIN EN ISO 10695:2000-1	Flüssigextraktion, GC-PND (GC-MS möglich)	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff und Phosphorverbindungen – Gaschromatographische Verfahren
DIN EN ISO 11369:1997-11	Festphasenextraktion, HPLC-UV	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel - Verfahren mit der Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse
Phenoxy-alkancarbon-säureherbizide			
DIN 38407-14:1994-10	Festphasenextraktion, GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) Teil 14: Bestimmung von Phenoxyalkancarbonensäuren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung
DIN ISO 15913:2003-05	Festphasenextraktion, GC-MS	0,05 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Phenoxyalkancarbonensäure-Herbiziden, einschließlich Bentazon und Hydroxynitrilen mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung
DIN 38407-35:2010-10	HPLC-MS/MS nach Direktinjektion oder Festphasenextraktion	0,025 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 35: Bestimmung ausgewählter Phenoxyalkancarbonensäuren und weiterer acider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS)

Datenblätter Geringfügigkeitsschwellenwerte

Weitere ausgewählte PSMBP			
DIN 38407-36:2014-09	HPLC-MS/MS nach Direktinjektion	0,025 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 36: Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und anderer organischer Stoffe in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS bzw. -HRMS) nach Direktinjektion (F 36)

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Z. B. Cyclodienpestizide (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin), DDT, HCH-Isomere, Endosulfan, Heptachlor.
- 3) Ausgewählte organische N- und P-Verbindungen, z. B. u.a. Triazinherbizide, Phenylharnstoffherbizide, Organophosphorsäurederivate.

PSMBP, Einzelstoff

Substanzname	Pflanzenschutzmittel- und Biozidprodukte-Einzelstoff (PSMBP, Einzelstoff)
CAS-Nr.	
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,1 PSMBP-Einzelstoff; 0,030 Aldrin*; 0,030 Dieldrin*; 0,030 Heptachlor*; 0,030 Heptachlorepoxid*
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm	10 1,3-Dichlorpropen; 0,1 2,4,5-T; 2,4-D; Bentazon; Demeton; Demeton und Verbindungen; Demeton-o; Demeton-s; Demeton-s-methyl-sulphon; Dichlorprop; Dimethoat; Heptachlor*; Heptachlorepoxid*; Linuron; MCPA; Mecoprop; Methamidophos; Oxydemeton-methyl; Monolinuron; Omethoat; Propanil; Pyrazon (Chloridazon) 0,07 Coumaphos; 0,03 Triazophos*; 0,01 Dibutylzinn-Kation*; 0,008 Phoxim* ; 0,004 Disulfoton*; 0,003 Chlordan* (cis und trans); 0,002 Trichlorfon*; 0,0002 Mevinphos*; 0,001 Tetrabutylzinn*; (OGewV, 2011)
PNEC _{aquat.} Sonstige	

*siehe Datenblatt

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung und der Grundwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Die TrinkwV (2001) führt dazu Folgendes weiter aus: „Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff und Biozidprodukt-Wirkstoff bedeuten: organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u. a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte. Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe überwacht zu werden, deren Vorhandensein im betreffenden Wassereinzugsgebiet wahrscheinlich ist. Der Grenzwert gilt jeweils für die einzelnen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe. Für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxyd gilt der Grenzwert von 0,00003 mg/l.“

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) sind für die jeweiligen Einzelstoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurden.

Literatur

GrwV (2010): Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV) vom 9. November 2010 (BGBl. I S. 1513)

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 05.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

Analysenverfahren

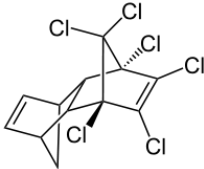
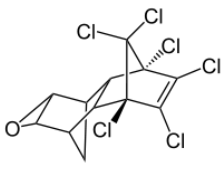
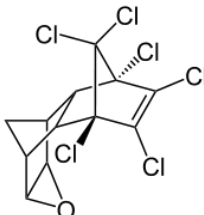
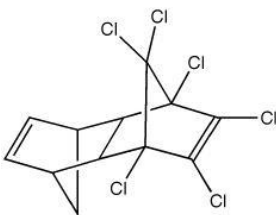
Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
SHKW und Organochlorpestizide²⁾			
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion, GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001 - 0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gas-chromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlamm-untersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)
Organ. N- und P-Verbindungen³⁾			
DIN EN ISO 10695:2000-1	Flüssigextraktion, GC-PND (GC-MS möglich)	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff und Phosphorverbindungen – Gaschromatographische Verfahren
DIN EN ISO 11369:1997-11	Festphasenextraktion, HPLC-UV	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel - Verfahren mit der Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse
Phenoxy-alkancarbon-säureherbizide			
DIN 38407-14:1994-10	Festphasenextraktion, GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) Teil 14: Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung
DIN ISO 15913:2003-05	Festphasenextraktion, GC-MS	0,05 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Phenoxyalkancarbonsäure-Herbiziden, einschließlich Bentazon und Hydroxynitrilen mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung
DIN 38407-35:2010-10	HPLC-MS/MS nach Direktinjektion oder Festphasenextraktion	0,025 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 35: Bestimmung ausgewählter Phenoxyalkancarbonsäuren und weiterer acider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS)
Weitere ausgewählte PSMBP			
DIN 38407-36:2014-09	HPLC-MS/MS nach Direktinjektion	0,025 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 36: Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und anderer

Datenblätter Geringfügigkeitsschwellenwerte

			organischer Stoffe in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS bzw. -HRMS) nach Direktinjektion (F 36)
--	--	--	--

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. Im Altlastenbereich sind diese Grenzen möglicherweise nach oben zu korrigieren.
- 2) Z. B. Cyclodienpestizide (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin), DDT, HCH-Isomere, Endosulfan, Heptachlor.
- 3) Ausgewählte organische N- und P-Verbindungen, z. B. u.a. Triazinherbizide, Phenylharnstoffherbizide, Organophosphorsäurederivate.

Cyclodien-Pestizide, gesamt

Substanzname	Cyclodienpestizide, gesamt (Aldrin, Dieldrin, Endrin und Isodrin)	
CAS-Nr.	309-00-2, 60-57-1, 72-20-8, 465-73-6	
Synonyme		
Strukturformel		
	Aldrin	Dieldrin
		
	Endrin	Isodrin
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,01	
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze	
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,030 Aldrin, 0,030 Dieldrin	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert		
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,01 ∑ Aldrin, Dieldrin, Endrin und Isodrin (OGewV, 2011)	

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

Der Wert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) in Höhe von 0,03 µg/l für die Summe Aldrin und Dieldrin entspricht den Werten der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) und der WHO (2006). Der WHO-Wert basiert auf einem „Provisional tolerable weekly intake“ (PTWI) für Aldrin und Dieldrin gesamt von 0,1 µg/kg Körpergewicht, der aus einem NOAEL von 0,025 mg/kg · d einer Hunde- wie einer Ratten-Fütterungsstudie mit einem „Unsicherheitsfaktor“ von 250 hauptsächlich wegen der Besorgnis krebserregender Wirkungen errechnet

wurde. Der „guideline value“ der WHO sieht zudem eine Allokation von 1 % des PTWI vor. (WHO, 2006).

Die TrinkwV von 2001 führt dazu folgendes weiter aus: „Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff und Biozidprodukt-Wirkstoff bedeuten: organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u. a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte. Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe überwacht zu werden, deren Vorhandensein im betreffenden Wassereinzugsgebiet wahrscheinlich ist. Der Grenzwert gilt jeweils für die einzelnen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe. Für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxyd gilt der Grenzwert von 0,00003 mg/l.“

Ökotoxikologische Bewertung

In der Umweltqualitätsnormrichtlinie 2008/105/EG wurde eine UQN von 10 µg/l festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

RL 2008/105/EG für Binnenoberflächenwasser eine UQN von 10 µg/l festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten.

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

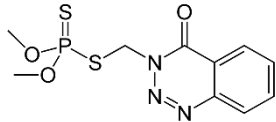
WHO (2006): Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations – 3rd edition, World Health Organization, CH-Geneva.

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion, GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001 - 0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flussig-Extraktion
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Azinphos-methyl

Substanzname	Azinphos-methyl
CAS-Nr.	86-50-0
Synonyme	O,O-Dimethyl-S-(4-oxo-3H-1,2,3- benzotriazin-3-yl)methyl-dithiophosphat O,O-Dimethyl-4-oxobenzotriazin-3-ylmethylidithiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,01 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,01 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

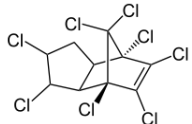
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Chlordan

Substanzname	Chlordan
CAS-Nr.	57-74-9
Synonyme	1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor- 3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-indan
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,003
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,003 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,003 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

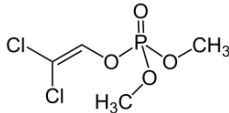
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion, GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001 - 0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Dichlorvos

Substanzname	Dichlorvos
CAS-Nr.	62-73-7
Synonyme	2,2-Dichlorvinyl dimethylphosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,0006
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,0006 (OGewV, 2011)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,0006 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

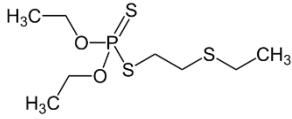
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben

Disulfoton

Substanzname	Disulfoton
CAS-Nr.	298-04-4
Synonyme	O,O-Diethyl-2-ethylthioethyldithiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,004
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Analog TrinkwV vorgeschlagener Wert Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat} Sonstige	0,004 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,004 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

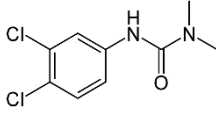
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
Kein genormtes Verfahren vorhanden²⁾ Empfehlung: DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Diuron

Substanzname	Diuron
CAS-Nr.	330-54-1
Synonyme	3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,2 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

Der niedrigste NOEC-Wert liegt bei 0,00196 mg/l für Algen, der mit einem Ausgleichsfaktor von 10 abgemindert wird. Von daher ist in der Richtlinie 2008/105/EG eine UQN von 0,2 µg/l für Diuron festgelegt (EU, 2005), in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten worden.

Literatur

EU (2005): Environmental Quality Standards (EQS), Substance Data Sheet - Priority Substance No. 13 – Diuron, CAS-No. 330-54-1; Final version, Brussels, 15 January 2005
https://circabc.europa.eu/sd/d/25804286-f0d7-4b0a-a8e4-57e80d0205f8/13_Diuron_EQSdatasheet_150105.pdf

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S.84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

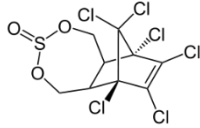
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 11369:1997-11	Festphasenextraktion, HPLC-UV	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel - Verfahren mit der Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-36:2014-09	HPLC-MS/MS nach Direktinjektion	0,025 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 36: Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und anderer organischer Stoffe in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS bzw. -HRMS) nach Direktinjektion (F 36)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Endosulfan

Substanzname	Endosulfan
CAS-Nr.	115-29-7
Synonyme	1,2,3,4,7,7-Hexachlor-8,9,10-trinorborn-2-en-5,6-ylendimethylsulfid
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,005
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,005 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

Der niedrigste NOEC-Wert aus einem längerfristigen Test ist für die Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) angegeben. Wegen der Datenverfügbarkeit ist die Anwendung eines Ausgleichsfaktors (SF) von 10 ausreichend.

$PNEC = 0,05 \mu\text{g/l} / SF (10) = 0,005 \mu\text{g/l}$ Endosulfan/l (EU, 2005).

Dieser Wert wurde als UQN in der Richtlinie 2008/105/EG festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung zur v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten.

Literatur

EU (2005): Environmental Quality Standards (EQS), Substance Data Sheet - Priority Substance No. 14 – Endosulfan (α -Endosulfan & β -Endosulfan & Endosulfan sulphate), Cas-N. 114-29-7 (959-98-8); Final version, Brussels, 15 January 2005;
https://circabc.europa.eu/sd/d/01851d8e-50c7-421e-8938-73b4993c2e0e/14_Endosulfan_EQSdatasheet_150105.pdf

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S.84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

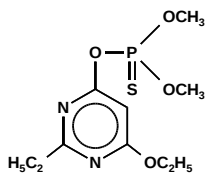
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion, GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001 - 0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbiphenole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbiphenolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Etrimfos

Substanzname	Etrimfos
CAS-Nr.	38260-54-7
Synonyme	O-(6-Ethoxy-2-ethylpyrimidin-4-yl)-O,O-dimethylthiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,004
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,004 (OGewV, 2011)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,004 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

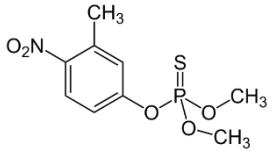
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
Kein genormtes Verfahren vorhanden²⁾ Empfehlung: DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Fenitrothion

Substanzname	Fenitrothion
CAS-Nr.	122-14-5
Synonyme	O,O-Dimethyl-O-4-nitro-m-tolylthio-phosphat O,O-Dimethyl-O-(3-methyl- 4-nitrophenyl)-thiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,009
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,009 (OGewV, 2011)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,009 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

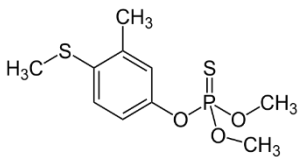
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben

Fenthion

Substanzname	Fenthion
CAS-Nr.	55-38-9
Synonyme	O,O-Dimethyl-O-(4-methylthion-m-tolyl)thiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,004
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,004 (OGewV, 2011)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,004 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

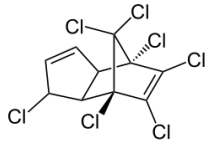
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben

Heptachlor

Substanzname	Heptachlor
CAS-Nr.	76-44-8
Synonyme	1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,03
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,030
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,1 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und in der Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Die TrinkwV von 2001 führt dazu folgendes weiter aus: „Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff und Biozidprodukt-Wirkstoff bedeuten: organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u. a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte. Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe überwacht zu werden, deren Vorhandensein im betreffenden Wassereinzugsgebiet wahrscheinlich ist. Der Grenzwert gilt jeweils für die einzelnen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe. Für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxyd gilt der Grenzwert von 0,00003 mg/l.“

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,1 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

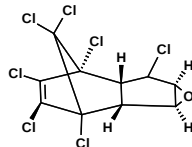
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion, GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001 - 0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Heptachlorepoxid

Substanzname	Heptachlorepoxid
CAS-Nr.	1024-57-3
Synonyme	2,3-Epoxy-1,4,5,6,7,8,8-heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,03
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,030
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,1 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung:

In der TrinkwV (2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Die TrinkwV von 2001 führt dazu folgendes weiter aus: „Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff und Biozidprodukt-Wirkstoff bedeuten: organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u. a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte. Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe überwacht zu werden, deren Vorhandensein im betreffenden Wassereinzugsgebiet wahrscheinlich ist. Der Grenzwert gilt jeweils für die einzelnen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe. Für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid gilt der Grenzwert von 0,00003 mg/l.“

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,1 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

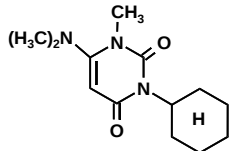
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-2:1993-02	Flüssigextraktion, GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001 - 0,01 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
DIN EN ISO 6468:1997-02	Flüssigextraktion / GC-ECD (GC-MS möglich)	0,001-0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole – Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-37:2013-11	Flüssigextraktion, GC-MS	0,005 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Hexazinon

Substanzname	Hexazinon
CAS-Nr.	51235-04-2
Synonyme	3-Cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion 3-Cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,07
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,07 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,07 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

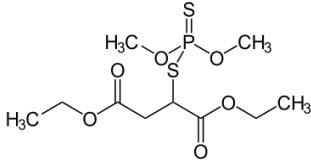
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 11369:1997-11	Festphasenextraktion, HPLC-UV	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel - Verfahren mit der Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion
DIN 38407-36:2014-09	HPLC-MS/MS nach Direktinjektion	0,025 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 36: Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und anderer organischer Stoffe in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS bzw. -HRMS) nach Direktinjektion (F 36)

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Malathion

Substanzname	Malathion
CAS-Nr.	121-75-5
Synonyme	1,2-Bis(ethoxycarbonyl)ethyl-O,O-dimethyldithiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,02
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,02 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,02 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

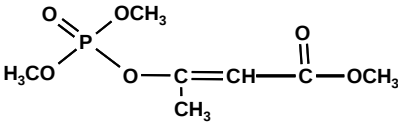
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Mevinphos

Substanzname	Mevinphos
CAS-Nr.	7786-34-7
Synonyme	2-Methoxycarbonyl-1-methylvinyl dimethylphosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,0002
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,0002 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung:

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,0002 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

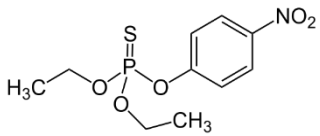
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
Kein genormtes Verfahren vorhanden Empfehlung: DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Parathion-ethyl

Substanzname	Parathion-ethyl, Parathion
CAS-Nr.	56-38-2
Synonyme	O,O-Diethyl-O-4-nitrophenylthiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,005
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,005 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,005 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

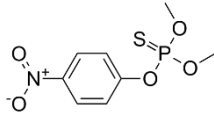
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10695:2000-1	Flüssigextraktion, GC-PND (GC-MS möglich)	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff und Phosphorverbindungen – Gaschromatographische Verfahren
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphorverbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben

Parathion-methyl

Substanzname	Parathion-methyl
CAS-Nr.	298-00-0
Synonyme	O,O-Dimethyl-O-4-nitrophenylthiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,02
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,02 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,02 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

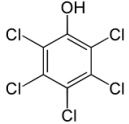
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10695:2000-1	Flüssigextraktion, GC-PND (GC-MS möglich)	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff und Phosphorverbindungen – Gaschromatographische Verfahren
DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Pentachlorphenol

Substanzname	Pentachlorphenol (PCP)
CAS-Nr.	87-86-5
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,4 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der Richtlinie 2008/105/EG ist eine UQN von 0,4 µg/l festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten worden.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie. 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

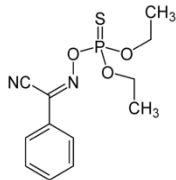
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN 12673:1999-05	extraktive Derivatisierung mit Acetanhydrid/ GC-ECD	0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung einiger ausgewählter Chlorphenole in Wasser

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Phoxim

Substanzname	Phoxim
CAS-Nr.	14816-18-3
Synonyme	α -(Diethoxyphosphinothioylimino)phenyl-acetonitril
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,008
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Analog TrinkwV vorgeschlagener Wert Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat} Sonstige	0,008 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,008 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

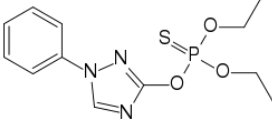
TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-36:2014-09	HPLC-MS/MS nach Direktinjektion	0,025 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 36: Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und anderer organischer Stoffe in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS bzw. -HRMS) nach Direktinjektion (F 36)

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analyseverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Triazophos

Substanzname	Triazophos
CAS-Nr.	24017-47-8
Synonyme	O,O-Diethyl-O-(1-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)thiophosphat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,03
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,03 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,03 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

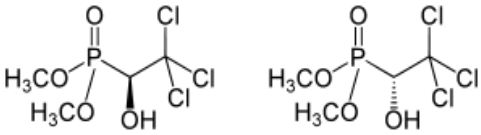
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
Kein genormtes Verfahren vorhanden²⁾ Empfehlung: DIN EN 12918:1999-11	Flüssigextraktion, GC mit verschiedenen Detektoren	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Trichlorfon

Substanzname	Trichlorfon
CAS-Nr.	52-68-6
Synonyme	Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxyethylphosphonat
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,002
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat} Sonstige	0,002 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,002 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

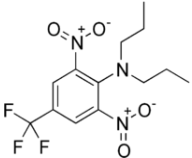
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
Kein genormtes Verfahren vorhanden ²⁾			

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. .

2) Für viele PSMBP-Verbindungen sind keine genormten Verfahren vorhanden. Alternativ können Normverfahren für die Bestimmung von strukturähnlichen Verbindungen eingesetzt werden, wie z.B. in der Gruppe der Organochlorpestizide oder der organischen N- und P-Verbindungen. Das Analysenverfahren ist nach den einschlägigen Regeln zu validieren.

Trifluralin

Substanzname	Trifluralin
CAS-Nr.	1582-09-8
Synonyme	α,α,α -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin; 2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin N,N-Dipropyl-2,6-dinitro-4-trifluormethylanilin;
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,03
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,03 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (Trinkwv, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Ökotoxikologische Bewertung

In der Richtlinie 2008/105/EG ist eine UQN von 0,03 µg/l festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten worden.

Literatur

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie. 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I, 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 10695:2000-1	Flüssigextraktion, GC-PND (GC-MS möglich)	0,02 – 0,1 µg/l	Wasserbeschaffenheit; Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff und Phosphorverbindungen – Gaschromatographische Verfahren

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Dibutylzinn-Kation

Substanzname	Dibutylzinn-Kation
CAS-Nr.	14488-53-0
Synonyme	DBT-Kation
Strukturformel	$\text{H}_9\text{C}_4 \text{ — } \overset{+}{\underset{+}{\text{Sn}}} \text{ — } \text{C}_4\text{H}_9$
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,01 (OGewV, 2011)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

In Kurzzeit-Fütterungsstudien mit Dialkylzinnverbindungen erwies sich ebenfalls die Thymus-Atrophie als der empfindlichste Parameter. Dabei ist das Ausmaß einer Schädigung von der Länge der Alkylkette abhängig. Die niedrigeren Homologen Dimethyl- und Diethylzinn-Dichlorid induzieren keine oder nur eine leichte Thymus-Atrophie, bei Dioctylzinnchlorid kann allerdings von einer fast ähnlichen Wirkpotenz wie bei Dibutylzinn ausgegangen werden kann. Mit den extrem lipophilen längerkettigen Homologen Didodecyl- und Dioctadecylzinn konnte keine Thymus-Atrophie mehr erzeugt werden. Somit sind Dialkylzinnverbindungen mit Alkylketten kürzer als vier und länger als acht deutlich geringer wirksam (Appel et al., 2000).

Dem Übersichtsartikel von Appel et al. (2000) lassen sich die folgenden TDI-Werte entnehmen, die vom Wissenschaftlichen Lebensmittelausschuß der Europäischen Union (Scientific Committee on Food) erarbeitet wurden:

Für Di-n-octylzinnverbindungen 0,6 µg/kg·d, für Methylzinnverbindungen 3 µg/kg·d, für Di-n-dodecylzinn-bis(iso-octylmercapto-acetat) 200 µg/kg·d und für Mono-n-dodecylzinn-tris(iso-

octylmercapto-acetat) 400 µg/kg·d. Sowohl bei den Mono-n-octyl- als auch Monobutylzinn-Verbindungen spielt die Immuntoxizität praktisch keine oder nur eine untergeordnete Rolle, während Effekte auf die Niere schon bei niedrigen Dosen beobachtet wurden. Für Mono-n-octylzinn-Verbindungen beträgt der Gruppen-TDI des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses der EU 20 µg Sn/kg·d.

Für eine gleichzeitige Belastung mit insbesondere Tributyl-, Dibutyl-, Dioctyl- und Triphenylzinnverbindungen können wegen der ähnlichen immuntoxikologischen Wirkprofile in subchronischen und chronischen Fütterungsstudien mit Nagern (z. B. Verminderung der Leukozytenzahl, erniedrigtes Milz- und Thymusgewicht) Kombinationswirkungen nicht ausgeschlossen werden.

Die orale Aufnahme hoher Dosen von Organozinnverbindungen kann beim Menschen zu neuralen und renalen Schäden führen. Bei der Ratte wurden durch hohe Dosen Leberzellnekrosen, entzündlichen Veränderungen der Gallenwege, eine mikrozytäre Anämie sowie eine Abnahme peripherer Lymphozyten verursacht. In längerfristigen Studien wurden Effekte auf Leber, Gallengänge, Niere, hämatologisches System und verschiedene endokrine Organe beobachtet. Besonders empfindlich reagierte das Immunsystem. Als Wirkungsmechanismus werden eine Störung der intrazellulären Calcium-Homöostase, eine Modifikation des Zytoskeletts und Störungen von Mitochondrienfunktion und Proteinsynthese diskutiert. Verschiedene Studien mit immunkompetenten Zellen weisen darauf hin, dass TBT-Verbindungen in geringen Konzentrationen in der Lage sind, den programmierten Zelltod (Apoptose) zu induzieren. Dabei scheint die Bindung an spezifische vicinale SH-Gruppen eine Rolle zu spielen (Appel et al., 2000; Blunden & Evans, 1990; Ranke & Jastorff, 2000).

Nach Blunden und Evans (1990) ist innerhalb homologer Klassen die biologische Aktivität der Triorganozinnverbindungen am höchsten [d.h. bei $n = 3$ in der allgemeinen Formel (R_nSnX_{4-n})]; Im Gegensatz zu dieser Regel ergab sich aus vergleichenden Untersuchungen der durch Di- bzw. Tributylzinnchlorid induzierten Thymus-Atrophie sich eine größere Wirkstärke der Dibutylverbindung. Daraus wurde abgeleitet, dass es sich bei DBT um das mögliche Wirkagenz von TBT handeln könnte. In ähnlicher Weise äußern Blunden und Evans (1990) die Vermutung, dass die toxische Wirkung von Tetraalkylzinnverbindungen auf das metabolisch daraus entstehende Trialkylzinn zurückzuführen sein könnte. Ein TDI-Wert für Dibutylzinnverbindungen wurde bisher nicht hergeleitet, da offenbar noch keine geeignete Langzeitstudie zur Festlegung eines NOAEL für den sensitiven Parameter „Immuntoxizität“ existiert.

In Kurzzeit-Fütterungsstudien mit Dialkylzinnverbindungen erwies sich ebenfalls die Thymus-Atrophie als der empfindlichste Parameter. Dabei ist das Ausmaß einer Schädigung von der Länge der Alkylkette abhängig. Die niedrigeren Homologen Dimethyl- und Diethylzinn-Dichlorid induzieren keine bzw. nur eine leichte Thymus-Atrophie, während bei Dioctylzinnchlorid von einer fast ähnlichen Wirkpotenz wie bei Dibutylzinn ausgegangen werden kann. Mit den extrem lipophilen längerkettigen Homologen Didodecyl- und Dioctadecylzinn konnte keine Thymus-Atrophie mehr erzeugt werden. Somit sind Dialkylzinnverbindungen mit Alkylketten kürzer als vier und länger als acht deutlich geringer wirksam (Appel et al., 2000).

Die LD₅₀ beträgt beim Dibutylzinnoxid (DBTO) ca. 200 mg/kg (Appel et al., 2000).

Dem Übersichtsartikel von Appel et al. (2000) lassen sich die folgenden bewertungsrelevanten Daten entnehmen, die vom Wissenschaftlichen Lebensmittelausschuß der Europäischen Union (Scientific Committee on Food) erarbeitet wurden:

Gemeinsame TDI- und Geringfügigkeitsschwellenwerte für Di-n-butyl- und Di-n-Octylzinnverbindungen: Für Di-n-Octylzinnverbindungen hat dieser Ausschuss auf der Basis einer

Thymusinvolution in der zweiten Generation einen Gruppen-TDI-Wert von 0,6 µg/kg · d abgeleitet. Legt man eine ähnliche Wirksamkeit und Wirkstärke der Dioctyl- bzw. Dibutyl-Zinnverbindungen einem für beide Gruppen gemeinsamen TDI-Wert zugrunde, so kann dieser Wert von 0,6 µg/kg · d auch für Dibutyl-Zinnverbindungen Verwendung finden. Bei Ansatz einer 10 %igen Zufuhr der TDI über das Trinkwasser, einer Körpermasse von 70 kg und eines täglichen Trinkwasserkonsums von 2 Liter resultiert dann eine humantoxikologisch begründete Geringfügigkeitsschwellenwert von ca. 2 µg/l ($0,1 \cdot 70 \text{ kg} \cdot 0,6 \text{ µg/kg} \cdot \text{d} / (2 \text{ l/d}) = 2,1 \text{ µg/l}$).

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,01 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

Appel, K.E.; Böhme, C.; Platzek, T.; Schmidt, E.; Stinchcombe, S. (2000)

Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln. Umweltmed. Forsch. Prax. 5(2), 67-77

Blunden, S.J.; Evans, C.J. (1990) Organotin Compounds. In: O. Hutzinger, Hrsg., "The Handbook of Environmental Chemistry", Vol. 3, E "Anthropogenic Compounds", 1-44, Springer-Verlag, Berlin

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

Ranke, J.; Jastorff, B. (2000) Multidimensional risk analysis of antifouling biocides. ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 7(2) 105-114

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17353:2005-11	Derivatisierung +Hexan-Extraktion; GC/MS od. GC/FPD od. GC/AED	0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Organozinnverbindungen - Verfahren mittels Gaschromatographie

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Tributylzinn-Kation

Substanzname	Tributylzinn-Kation
CAS-Nr.	36643-28-4
Synonyme	TBT (Kation)
Strukturformel	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{H}_9\text{C}_4 - \text{Sn} - \text{C}_4\text{H}_9 \\ + \end{array} $
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,0002
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,0002 (OGewV, 2011)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Die orale Aufnahme hoher Dosen von Organozinnverbindungen kann beim Menschen zu neuralen und renalen Schäden führen. Bei der Ratte wurden durch hohe Dosen Leberzellnekrosen, entzündliche Veränderungen der Gallenwege, eine mikrozytäre Anämie sowie eine Abnahme peripherer Lymphozyten verursacht. In längerfristigen Studien wurden Effekte auf Leber, Gallengänge, Niere, hämatologisches System und verschiedene endokrine Organe beobachtet. Besonders empfindlich reagierte das Immunsystem. Als Wirkungsmechanismus werden eine Störung der intrazellulären Calcium-Homöostase, eine Modifikation des Zytoskeletts und Störungen von Mitochondrienfunktion und Proteinsynthese diskutiert. Verschiedene Studien mit immunkompetenten Zellen weisen darauf hin, dass TBT-Verbindungen in geringen Konzentrationen in der Lage sind, den programmierten Zelltod (Apoptose) zu induzieren. Dabei scheint die Bindung an spezifische vicinale SH-Gruppen eine Rolle zu spielen (Appel et al., 2000; Blunden & Evans, 1990; Ranke & Jastorff, 2000). Ein kanzerogenes Potential des Tributylzinnoxids (TBTO) für den Menschen lässt sich aus den bisher zusammengetragenen Ergebnissen nicht eindeutig ermitteln. Aber die Mehrheit

der durchgeführten Mutagenitätstests zeigt, dass die Substanz nicht gentoxisch ist (IPCS, 1999). Nach Blunden und Evans (1990) ist innerhalb homologer Klassen die biologische Aktivität der Triorganozinnverbindungen am höchsten, d.h. bei $n = 3$ in der allgemeinen Formel (R_nSnX_{4-n}).

Im Fall des Tributylzinnoxids stellten sich bei Ratten im Fütterungsversuch über 17 Monate die Thymus-vermittelte Immunität und die Resistenz gegen einen Befall mit der Nematode *Trichinella spiralis* als die Funktionen mit der höchsten Empfindlichkeit heraus. Der NOAEL lag bei 25 µg/kg·d. Daraus leitet die WHO (1996) unter Anwendung eines Extrapolationsfaktors von 100 einen TDI-Wert von 0,25 µg/kg·d und bei 20 %iger Zuteilung zum Trinkwasserpfad einen Leitwert von 2 µg/l ab (Appel et al., 2000; Luthardt et al., 2001).

Die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Fentin, Fenbutatinoxid und Azocyclotin/Cyhexatin zeichnen sich durch ein hohes toxisches Potential aus. So setzt eine Bewertung von Fentinacetat/Fentinhydroxid im Auftrag der EG für diesen Stoff einen ADI-Wert von 0,4 µg/kg·d fest, während für Fenbutadionoxid von der WHO (1996) ein ADI-Wert von 30 µg/kg·d angegeben wird.

Für das Azocyclotin und dessen Metaboliten Cyhexatin gilt ein ADI-Wert der WHO (1996) von 7 µg/kg·d. Anhaltspunkte für eine Wirkung des Cyhexatins auf das Immunsystem ergaben sich aus einer 30-Tage-Studie an der Ratte mit einem NOEL von 200 µg/kg·d. Dabei waren sowohl die Leukozytenzahl als auch das relative Thymusgewicht vermindert. Aus der mikroskopischen Untersuchung ergaben sich jedoch keine Hinweise für eine substanzbedingte immuntoxische Wirkung. Würde von diesem NOEL unter Anwendung eines SF von 1000 auf einen TDI-Wert extrapoliert, so ergäbe sich ein Wert von 0,2 µg/kg·d ähnlich dem TDI für TBTO. Ein davon abgeleiteter humantoxikologischer Trinkwasserleitwert würde in der Größenordnung von ca. 1 µg/l liegen.

Ökotoxikologische Bewertung

In der Richtlinie 2008/105/EG ist eine UQN von 0,0002 µg/l festgelegt, in die OGewV (2011) zur Umsetzung der v. g. Richtlinie übernommen und in der Änderungsrichtlinie 2013/39/EU beibehalten worden.

Literatur

Appel, K.E.; Böhme, C.; Platzek, T.; Schmidt, E.; Stinchcombe, S. (2000)

Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln. Umweltmed. Forsch. Prax. 5(2), 67-77

Blunden, S.J.; Evans, C.J. (1990) Organotin Compounds. In: O. Hutzinger, Hrsg., "The Handbook of Environmental Chemistry", Vol. 3, E "Anthropogenic Compounds", 1-44, Springer-Verlag, Berlin

IPCS (1990) Environmental Health Criteria 116. Tributyltin compounds. International Programme on Chemical Safety; World Health Organization, CH-Geneva

IPCS (1999) Concise International Chemical Assessment Document 14: Tributyltin oxide. International Programme on Chemical Safety; World Health Organization, CH-Geneva

Luthardt, P.; Schulte, J.; Strickeling, M. (2001): Tributylzinn auf dem Weg zu den „Top of the POPS“? UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13(6), 347-352

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

Ranke, J.; Jastorff, B. (2000) Multidimensional risk analysis of antifouling biocides. ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 7(2) 105-114

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2008/105/EG: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie. 2000/60/EG (ABl. L 348 vom 24.12.2008, S. 84)

RL 2013/39/EU: Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 226/1 vom 24.08.2013)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. Monograph Vol. 2, 2nd ed.; International Programme on Chemical Safety (IPCS), World Health Organization, CH-Geneva

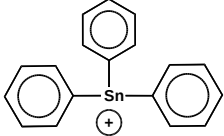
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17353:2005-11	Derivatisierung +Hexan-Extraktion; GC/MS od. GC/FPD od. GC/AED	0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Organozinnverbindungen - Verfahren mittels Gaschromatographie

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Triphenylzinn-Kation

Substanzname	Triphenylzinn-Kation
CAS-Nr.	668-34-8
Synonyme	TPhT
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,0005
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	0,10
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,0005 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) wird für Einzelstoffe von Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten (PSMBP) ein auf Vorsorge ausgelegter Höchstwert von 0,1 µg/l genannt.

Die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Fentin, Fenbutatin-oxid und Azocyclotin/Cyhexatin zeichnen sich durch ein hohes toxisches Potential aus. Für die Triphenylzinn-Verbindungen Fentinacetat/Fentinhydroxid setzt eine Bewertung im Auftrag der EU einen ADI-Wert von 0,4 µg/kg · d fest, während für Fenbutatinoxid von der WHO ein ADI-Wert von 30 µg/kg · d angegeben wird (Appel et al., 2000). Ein davon abgeleiteter humantoxikologischer Trinkwasserleitwert würde in der Größenordnung von ca. 1 µg/l liegen.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine UQN von 0,0005 µg/l festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

Appel, K.E.; Böhme, C.; Platzek, T.; Schmidt, E.; Stinchcombe, S. (2000)

Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln. Umweltmed. Forsch. Prax. 5(2), 67-77

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 98/83/EG: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (ABl. L 330/32 vom 5.12.1998)

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748)

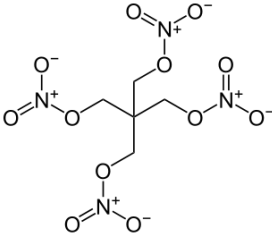
Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 17353:2005-11	Derivatisierung +Hexan-Extraktion; GC/MS od. GC/FPD od. GC/AED	0,01 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Organozinnverbindungen - Verfahren mittels Gaschromatographie

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

Nitropenta

Substanzname	Nitropenta
CAS-Nr.	78-11-5
Synonyme	Pentaerythritoltetranitrat; Pentrit; 1,3- PETN
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	10
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	10
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Nitropenta (Pentaerythritoltetranitrat, PETN) ist ein organischer Salpetersäureester und weist wie andere Vertreter dieser Stoffgruppe eine vasodilatorische Wirkung auf. Durch die therapeutische Anwendung der Substanz sind Humanerfahrungen verfügbar. Aus den vasodilatorischen Effekten ergeben sich Blutdrucksenkung, teilweise verbunden mit Schwindel, Übelkeit und Kopfschmerzen. Nicht oder weniger ausgeprägt scheint die bei anderen Nitratestern beobachtete Toleranzentwicklung zu sein. In Langzeit-Tierstudien wurden auch bei hoher Dosierung keine deutlichen Organschäden beobachtet. In bakteriellen Testsystemen und in Hefen war PETN nicht genotoxisch. In der Säugerzellkultur wurde eine nichtdosisabhängige Zunahme der SCE-Raten, nicht jedoch Chromosomenaberrationen gefunden.

In einer Kanzerogenitätsstudie an B6C3F-Mäusen und F-344-Ratten wurden keine statistisch signifikant erhöhten Tumorzinzidenzen beobachtet; in der Ratte traten marginal erhöhte Adenome und Karzinome der Zymbaldrüse in der Niedrig- und Hochdosisgruppe auf. PETN wirkt kaum reizend, jedoch sensibilisierend.

Schneider et al. (2003) leiten einen TRD-Wert der langfristigen (oralen) Aufnahme auf der Basis der akuten, vasodilatatorischen Wirkung beim Menschen für eine einmalige Dosis von 20 mg/d als dem LOAEL (Torres Pons et al., 1988) ab. Mit einem Körpergewicht von 70 kg und dem EF_{ges} 100 resultiert mit der Körperdosis 0,28 mg/kg · d einer angenommenen Resorption von 100 % ein TRD-Wert von 3 µg/kg · d. Der EF_{ges} 100 berücksichtigt mit jeweils EF 10 die Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL und den Schutz empfindlicher Personengruppen.

Aus der 2-Jahresstudie des NTP (1989) an der Ratte würde eine deutlich höhere Körperdosis resultieren NOAEL (oral): 165 mg/kg · d bzw. TRD 1,65 mg/kg · d).

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als zugeführte Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 3 µg/kg · d ein humantoxikologisch begründeter Wert für Nitropenta von rechnerisch 10,5 µg/l bzw. gerundet 10 µg/l. Geruchs- und/oder Geschmacksschwellenwerte sind nicht bekannt (Brauer, 1998).

Ökotoxikologische Bewertung

Von Drzyzga et al. (1995) wurde die Ökotoxizität von Nitropenta untersucht. Sie stellten eine Hemmung der Leuchtfähigkeit bei Leuchtbakterien zwischen 14,5 mg/l und 19,6 mg/l fest. Über die Wirkung von Nitropenta auf andere aquatische Organismen liegen Untersuchungen von Bentley et al. (1975) vor, in denen Fische und Daphnien in akuten Tests exponiert wurden. Die EC/LC_{50} -Werte lagen im g/l-Bereich und deuten auf eine geringe Ökotoxizität dieser Verbindung hin. Dave et al. (2000) geben akute EC_{50} -Werte mit > 155 µmol/l (entsprechend > 49 mg/l) für Daphnien sowie > 101,2 µmol/l (entsprechend > 32 mg/l) für den ästuaren Ruderfußkrebs (Copepode) *Nitocra spinides* an.

Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) ist die Datenbasis nicht ausreichend, um eine PNEC bzw. einen „Quality Standard“ (QS) nach EU (2011) abzuleiten, da dafür Daten aus den drei Trophiestufen Fisch, Daphnie und Algen notwendig sind.

Literatur

Bentley, R.E.; Sleight III, B.H.; Macek, K.J.: (1975). Preliminary Evaluation of the Acute Toxicity of Desensitized Primer Compounds and Primer Waste Effluents to Representative Aquatic Organisms. Govt. Rep. Announce. Index 7617, U.S. NTIS AD-A026 125, 35 pp.

Brauer, L. (1998): Pentaerythritetranitrat. Gefahrstoffsensorik, 30. Erg.Lfg. 12/98

Dave, G.; Nilsson, E.; Wernersson, A.-S. (2000): Sediment and water-phase toxicity and UV-activation of six chemicals used in military explosives. Aquat. Ecosyst. Health Managem. 3, 291-299

Drzyzga, O.; Gorontzy, T.; Schmidt, A.; Blotvogel, K.-H. (1995): Toxicity of explosives and related compounds to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 28, 229-235.

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

NTP, National Toxicology Program (1989): Toxicology and Carcinogenesis Studies of Pentaerythritol Tetranitrat with 80 % D-Lactose Monohydrate (PETN, NF) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Feed Studies), U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (2003): Pentaerythritol-tetranitrat (PETN). Textzahl D 766. In: Eikmann, Th., U. Heinrich, B. Heinzow, R. Konietzka (Hrsg.) Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung (GvU), 7. Erg.-Lfg. 4/03. Erich Schmidt, Berlin

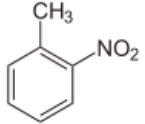
Torres Pons, M.D.; Triquell Salomé, R; Aguas Compaired, M.; Isanta Salvadó, I. (1988): Nitritos y nitratos organicos. Revista Assoc. Esp. Farm. Hosp. 12, 71-78

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 22478:2006-07	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2-Nitrotoluol

Substanzname	2-Nitrotoluol
CAS-Nr.	88-72-2
Synonyme	2-Nitro-1-methylbenzol
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	1
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 (EU, 2008)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Zu den längerfristigen Wirkungen liegen Ergebnisse aus mehreren subchronischen und chronischen tierexperimentellen Studien vor. Zielorgane waren Leber, Nieren, Milz und Fortpflanzungsorgane; in Kurzzeitstudien wurden neurotoxische Effekte sowie Wirkungen auf Leber und das Immunsystem beobachtet. Die methämoglobinbildende Wirkung ist im Vergleich zu anderen Nitroaromaten geringer ausgeprägt.

Gentoxizitätstests mit 2-Nitrotoluol (2-NT) in-vitro kamen überwiegend zu negativen Ergebnissen; eine Ausnahme bildet die Induktion erhöhter SCE-Raten in Hepatozyten. In-vivo bildet 2-NT DNA-Addukte und verursacht unplanmäßige DNA-Synthese (UDS).

2-NT wirkt im Tierversuch nach bereits subchronischer Exposition kanzerogen und führt zu seltenen Mesotheliomen in den Testes und Epididymis sowie Cholangiokarzinomen in der Leber. 2-NT war nach Verabreichung an F344/N Ratten und B6C3F Mäuse mit dem Futter über den Zeitraum von 2 Jahren eindeutig kanzerogen und führte zu malignen Tumoren in verschiedenen Organen (Dunnick et al., 2003). Die männlichen Ratten entwickelten Mesotheliome, Neoplasmen der Haut und der Leber sowie Fibroadenome der Brustdrüse. Bei den weiblichen Ratten traten Neoplasmen der Haut und Fibroadenome der Brustdrüse auf. Bei den männlichen und weiblichen Mäusen wurden Hämangiosarkome und Karzinome des Dickdarms beobachtet. Der Stoff ist nicht reizend und nicht sensibilisierend.

Humanerfahrungen am Arbeitsplatz dokumentieren starke toxische Effekte oder Krankheitssymptome nach kurzfristiger inhalativer Aufnahme.

Schneider et al. (2003) leiten einen TRD-Wert der langfristigen (oralen) Aufnahme auf der Basis der subchronischen Studie an F344-Ratten (NTP, 1992; Dunnick et al., 1994) ab. Mit einem LOAEL von 89 mg/kg · d) und dem NOAEL 45 mg/kg · d für die empfindlichsten Endpunkte Körpergewichtsentwicklung und hämatologische Veränderungen resultiert mit einer angenommenen Resorption von 100 % für nichtkanzerogene Effekte ein TRD-Wert von 45 µg/kg · d. Der Gesamt-EF betrug 1000 mit jeweils 10 für die Extrapolation von subchronischer auf chronische Expositionsdauer, vom Versuchstier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Quantitative Krebsrisikoschätzungen liegen für 2-NT nicht vor. Aus den subchronischen Studien läßt sich ein niedrigster „carcinogenic effect level“ (CEL_{min} Konietzka, 1999) von 300 mg/kg · d für die beobachteten Mesotheliome abschätzen (NTP, 1996). Der Studie von Dunnick et al. (2003) kann ein CEL_{min} in Höhe von 25 mg/kg · d entnommen werden.

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als. der zugeführte Dosis von 10 %) resultiert auf Grundlage des TRD-Werts von 45 µg/kg · d ein humantoxikologisch begründeter Wert für 2-NT von (rechnerisch) 157,5 µg/l. Maßgeblich für die Berechnung dieses Wertes ist eine Körperdosis CEL_{min}/100.000 in Höhe von 0,25 µg/kg · d, die zunächst zu einem Wert von (rechnerisch) 8,75 µg/l führt. Die Berücksichtigung der erhöhten Empfindlichkeit von Kindern gegenüber genotoxischen Kanzerogenen mit einem Faktor von 5,86 führt dann zu einem humantoxikologisch begründeten Wert für 2-NT in Höhe von (rechnerisch) 1,49 µg/l, gerundet 1 µg/l. Nach Brauer (1998) beträgt die Geruchsschwelle in Wasser 50 mg/m³ und die Geruchswahrnehmungsschwelle 0,13 mg/kg.

Ökotoxikologische Bewertung

Der Risk Assessment Report der EU für 2-NT (EU, 2008) nennt eine PNEC für die Lebensgemeinschaft des Süßwassers in Höhe von 10 µg/l. Dieser Wert beruht auf der für die Daphnienreproduktion ermittelten niedrigsten NOEC von 0,5 mg/l (Canton et al., 1985) unter Berücksichtigung des Ausgleichsfaktors 50, der nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) erforderlich ist, da Ergebnisse aus Langzeittests mit Fischen fehlen.

Literatur

Brauer, L. (1998): 2-Nitrotoluol. Gefahrstoffsensorik, 30. Erg.Lfg. 12/98

Canton, J.H.; Slooff, W.; Kool, H.J.; Struys, J.; Pouw, T.J.M.; Wegman, R.C.C and Piet, G.J. (1985): Toxicity, Biodegradability and Accumulation of a Number of Cl/N-Containing Compounds for Classification and Establishing Water Quality Criteria. Regul. Toxicol. and Pharm. 5, 123-131

Dunnick, J.K.; Elwell, M.; Bucher, M.R. (1994): Comparative toxicities of o-, m-, and p-nitrotoluene in 13-week feed studies in F344 rats and B6C3F1 mice. Fundament. Appl. Toxicol. 22, 411-421

Dunnick, J.K.; Burka, L.T.; Mahler, J.; Sills, R. (2003): Carcinogenic potential of o-nitrotoluene and p-nitrotoluene. Toxicology 183, 221-234

EU (2008). European Union Risk Assessment Report (RAR): 2-Nitrotoluene, Final report, 2008, Spain

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Konietzka, R., 1999: Handlungsorientierte Vorgehensweise zur Berücksichtigung kanzerogener Wirkungen bei Substanzen mit für die weitergehende Risikobetrachtung nicht geeigneter Risikoquantifizierung, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 3; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

NTP, National Toxicology Program, (1992): Technical Report on Toxicity Studies of o-, m- and p-Nitrotoluenes Administered in Dosed feed to F344/N Rats and B6C3F1 Mice, U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service

NTP, National Toxicology Program, (1996): Technical Report on Comparative Toxicity and Carcinogenicity Studies of o-Nitrotoluene and o-Toluidine Hydrochloride Administered in Feed to Male F344/N Rats. U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service

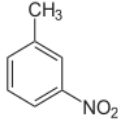
Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (2003) 2-Nitrotoluol. Textzahl D 726. In: Eikmann, Th., U. Heinrich, B. Heinzow, R. Konietzka (Hrsg.) Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung (GvU), 7. Erg.-Lfg. 4/03. Erich Schmidt Verlag, Berlin

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-07	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. .

3-Nitrotoluol

Substanzname	3-Nitrotoluol
CAS-Nr.	99-08-1
Synonyme	3-Nitro-1-methylbenzol
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	10
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	10
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	50 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ästhetisch-sensorisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Zielorgane der längerfristigen Wirkung sind Leber, Nieren, Milz und Fortpflanzungsorgane; in Kurzzeitstudien wurden vor allem neurotoxische Effekte sowie Wirkungen auf das Immunsystem beobachtet. Die methämoglobinbildende Wirkung ist im Vergleich zu anderen Nitroaromaten geringer ausgeprägt.

Gentoxizitätstests in-vitro und in-vivo kamen überwiegend zu negativen Ergebnissen.

3-Nitrotoluol (3-NT) verursachte in subchronischen Studien keine kanzerogenen Effekte, Langzeitkanzerogenitätsstudien liegen nicht vor.

Der Stoff ist nicht reizend, Daten zur sensibilisierenden Wirkung liegen nicht vor. Zur Wirkung am Menschen liegen keine Daten vor.

Schneider et al. (2003) leiten einen TRD-Wert der langfristigen (oralen) Aufnahme auf der Basis der subchronischen Studie an F344-Ratten (NTP, 1992; Dunnick et al., 1994) ab. Mit einem LOAEL von 171 mg/kg · d und dem NOAEL 87 mg/kg · d für Milzeffekte als dem empfindlichsten Endpunkt resultiert mit einer angenommenen Resorption von 100 % für nicht-kanzerogene Effekte ein TRD-Wert von (gerundet) 85 µg/kg · d. Der Gesamt-SF betrug 1000 mit jeweils 10 für die Extrapolation subchronische auf chronische Expositionsdauer, die Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes aus der zugeführten Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 85 µg/kg · d ein Wert für 3-Nitrotoluol von rechnerisch 297,5 µg/l gerundet 300 µg/l. Die Geruchsschwelle von 3-NT in Wasser liegt bei 10 mg/m³ (Brauer, 1998) oder umgerechnet 10 µg/l.

Ökotoxikologische Bewertung

An aquatischen Toxizitätsdaten ab 1991 liegt eine von Brack und Frank (1998) untersuchte Hemmung der Vermehrung von Grünalgen durch 3-NT vor.

Aus der Zeit vor 1991 stehen insgesamt drei NOEC-Werte aus Langzeit-Tests mit Fischen, Kleinkrebsen und Algen zur Verfügung und ein EC₀-Wert der 16-h-Vermehrungshemmung mit Mikroorganismen. Der NOEC-Wert der Reproduktionshemmung bei Daphnien erwies sich als der empfindlichste Endpunkt mit 0,5 mg/l (Canton et al., 1985).

Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) wird bei Vorliegen von NOEC-Werten für 3 Trophiestufen (Alge, Fisch und Wirbellose) ein Ausgleichsfaktor von 10 auf das Ergebnis für den empfindlichsten Organismus angewendet. Es errechnet sich damit unter Zugrundelegung des NOEC-Wertes für Daphnien eine PNEC von 0,05 mg/l (Wenzel, 2003).

Literatur

Brack W.; Frank, H. (1998). Chlorophyll a Fluorescence: A Tool for the Investigation of Toxic Effects in the Photosynthetic Apparatus. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 40(1/2), 34-41

Brauer, L. (1998): 3-Nitrotoluol. *Gefahrstoffsensorik*, 30. Erg.-Lfg. 12/98

Canton, J.H.; Slooff, W.; Kool, H.J.; Struys, J.; Pouw, T.J.M.; Wegman, R.C.C and Piet, G.J. (1985): Toxicity, Biodegradability and Accumulation of a Number of Cl/N-Containing Compounds for Classification and Establishing Water Quality Criteria. *Regul. Toxicol. and Pharm.* 5, 123-131

Dunnick, J.K.; Elwell, M.R.; Bucher, J.R. (1994): Comparative toxicities of o-, m- and p-nitrotoluene in 13-week feed studies in to F344 rats and B6C3F1 mice. *Fundament. Appl. Toxicol.* 22, 411-421

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

NTP, National Toxicology Program, (1992) Technical Report on Toxicity Studies of o-, m- and p-Nitrotoluenes Administered in Dosed feed to F344/N Rats and B6C3F1 Mice, U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (2003) 3-Nitrotoluol. Textzahl D 727. In: Eikmann, Th., U. Heinrich, B. Heinzow, R. Konietzka (Hrsg.) Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung (GvU), 7. Erg.-Lfg. 4/03. Erich Schmidt, Berlin

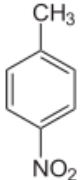
Wenzel, A. (2003): Aquatische Ökotoxizitätsdaten zu Sprengstoffen und Sprengstoff-Metaboliten - Aktualisierung der Daten zur aquatischen Ökotoxizität für 21 sprengstoffrelevante Substanzen, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

4-Nitrotoluol

Substanzname	4-Nitrotoluol
CAS-Nr.	99-99-0
Synonyme	4-Nitro-1-methylbenzol
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	3
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	3
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	32 (siehe „Ökotoxikologische Bewertung“)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ästhetisch-sensorisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Zielorgane der längerfristigen Wirkung waren in Tierstudien Leber, Nieren, Milz und Fortpflanzungsorgane; in Kurzzeitstudien wurden vor allem neurotoxische Effekte sowie Wirkungen auf das Immunsystem beobachtet. Die methämoglobinbildende Wirkung ist im Vergleich zu anderen Nitroaromaten geringer ausgeprägt.

Die Mehrzahl der Untersuchungen auf eine mutagene Wirkung in Bakterien kam zu negativen Ergebnissen, positiv war 4-Nitrotoluol (4-NT) in zwei Studien an TA 100 ± S9. In *Bacillus subtilis* ergaben sich Anzeichen auf eine DNA-Schädigung. Weitere in-vitro-Tests führten zu erhöhten SCE- und marginal erhöhte Chromosomenaberrationsraten und Genmutationen in Mauslymphomzellen. In-vitro Untersuchungen zur unplanmäßigen DNA-Synthese verliefen negativ. Untersuchungen auf ein gentoxisches Potential in-vivo waren durchgehend negativ (Mikrokern-Test, Chromosomenaberrationen, UDS, DNA-Bindung in Rattenhepatocyten). Langzeit-Kanzerogenitätsstudien liegen zum 4-NT nicht vor. Anders als es beim 2-NT der Fall war, wurde in Studien mit subchronischer Expositionsdauer keine kanzerogene Wirkung beobachtet.

4-NT ist nicht reizend und wirkt nicht sensibilisierend. Erfahrungen zur Wirkung am Menschen liegen nicht vor.

Schneider et al. (2003) leiten einen TRD-Wert der langfristigen (oralen) Aufnahme auf der Basis der subchronischen Studie an F344-Ratten (NTP, 1992; Dunnick et al., 1994) ab. Mit einem LOAEL von 42 mg/kg · d für Nephrotoxizität und Milzeffekte als den empfindlichsten Endpunkten resultiert mit einer angenommenen Resorption von 100 % für nichtkanzerogene Effekte ein TRD-Wert von (gerundet) 15 µg/kg · d. Der Gesamt-Extrapolationsfaktor betrug 3000. Zur Extrapolation von dem beobachteten LOAEL auf einen NOAEL wurde ein EF von 3 verwendet, da die Effekte beim LOAEL nur geringgradig ausgeprägt waren. Die weiteren EF betrugen jeweils 10 für die Extrapolation von subchronischer auf chronische Expositionsdauer, die Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als der zugeführten Dosis von 10 %) resultiert aus dem TRD-Wert von 15 µg/kg · d ein humantoxikologisch begründeter Wert für 4-Nitrotoluol von rechnerisch 52,5 µg/l bzw. gerundet 50 µg/l.

Die Geruchsschwelle von 4-NT in Wasser liegt bei 10 mg/m³, eine Geruchswahrnehmungsschwelle (in Wasser) wird mit 0,003 mg/kg angegeben (Brauer, 1998).

Ökotoxikologische Bewertung

Die Recherche der Ökotoxizitätsdaten ab 1991 ergab keine relevanten Daten in den verfügbaren Quellen. Deshalb wurden auch Testergebnisse aus der Zeit vor 1991 recherchiert und mit herangezogen. Dadurch stehen NOEC-Werte aus Langzeit-Tests mit den OECD-Standard-Organismen Fische, Kleinkrebse und Algen zur Verfügung. Darüber hinaus liegen NOEC-Werte von Tests mit Schnecken, Krallenfrosch, Süßwasserpolyphen und Mückenlarven vor.

Bei den OECD-Standard-Testorganismen erwies sich die NOEC für die Reproduktionshemmung bei Daphnien als der empfindlichste Endpunkt mit 0,7 mg/l (Canton et al., 1985). Von allen Organismen zeigte sich allerdings die Schlamm Schnecke mit einer NOEC von 0,32 mg/l für die Reproduktion noch etwas empfindlicher (Slooff, 1983).

Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) wird bei Vorliegen von NOEC-Werten für 3 Trophiestufen (Alge, Fisch und Wirbellose) ein Ausgleichsfaktor von 10 auf das Ergebnis für den empfindlichsten Organismus angewendet. Dabei sind auch Nicht-Standard-Testorganismen wie im vorliegenden Fall die Schlamm Schnecke zu berücksichtigen. Es errechnet sich unter Zugrundelegung des NOEC-Wertes für die Reproduktion der Schlamm Schnecke eine PNEC von 0,032 mg/l 4-NT.

Literatur

Brauer, L. (1998) 3-Nitrotoluol. Gefahrstoffsensorik, 30. Erg.Lfg. 12/98

Canton, J.H.; Slooff, W.; Kool, H.J.; Struys, J.; Pouw, T.J.M.; Wegman, R.C.C and Piet, G.J. (1985): Toxicity, Biodegradability and Accumulation of a Number of Cl/N-Containing Compounds for Classification and Establishing Water Quality Criteria. Regul. Toxicol. and Pharm. 5, 123-131

Dunnick, J.K.; Elwell, M.R.; Bucher, J.R. (1994) Comparative toxicities of o-, m- and p-nitrotoluene in 13-week feed studies in to F344 rats and B6C3F1 mice. Fundament. Appl. Toxicol. 22, 411-421

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

NTP, National Toxicology Program, (1992) Technical Report on Toxicity Studies of o-, m- and p-Nitrotoluenes Administered in Dosed feed to F344/N Rats and B6C3F1 Mice, U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (2003) 3-Nitrotoluol. Textzahl D 727. In: Eikmann, Th., Heinrich, U.; Heinzow, B.; Konietzka, R. (Hrsg.) Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung (GvU), 7. Erg.-Lfg. 4/03. Erich Schmidt, Berlin

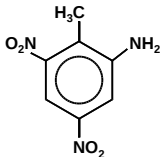
Slooff, W. and Canton, J.H. (1983): Comparison of the Susceptibility of 11 Freshwater Species to 8 Chemical Compounds. II. (Semi)Chronic Toxicity Tests. Aquat. Toxicol. 4 (3), 271-282

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. .

2-Amino-4,6-Dinitrotoluol

Substanzname	2-Amino-4,6-Dinitrotoluol
CAS-Nr.	35572-78-2
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,2
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	1,1 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Daten zur subchronischen/chronischen oralen oder inhalativen Toxizität aus Tierstudien liegen nicht vor. LD₅₀-Werte von 1394 mg/kg (Ratte, oral) und 1522 mg/kg (Maus, oral) sind berichtet worden. Von diesen Untersuchungen wurden vornehmlich Wirkungen auf das ZNS wie Bewusstlosigkeit, Aktivitätsdepression und reduzierte Atmung berichtet.

2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-A-4,6-DNT) ist – mit Ausnahme einer Studie – direkt mutagen im Salmonella/Mikrosomen-Assay. Die mutagene Potenz ist in diesem Testsystem im Vergleich zum 4-A-2,6-DNT vom jeweiligen Teststamm abhängig; S9-Zusatz führte zu einer verminderten Mutagenität. In der V79-Zellkultur induzierte 2-A-4,6-DNT eine reproduzierbare, jedoch nicht dosisabhängige Erhöhung der Chromosomenaberrationsraten, jedoch keine Erhöhung der SCE-Raten. Kanzerogenitätsstudien liegen nicht vor.

2-A-4,6-DNT bildet Hämoglobin-Addukte, die im Rahmen von Biomonitoring-Untersuchungen bei TNT-belasteten Arbeitern zur Beschreibung der inneren Belastung herangezogen wurden. In einer Untersuchung bei Anwohnern einer TNT-Altlast wurden Hämoglobin-Addukte nachgewiesen, unklar ist hier die Herkunft der in der Kontrollgruppe ebenfalls gefundenen Addukte.

Ein TRD-Wert wurde für 2-A-4,6-DNT nicht abgeleitet (Schneider et al., 1999).

Aus Struktur-Aktivitäts-Betrachtungen folgt für das 2-A-4,6-DNT ein ähnliches Wirkungsspektrum, wie es für 2,4,6-Trinitrotoluol (2,4,6-TNT, siehe dort) bekannt ist. Allerdings liegen für 2-A-4,6-DNT nur in-vitro und in-vivo Kurzzeitstudien vor. Sie dokumentieren für die Substanz eine ähnliche bis etwas weniger stark ausgeprägte Toxizität. Da Langzeitstudien fehlen, wird vorläufig die Übernahme des für 2,4,6-TNT abgeleiteten Wertes in Höhe von 0,2 µg/l auch für das 2-Amino-4,6-dinitrotoluol empfohlen. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für 2-A-4,6-DNT nicht vor.

Ökotoxikologische Bewertung

Die Recherche der aquatischen Ökotoxizitätsdaten ab 1991 ergibt jeweils einen akuten Toxizitätstest (EC/LC₅₀) für *Daphnia magna* als Repräsentant der Primärkonsumenten und den Strudelwurm *Dugesia dorocephala* als Repräsentant der Sekundärkonsumenten. Zur Ergänzung können akute Toxizitätsdaten für Fische (Pearson et al., 1979) und EC₅₀-Werte für die Vermehrungshemmung bei Grünalgen (Won et al., 1976) aus Studien vor 1991 herangezogen werden. Dadurch liegen Daten von Organismen aus den drei zu berücksichtigenden Trophiestufen vor. Das empfindlichste Testergebnis wurde mit der Immobilisationshemmung bei *Daphnia magna* erzielt: Die EC₅₀ beträgt 1,06 mg/l (Johnson et al., 1994).

Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) kann bei ausschließlicher Vorliegen von Kurzzeit-Tests die niedrigste EC₅₀ bzw. LC₅₀ durch den Ausgleichsfaktor 1000 dividiert und so eine allerdings eher vorläufige und orientierende PNEC von 0,0011 mg/l für 2-Amino-4,6-Dinitrotoluol abgeleitet werden (Wenzel, 2003)..

Literatur

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Johnson, L.R.; Davenport, R.; Balbach, H.; Schaeffer, D.J. (1994): Phototoxicology. III. Comparative Toxicity of Trinitrotoluene and Aminodinitrotoluenes to *Daphnia magna*, *Dugesia dorocephala*, and Sheep Erythrocytes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 27 (1), 34-49

Pearson, J.G.; Glennon, J.P.; Barkley, J.J. and Highfill, J.W. (1979): An Approach to the Toxicological Evaluation of a Complex Industrial Wastewater. In: Marking, L.L. and Kimmerle, R.A. (Eds.), *Aquatic Toxicology*, ASTM STP 667, Philadelphia

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Wenzel, A. (2003): Aquatische Ökotoxizitätsdaten zu Sprengstoffen und Sprengstoff-Metaboliten - Aktualisierung der Daten zur aquatischen Ökotoxizität für 21 sprengstoffrelevante Substanzen, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

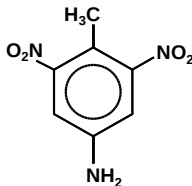
Won, W.D.; Disalvo, L.H.; Ng, J. (1976): Toxicity and Mutagenicity of 2,4,6-Trinitrotoluene and its Microbial Metabolites. *Appl. Environ. Microbiol.* 31 (4), 576–580

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. .

4-Amino-2,6-Dinitrotoluol

Substanzname	4-Amino-2,6-Dinitrotoluol
CAS-Nr.	19406-51-0
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,2
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	1,8 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Daten zur subchronischen/chronischen oralen oder inhalativen Toxizität aus Tierstudien liegen nicht vor. Lediglich zur akuten Toxizität werden eine LD₅₀ (Ratte, oral) von 959 mg/kg und eine LD₅₀ (Maus, oral) von 1318 mg/kg berichtet. Aus diesen Untersuchungen wurden vornehmlich Wirkungen auf das ZNS wie Bewußtlosigkeit, Aktivitätsdepression und reduzierte Atmung berichtet.

4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-A-2,6-DNT) ist - mit Ausnahme einer Studie - direkt mutagen im Salmonella/Mikrosomen-Assay. In der V79-Zellkultur induzierte 4-A-2,6DNT eine reproduzierbare, nicht dosisabhängige Erhöhung der Chromosomenaberrationsraten, Erhöhungen der SCE-Raten wurden nicht gefunden. In-vivo verursacht die Substanz in der Maus dosisabhängig Chromosomenaberrationen und die Bildung von Mikrokernen sowie in primären Spermatozyten eine erhöhte Rate an Chromosomenaberrationen.

Kanzerogenitätsstudien liegen nicht vor.

In Untersuchungen an TNT-exponierten Arbeitern wurde im Urin Mutagenität beobachtet, deren Potenz mit der 4-A-2,6-DNT-Konzentration im Urin korrelierte. 4-A-2,6-DNT bildet Hämoglobin-Addukte, die im Rahmen von Biomonitoring-Untersuchungen bei TNT-belasteten Arbeitern zur Beschreibung der inneren Belastung herangezogen wurden. In einer Untersu-

chung von Be-/Anwohnern einer TNT-Altlast wurden Hämoglobin-Addukte nachgewiesen, unklar ist hier die Herkunft der in der Kontrollgruppe ebenfalls gefundenen Addukte.

Ein TRD-Wert wurde für 4-A-2,6-DNT nicht abgeleitet (Schneider et al., 1999).

Aus Struktur-Aktivitäts-Betrachtungen folgt für das 4-A-2,6-DNT ein ähnliches Wirkungsspektrum, wie es für 2,4,6-Trinitrotoluol (2,4,6-TNT) bekannt ist. Allerdings liegen für 4-Amino-2,6-DNT nur in-vitro und in-vivo Kurzzeitstudien vor. Sie dokumentieren für die Substanz eine ähnliche bis etwas weniger stark ausgeprägte Toxizität. Da Langzeitstudien fehlen, wird vorläufig die Übernahme des für 2,4,6-TNT abgeleiteten Wertes in Höhe von 0,2 µg/l für das 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol empfohlen. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für 4-Amino-2,6-DNT nicht vor.

Ökotoxikologische Bewertung

Die Recherche der aquatischen Ökotoxizitätsdaten ab 1991 ergibt jeweils einen akuten Toxizitätstest (EC/LC₅₀) für *Daphnia magna* als Repräsentant der Primärkonsumenten und den Strudelwurm *Dugesia dorotocephala* als Repräsentant der Sekundärkonsumenten. Zur Ergänzung können Daten zur akuten Toxizität für Fische (Bailey, 1983) und EC₅₀-Werte für die Vermehrungshemmung bei Grünalgen (Won et al., 1976) aus Studien vor 1991 herangezogen werden. Dadurch liegen EC₅₀- und LC₅₀-Daten von Organismen aus den drei zu berücksichtigenden Trophiestufen vor. Das empfindlichste Testergebnis ist die LC₅₀ für den Strudelwurm *Dugesia dorotocephala* mit 1,8 mg/l (Johnson et al., 1994).

Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) kann bei ausschließlicher Vorliegen von Kurzzeit-Tests die niedrigste EC₅₀ bzw. LC₅₀ durch den Ausgleichsfaktor 1000 dividiert und so eine allerdings eher vorläufige und orientierende PNEC von 0,0018 mg/l für 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol abgeleitet werden (Wenzel, 2003).

Literatur

Bailey, H.C.; Spanggord, R.J. (1983): The Relationship between the Toxicity and Structure of Nitroaromatic Chemicals. In: Bishop, W.E. et al. (Eds.), Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, 6th Symp., ASTM STP 802, Philadelphia, 98-107

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Johnson, L.R.; Davenport, R.; Balbach, H.; Schaeffer, D.J. (1994): Phototoxicology. III. Comparative Toxicity of Trinitrotoluene and Aminodinitrotoluenes to *Daphnia magna*, *Dugesia dorotocephala*, and Sheep Erythrocytes. Ecotoxicol. Environ. Saf. 27 (1), 34-49

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Wenzel, A. (2003): Aquatische Ökotoxizitätsdaten zu Sprengstoffen und Sprengstoff-Metaboliten - Aktualisierung der Daten zur aquatischen Ökotoxizität für 21 sprengstoffrelevante Substanzen, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

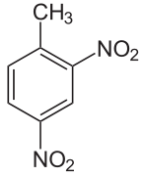
Won, W.D.; Disalvo, L.H.; Ng, J. (1976): Toxicity and Mutagenicity of 2,4,6-Trinitrotoluene and its Microbial Metabolites. Appl. Environ. Microbiol. 31 (4), 576-580

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2,4-Dinitrotoluol

Substanzname	2,4-Dinitrotoluol
CAS-Nr.	121-14-2
Synonyme	Methyldinitrobenzol
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,05
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,05
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	2 (EU, 2008)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der human-toxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Längerfristige tierexperimentelle Untersuchungen zeigen für das 2,4-Dinitrotoluol (2,4-DNT) nach oraler Exposition hepato-, nephro- und neurotoxische Wirkungen und Effekte auf die männlichen Reproduktionsorgane. Als Folge der Methämoglobinbildung wurden Pigmentablagerungen in verschiedenen Organen beobachtet.

2,4-DNT ist in verschiedenen in-vitro-Testsystemen gentoxisch (Salmonella-Mikrosomen-Assay, Induktion von DNA-Strangbrüchen, Inhibierung der zellulären Kommunikation, Genmutation in Mauslymphomzellen, SCE in murinen und Humanzellen, Chromosomenaberrationen in humanen Zellen). Verschiedene in-vivo-Tests (UDS in Hepatozyten, Chromosomenaberrationen, SCE, DNA-Bindung in mehreren Organen) erbrachten eine gentoxische Wirkung. Negativ waren der Mikrokerntest in-vivo, dominanter Letalmutationen und der Felleckentest.

Kanzerogene Effekte sind durch den Tierversuche belegt. In zwei Studien an der Ratte war 2,4-DNT kanzerogen, betroffene Organe waren die Haut, Leber und Mamma. Studien an der Maus ergaben erhöhte Inzidenzen für Nierentumore bei höheren Dosen. In einem Initiations-Promotionsprotokoll wirkte 2,4-DNT als Tumorpromoter, nicht jedoch als Initiator. Die kanzerogene Potenz des 2,4-DNT war in den Langzeitstudien an Tieren im Vergleich zum 2,6-DNT geringer.

Dinitrotoluole wirken leicht hautreizend und können allergische Kontaktekzeme verursachen.

Als humantoxische Effekte werden Zyanose durch Methämoglobinbildung, Anämie und Muskelschwäche beschrieben. Es handelte sich meist um Mischexpositionen gegenüber DNT und DAT bzw. Chlorbenzol, Wirkungsverstärkung tritt nach Alkoholkonsum auf. Eine epidemiologische Studie mit 84 beruflich 2,4-DNT-exponierten und 119 Kontrollpersonen ergab bezüglich urogenitaler Untersuchung, der Bestimmung des follikelstimulierenden Hormons (FSH) und des Spermas keinen Unterschied zwischen Kontrollgruppe und 2,4-DNT-Exponierten. Eine epidemiologische Langzeitstudie (ohne Untersuchung auf Kanzerogenität) von 2,4-DNT- und /oder DAT-Exponierten zeigte keine signifikanten Fertilitätsstörungen. Eine erhöhte Sterblichkeit an hepatobiliären Karzinomen gegenüber der Allgemeinbevölkerung der USA und nichtexponierten Arbeitern resultiert aus einer Mortalitätsanalyse von Arbeitern, die zwischen 1949 und 1980 in einer Munitionsfabrik mindestens einen Tag gegenüber DNT exponiert waren.

Als Basis zur Ableitung eines TRD-Wertes wurde von Schneider et al. (1999) und Umweltbundesamt (UBA, 2002) der LOAEL von 1,5 mg/kg · d und der NOAEL von 0,2 mg/kg · d für neurotoxische, hepatotoxische (Heinz-Ehrlich-Körper) und Hyperplasien des Gallenganges aus der 2-Jahresstudie von Ellis et al. (1979, 1985) an Hunden gewählt. Die Tiere erhielten 98 % reines 2,4-DNT mit dem Futter. Mit einem Extrapolationsfaktor von jeweils 10 für die Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen resultiert ein TRD-Wert der langfristigen oralen Exposition für 2,4-Dinitrotoluol von gerundet 1,5 µg/kg · d mit einer angenommenen Resorption von 80 %.

Eine Risikoschätzung der US-EPA (IRIS, 2002) für ein DNT-Gemisch, bestehend aus ca. 98 % 2,4-DNT und 2 % 2,6-DNT, geht von den Studien an Ratten von Ellis et al. (1979, 1985) aus und schätzt ein kanzerogenes Risiko von 0,68/mg/kg · d. Die Überprüfung an Hand der Qualitätskriterien (Kalberlah et al., 1999) erbrachte die Einstufung der unit risk - Schätzung als „geeignet“ (UR+) (Schneider et al., 1999). Oak Ridge National Laboratory (ORNL) (1987) differenzierte nach beiden Isomeren und schätzt für das 2,4-DNT ein Krebsrisiko von 0,19/mg/kg · d. Das „unit risk“ des ORNL wurde ebenfalls mit UR+ beurteilt (Schneider et al., 1999).

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als der zugeführten Dosis von 10 %) resultiert mit der auf dem TRD-Wert von (1,5 µg/kg · d) basierenden zugeführten Dosis von 2,0 µg/kg · d ein human-toxikologisch begründeter Wert für das 2,4-Dinitrotoluol von (rechnerisch) 7,0 µg/l. Die Ableitung des humantoxikologisch begründeten Wertes für 2,4-DNT auf der Grundlage des als geeignet beurteilten „unit risk“ der oralen Exposition des ORNL in Höhe von 0,19 pro mg/kg · d oder der dazugehörenden Körperdosis von 0,00526 µg/kg · d für ein kanzerogenes Risiko 10^6 führt zu einem Wert von (rechnerisch) 0,184 µg/l. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber gentoxischen Kanzerogenen mit einem weiteren Faktor von 5,86 führt zu einem humantoxikologisch begründeten Wert für 2,4-Dinitrotoluol von rechnerisch 0,0314 µg/l und gerundet 0,05 µg/l. Die Geruchsschwelle in Wasser wird mit 100 mg/m³ angegeben (Brauer, 2002).

Ökotoxikologische Bewertung

Der Risk Assessment Report der EU für 2,4-DNT (EU, 2008) nennt eine PNEC für die aquatische Lebensgemeinschaft in Höhe von 2 µg/l. Dieser Wert beruht auf der für die Daphnienreproduktion ermittelten niedrigsten NOEC von 0,02 mg/l (Kühn et al., 1989) unter Berücksichtigung des nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) bei vorliegenden Langzeitergebnissen für alle drei trophischen Ebenen erforderlichen Ausgleichsfaktors 10.

Literatur

Brauer, L. (2002) 2,4-Dinitrotoluol. Gefahrstoffsensorik, 46. Erg.Lfg. 2/02

Ellis, H.V.; Hagensen, J.H.; Hodgson, J.R.; Minor, J.L.; Hong, C.B.; Ellis, E.R.; Girvin, J.D.; Helton, D.O.; Herdon, B.L.; Lee, C.C. (1979) Mammalian toxicity of munitions compounds. Phase III: Effects of lifetime exposure. Part I: 2,4- Dinitrotoluene. Final Report No. 7. U.S. Army Medical Bioengineering Research and Development Laboratory, Fort Detrick, MD. Order No. AD-A077692

Ellis, H.V.; Hong, C.B.; Lee, C.C.; Dacre, J.C.; Glennon, J.P. (1985) Subchronic and chronic toxicity studies of 2,4-dinitrotoluene. Part I: Beagle dogs. J. Am. College Toxicol. 4(4) 233-242

EU (2008): European Union Risk Assessment Report (RAR): 2,4-Dinitrotoluene, Final report, February 2008, Spain

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Kalberlah, F.; Hassauer, M.; Konietzka, R.; Schneider, K., 1999: Qualitätsbeurteilung von unit risk-Berechnungen, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 2; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

Kühn, R.; Pattard, M.; Pernak, K.D.; Winter, A. (1989). Results of the Harmful Effects of Water Pollutants to *Daphnia magna* in the 21 Day Reproduction Test. Water Res. 23(4), 501-510

Oak Ridge National Laboratory - ORNL (1987) Water Quality Criteria for 2,4-Dinitrotoluene and 2,6-Dinitrotoluene. Final Report for U.S. Army Medical Research and Development Command. AD-ORNL-6312

Schneider, K.; Oltmanns, M.; Hassauer, M.; Kalberlah, F. (1996). Toxikologische Bewertung von Rüstungsaltslasten. In: Martinetz, D. und Rippen, G. (Hrsg.). Handbuch der Rüstungsaltslasten. 1. Auflage, ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg, S. 571 ff

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltslastenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

UBA (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K.) (2002) 2,4-Dinitrotoluol. Textzahl H 368; PBA, 1. Erg.-Lfg. VII/02. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altslasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altslastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und –maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Erich Schmidt, Berlin, Grundwerk 1999

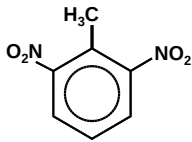
U.S. EPA (2002) <http://www.epa.gov/iris/index.html>

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 - 0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

2,6-Dinitrotoluol

Substanzname	2,6-Dinitrotoluol
CAS-Nr.	606-20-2
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,05
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,05
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	1,6 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der human-toxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Längerfristige tierexperimentelle Untersuchungen zeigen für das 2,6-Dinitrotoluol (2,6-DNT) nach oraler Exposition hepato-, nephro- und neurotoxische Wirkungen und Testesschäden. Als Folge der Methämoglobin-Bildung wurden Pigmentablagerungen in verschiedenen Organen beobachtet.

2,6-DNT ist gentoxisch in bakteriellen Testsystemen (TA 98, TA100, TA1535 und TA1537). In der Säugerzellkultur wurden DNA-Strangbrüche induziert, Punktmutationen dagegen nicht beobachtet. In-vivo verursacht 2,6-DNT in Ratten-Hepatozyten UDS und in verschiedenen Studien an Ratten und Mäusen die Bildung von DNA-Addukten.

Massive hepatokanzerogene Effekte wurden in Studien an der Ratte beobachtet, darunter in einer auch die Bildung von Metastasen in der Lunge. In einer Studie an Mäusen wurden nach 12 Wochen Exposition keine Lungentumore als einzig untersuchtem Endpunkt beobachtet. In einem Initiations-Promotionsprotokoll hatte 2,6-DNT tumorpromovierende als auch tumorinitiierende Eigenschaften.

Dinitrotoluole wirken leicht hautreizend und können allergische Kontaktekzeme verursachen. Schädigungen am Menschen wurden ausnahmslos durch Exposition gegenüber technischem DNT (71-77 % 2,4-DNT, 20 % 2,6-DNT) hervorgerufen. Akuttoxische Wirkungen bei DNT-belasteten Personen sind hauptsächlich hämatotoxische Effekte (Methämoglobinbildung, Zyanose), gastrointestinale Symptome und Effekte auf das Zentralnervensystem. Nach längerfristiger beruflicher Exposition (inhalativ/dermal) traten Anämien

und weitere hämatologische Veränderungen auf. Berichtet wurde ein erhöhtes Risiko für ischämische Herzerkrankungen.

Von Schneider et al. (1999) und Umweltbundesamt (UBA, 2002) wurde auf Basis der subchronischen oralen Studie von Lee et al. (1976) an Hunden die Dosis von 4 mg/kg · d (zugeführte Dosis) für die kritischen Effekte extramedulläre Hämatopoese als LOAEL gewertet. Zur Extrapolation auf einen geschätzten tierexperimentellen NOAEL wurde wegen der Geringgradigkeit der Effekte ein verringerter SF von 3 veranschlagt. Mit dem Gesamt-Extrapolationsfaktor von 3000 mit jeweils 3 zur Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NAEL (verringert wegen der Geringgradigkeit der Effekte), 10 zur Extrapolation von subchronischer auf chronische Exposition, 10 zur Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen resultiert unter Annahme einer Resorption von 80 % ein TRD-Wert für 2,6-Dinitrotoluol von 1,0 µg/kg · d (1,25 µg/kg · d zugeführt). Mögliche kanzerogene Wirkungen wurden hier nicht mit einbezogen.

Die U.S.-EPA (IRIS 2002) führte eine Krebsrisikoabschätzung für 2,4-/2,6-DNT-Gemische durch. Auf der Basis der Studie von Ellis et al. (1979) an Sprague-Dawley-Ratten mit 98 % 2,4-DNT und 2 % 2,6-DNT wurde für das Gemisch ein „oral slope factor“ von 0,68 mg/kg · d abgeschätzt. Die Beurteilung der unit risk-Qualität (Schneider et al., 1999) kam zu dem Urteil „geeignet“ (UR+Schneider et al., 1999).

ORNL (1987) differenziert nach beiden Isomeren und kommt auf der Grundlage der Studie von Leonard (1987) für das technische DNT-Gemisch (71-77 % 2,4-DNT, 20 % 2,6-DNT) zu einem Krebsrisiko von 4,827 pro /mg/kg · d für das 2,6-Isomer. Dieses unit risk wurde mit „nicht geeignet“ (UR-) beurteilt (Schneider et al., 1999).

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als der zugeführten Dosis mit 10 %) resultiert mit der auf den TRD-Wert von 1,0 µg/kg · d basierenden zugeführten Dosis von 1,250 µg/kg · d ein Wert für 2,6-Dinitrotoluol von (rechnerisch) 4,375 µg/l für nichtkanzerogene Effekte.

Als maßgebliche Körperdosis zur Ableitung eines humantoxikologisch begründeten Wertes wird der $CEL_{min}/100000$ -Wert verwendet (Konietzka, 1999). Auf der Basis der Fütterungsstudie an Ratten von Goldsworthy et al. (1986) kann ein CEL_{min} von 0,7 mg/kg · d abgeschätzt werden. Aus einer Körperdosis $CEL_{min}/100000$ von 0,007 µg/kg · d folgt ein humantoxikologisch begründeter Wert von rechnerisch 0,245 µg/l. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber gentoxischen Kanzerogenen mit einem EF 5,86 führt schließlich zu einem Wert für 2,6-Dinitrotoluol von (rechnerisch) 0,0419 µg/l und gerundet 0,05 µg/l.

Geruchswahrnehmungsschwellen in Wasser liegen zwischen 0,05 und 10 mg/kg Wasser (Brauer, 2002).

Die hier ausschließlich zu Vergleichszwecken vorgenommenen Berechnungen mit der zum unit risk der US-EPA (0,68 mg/kg · d) gehörenden Körperdosis 0,00147 µg/kg · d für das Risiko 10^{-6} führen für das DNT-Gemisch (2,4-DNT, 2 % 2,6-DNT) zu einem Wert von (rechnerisch) 0,0515 µg/l. Auf der Grundlage der mit UR-beurteilten Risikoschätzung des ORNL von 4,827 mg/kg · d resultiert analog eine Körperdosis von 0,000207 µg/kg · d und ein humantoxikologisch begründeter Wert von 0,00729 µg/l. Die entsprechenden Werte, die auch die erhöhte Empfindlichkeit von Kindern mit dem Faktor 5,86 berücksichtigen, wären dann 0,00879 µg/l (DNT-Gemisch) bzw. 0,00124 µg/l (2,6-DNT).

Ökotoxikologische Bewertung

Die Ökotoxizität von 2,6-DNT entspricht weitgehend der für 2,4-DNT. Dodard et al. (1999) untersuchten die Wirkung von 2,6-DNT auf die Vermehrungshemmung bei Grünalgen. Der EC₅₀ Wert von 16 mg/l bei *Selenastrum capricornutum* ist gut vergleichbar mit den EC₅₀ Werten von Kühn und Pattard (1990), die zwischen 11 und 20 mg/l lagen.

Als chronische bzw. als chronisch zu wertende Tests liegen NOEC-Werte für die Reproduktion bei Daphnien und für die Vermehrungshemmung bei der Blaualge *Microcystis aeruginosa* (BUA, 1987) sowie EC10-Werte für die Vermehrungshemmung bei der Grünalge *Scenedesmus subspicatus* (Kühn und Pattard, 1990) vor. Das empfindlichste dieser Testergebnisse ist die NOEC der Reproduktionshemmung bei *Daphnia magna* von 0,08 mg/l (Kühn et al., 1989).

Wenn zwei trophische Ebenen mit chronischen Wirkwerten abgedeckt sind, wird nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) der niedrigste Wert durch den Ausgleichsfaktor 50 dividiert. Nimmt man als Grundlage den NOEC-Wert für die Reproduktionstoxizität bei Daphnien von 0,08 mg/l, so resultiert diese Vorgehensweise in einer PNEC von 0,0016 mg/l für 2,6-Dinitrotoluol (Wenzel, 2003).

Literatur

Brauer, L. (2002): 2,6-Dinitrotoluol. Gefahrstoffsensorik, 46. Erg.Lfg. 2/02

BUA (1987). Stoffbericht 12: Dinitrotoluole. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) d. Ges. Dt. Chemiker (Hrsg.). VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim

Dodard, S.G.; Renoux, A.Y.; Hawari, J.; Ampleman, G.; Thiboutot, S.; Sunahara, G.I. (1999). Ecotoxicity Characterization of Dinitrotoluenes and Some of Their Reduced Metabolites. Chemosphere 38(9), 2071-2079

Ellis, H.V.; Hagensen, J.H.; Hodgson, J.R.; Minor, J.L.; Hong, C.B.; Ellis, E.R.; Girvin, J.D.; Helton, D.O.; Herdon, B.L.; Lee, C.C. (1979): Mammalian toxicity of munitions compounds. Phase III: Effects of lifetime exposure. Part I: 2,4- Dinitrotoluene. Final Report No. 7. U.S. Army Medical Bioengineering Research and Development Laboratory, Fort Detrick, MD. Order No. AD-A077692

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Goldsworthy, T.L.; Hamm, T.E.; Rickert, D.E.; Popp, J.A. (1986): The effect of diet on 2,6-dinitrotoluene hepatocarcinogenesis. Carcinogenesis 7, 1909-1915

Konietzka, R., 1999: Handlungsorientierte Vorgehensweise zur Berücksichtigung kanzerogener Wirkungen bei Substanzen mit für die weitergehende Risikobetrachtung nicht geeigneter Risikoquantifizierung, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 3; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

Kühn, R. et al. (1989). Results of the Harmful Effects of Water Pollutants to daphnia magna in the 21-Day Reproduction Test. Water Res. 23(4), 501-510

Kühn, R.; Pattard, M. (1990). Results of the Harmful Effects of Water Pollutants to Green Algae (*Scenedesmus subspicatus*) in the Cell Multiplication Inhibition Test. Water Res. 24(1), 31-38

Lee, C.C.; Ellis, H.V.; Kowalski, J.J.; Hodgson, J.R.; Short, R.D.; Bhandari, J.C.; Reddig, T.W.; Minor, J.L. (1976): Mammalian toxicity of munitions compounds. Phase II: Effects of multiple doses. Part III: 2,6- Dinitrotoluene. Report No. 4. Midwest Research Institute, Project No. 3900-B, Kansas City, MO, USA

Leonard, T.B.; Graichen, M.E.; Popp, J.A (1987): Dinitrotoluene isomer-specific hepatocarcinogenesis in F344 rats. J. Natl. Cancer Inst. 79(6): 1313-1319

Oak Ridge National Laboratory - ORNL (1987) Water Quality Criteria for 2,4- Dinitrotoluene and 2,6-Dinitrotoluene. Final Report for U.S. Army Medical Research and Development Command. AD-ORNL-6312

Schneider, K.; Oltmanns, J; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltlastenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

UBA (2002): (Hrsg.): Bearb. von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K. 2,6-Dinitrotoluol. Textzahl H 369; PBA, 1. Erg.-Lfg. VII/02. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Erich Schmidt, Berlin, Grundwerk 1999

U.S. EPA (2002) <http://www.epa.gov/iris/index.html>

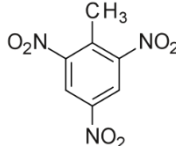
Wenzel, A. (2003) Aquatische Ökotoxizitätsdaten zu Sprengstoffen und Sprengstoff-Metaboliten - Aktualisierung der Daten zur aquatischen Ökotoxizität für 21 sprengstoffrelevante Substanzen, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾²⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

- 1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.
- 2) Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem die Geringfügigkeitsschwelle erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

2,4,6-Trinitrotoluol

Substanzname	2,4,6-Trinitrotoluol
CAS-Nr.	118-96-7
Synonyme	TNT
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,2
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	2 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Die tierexperimentellen Untersuchungen dokumentieren hepato- und hämatotoxische Wirkung und Effekte auf die männlichen Reproduktionsorgane. Beobachtet wurden darüber hinaus Milzeffekte, Veränderungen von Organgewichten und histologische Veränderungen von Gehirn und Niere.

2,4,6-Trinitrotoluol (2,4,6-TNT) ist in-vitro direkt gentoxisch (Salmonella-Mikrosomen-Test und in kultivierten Lymphomzellen der Maus). DNA-Schäden in-vivo an Ratten-Hepatozyten und Chromosomenschäden (Mikronukleustest) wurden nicht beobachtet.

Kanzerogene Effekte sind durch den Tierversuch belegt. In einer 2-Jahresstudie an der Ratte zeigten sich signifikant erhöhte Inzidenzen für Blasenpapillome und –karzinome bei den weiblichen Tieren der Hochdosis-Gruppe, bei den männlichen Ratten traten vermehrt hepatozelluläre Hyperplasien auf. Die in der 2-Jahresstudie an der Maus erhöhten Inzidenzen für Lymphome und/oder Leukämie der Milz der weiblichen Tiere erreichen, entsprechend den NTP-Kriterien bezogen auf alle Organe, nicht das Signifikanzniveau.

2,4,6-TNT ist ein Kontaktallergen.

Humanerfahrungen liegen aus einer Vielzahl von Beobachtungen an Personen aus der Sprengstoffindustrie vor. Beschrieben werden nach langfristiger inhalativer und dermaler Exposition vor allem toxische Leberschädigungen (Anstieg von Serumenzymwerten, Hepatitis), hämatologische Erkrankungen (Methämoglobinbildung, Anämie) und Kataraktbildung.

Weitere Studien weisen auf Wirkungen auf die männliche Reproduktion nach beruflicher Exposition hin.

Als Grundlage zur Ableitung eines TRD-Wertes wurde von Schneider et al. (1999) und Umweltbundesamt (UBA, 2002) der LOAEL von $0,5 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$ für hepatotoxische und gastro-intestinale Effekte aus der (subchronischen) 26-Wochen-Studie von Levine et al. (1990) an Hunden gewählt. Mit einem Extrapolationsfaktor (EF) von in diesem Fall 2 für die Extrapolation von subchronischer auf chronische Exposition (Expositionszeit 26 Wochen grenzt an chronische Dauer), EF 5 zur Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL (marginale bis leichte Effekte beim LOAEL) und jeweils 10 für die Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen resultiert ein TRD-Wert der langfristigen oralen Exposition von $0,5 \text{ µg/kg} \cdot \text{d}$ mit einer angenommenen Resorption von 100 %.

Die Risikoschätzung der US-EPA (IRIS 2002) geht von der 2-Jahresstudie an der Ratte von Furedi et al. (1984) aus und lieferte einen „oral slope factor“ von $3 \cdot 10^{-2}$ pro $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$. Der „oral slope factor“ entspricht bei einem zusätzlichen Risiko von 10^{-6} einer Körperdosis von $0,033 \text{ µg/kg} \cdot \text{d}$. Die Überprüfung der unit risk-Qualität (Kalberlah et al., 1999) erbrachte die Einstufung der Schätzung als „ungeeignet“ (UR-Schneider et al., 1999), da die Datenlage zur gentoxischen Wirkung in-vivo als Voraussetzung zur Anwendung des linearen Modells noch unklar ist und die Extrapolation in den Niedrigdosis-Bereich auf einer Ein-Punktschätzung beruht (erhöhte Inzidenzen nur in der Hoch-Dosisgruppe; keine Dosis-Wirkungsbeziehung).

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als der zugeführter Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von $0,5 \text{ µg/kg} \cdot \text{d}$ ein humantoxikologisch begründeter Wert von (rechnerisch) $1,75 \text{ µg/l}$. Die Berechnung des Wertes auf Basis des „unit risk“ der oralen Exposition in Höhe von $0,033 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$ mit der dazugehörenden Körperdosis von $0,033 \text{ µg/kg} \cdot \text{d}$ für das Risiko 10^{-6} führt zu einem Wert von $1,17 \text{ µg/l}$. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber gentoxischen Kanzerogenen mit einem weiteren SF 5,86 führt schließlich zu einem humantoxikologisch begründeten Wert für 2,4,6-Trinitrotoluol von rechnerisch $0,197 \text{ µg/l}$ und gerundet $0,2 \text{ µg/l}$.

Die alternative Berechnung des Geringfügigkeitsschwellenwertes mittels der $\text{CEL}_{\text{min}}/100000$ (Konietzka, 1999) führt zu einem höheren Wert. In der 2-Jahresstudie von Furedi et al. (1984) an Ratten betrug die niedrigste krebserzeugende Dosis $50 \text{ mg/(kg} \cdot \text{d)}$ ($=\text{CEL}_{\text{min}}$). Mit einer Körperdosis $\text{CEL}_{\text{min}}/100000$ von $0,5 \text{ µg/kg} \cdot \text{d}$ für ein Risiko 10^{-6} würde ein Wert von rechnerisch $17,5 \text{ µg/l}$ resultieren. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber gentoxischen Kanzerogenen mit einem weiteren EF von 5,86 würde dann zu einem Wert für 2,4,6-Trinitrotoluol in Höhe von rechnerisch $2,99 \text{ µg/l}$ und gerundet 3 µg/l führen.

Die hier vorgenommene Ableitung auf der Grundlage Unit Risk wird dadurch gestützt, dass eine Ableitung auf der Basis TRD und Anwendung eines zusätzlichen Faktors 10 für mögliche Kanzerogenität zu einem Wert von ebenfalls $0,2 \text{ µg/l}$ führen würde. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für 2,4,6-TNT nicht vor. Bei (männlichen) Arbeitern, die gegenüber technischem TNT exponiert waren (Expositionshöhe und -dauer unbekannt), traten bei 31/1.000 Arbeitern/Jahr Geschmacksstörungen auf (Brauer, 1999).

Ökotoxikologische Bewertung

Die Recherchen zu den aquatischen Ökotoxizitätsdaten ergaben Effektkonzentrationen zur Wirkung auf Bakterien im Leuchtbakterientest, Vermehrungshemmung bei Algen, akute Wirkung auf Kleinkrebse, Strudelwürmer und Rädertiere sowie Hemmung der Reproduktion von Kleinkrebsen. Aktuelle Studien zur Fischtoxizität wurden nicht gefunden. Zur Ableitung von

PNEC-Konzentrationen wurde deshalb auch auf Testergebnisse zurückgegriffen, die vor 1991 veröffentlicht wurden.

Der 96-h-Algen-Vermehrungshemmtest von Sunahara et al. (1999) wurde in Mikrotiterplatten durchgeführt. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine offizielle in Kanada anerkannte Testmethode (Environment Canada 1992, EPS 1/RM/25). In diesem Test wurde ein wässriges Eluat eines zuvor mit TNT aufgestockten Bodens verwendet. Da der TNT Gehalt des Eluates analytisch bestimmt wurde, wird dieser Test berücksichtigt. Der EC20-Wert wird aufgrund der biologischen Schwankungsbreite von Testergebnissen einer LOEC gleichgesetzt und liegt im Bereich der EC0-Werte der Studien von Bailey (1982). Die NOEC für die Vermehrungshemmung nach 96 h mit *Selenastrum capricornutum* liegt allerdings unterhalb von 0,34 mg/l. Die gemessene Konzentration für die 50prozentige Hemmung betrug 0,62 mg/l. Bei den chronischen Daphnien-Studien wurden keine NOEC-/LOEC-Werte angegeben. Die NOEC liegt somit unterhalb 0,5 mg/l. Johnson et al. (1994) berechneten den 48 h EC₅₀-Wert der akuten Toxizität mit 5,1 mg/l.

Zur akuten und chronischen Toxizität gegenüber verschiedenen Fischarten liegt eine Anzahl von Studien vor, die vor 1991 veröffentlicht wurden. Dabei handelt es sich um Vertreter der verbreiteten Ordnungen der Cypriniden (Dickkopfelritze *Pimephales promelas*), Salmoniden (RegenboCH-Genevaorelle *Oncorhynchus mykiss*), Perciformen (Sonnenbarsch *Lepomis macrochirus*) und Siluriden (Gabelwels, *Ictalurus punctatus*). Die Empfindlichkeit der verschiedenen Fischarten gegenüber der akuten Wirkung von TNT ist vergleichbar. Die 96 h LC₅₀-Werte liegen zwischen 1,2 und 4,2 mg TNT/L (LC₅₀-Werte: *Pimephales promelas* zwischen 1,2 und 4,2 mg/l, *Lepomis macrochirus* zwischen 1,6 und 3,0 mg/l, *Oncorhynchus mykiss* 1,2 mg/l, *Ictalurus punctatus* 2,4 mg/l).

Bailey (1985) untersuchte die chronische Wirkung von TNT auf frühe Lebensstadien (Early-Life Stage) von Dickkopfelritzen, RegenboCH-Genevaorellen und Gabelwelsen sowie die Wirkung auf Dickkopfelritzen bei einer Exposition über 2 Generationen. In dem Life Cycle Test wurde für die 1. Generation (F0-Generation) die NOEC mit 0,1 mg/l und für die Nachkommen (F1-Generation) mit 0,04 mg/l bestimmt. Da aber die Effekte in der F1-Generation in den beiden Testvarianten sehr uneinheitlich verliefen und keine klare Konzentrations-Wirkungsbeziehung vorlag, wird als Endpunkt für die Abschätzung der PNEC für aquatische Systeme der NOEC-Wert von 0,1 mg TNT/L aus der Elterngeneration verwendet.

Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) wird bei Vorlage von 2 NOEC-Werten aus Langzeittests, die die Trophiestufen von Fisch, Daphnie oder Algen repräsentieren, der niedrigste Wert durch den Ausgleichsfaktor 50 dividiert. Neben der Langzeitstudie an der Dickkopfelritze liegt für TNT für die trophische Ebene der Produzenten auch eine als chronisch zu wertende Studie zur Vermehrung der Blaualge *Microcystis aeruginosa* mit einer EC0 von 0,32 mg/l vor (Bringmann, 1978). Deshalb kann das niedrigere der beiden Testergebnisse, die Beeinträchtigung der Fischlarven oberhalb 0,1 mg/l, durch den Ausgleichsfaktor 50 dividiert werden. Die PNEC beträgt somit 0,002 mg/l TNT (Wenzel, 2003).

Literatur

Bailey, H.C. (1982): Development and Testing of a Laboratory Model Ecosystem for Use in Evaluating Biological Effects and Chemical Fate of Pollutants. In J.G. Pearson, R.B. Foster and W.E. Bishop (Eds.), ASTM Proceedings, Aquatic Toxicology and Hazard Assessment. ASTM Special Technical Publication 766, Philadelphia, PA, 221-233

Bailey, H.C.; Spanggord, R.J.; Javitz, H.S.; Liu, D.H.W. (1985). Toxicity of TNT Wastewaters to Aquatic Organisms. Vol. III. Chronic Toxicity of LAP Wastewater and 2,4,6-Trinitrotoluene. Final Report. SRI International, Menlo Park, CA. DAMD 17-75-C-5056, 80 pp

Brauer, L. (1999) 2,4,6-Trinitrotoluol. Gefahrstoffsensorik, 33. Erg.Lfg. 6/99

Bringmann, G. (1978): bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 11(6), 210-215

Environment Canada 1992, EPS 1/RM/25

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Furedi, E.M.; Levine, B.S.; Gordon, D.E.; Rac, V.S.; Lish, P.M. (1984) A Determination of the Chronic Mammalian Toxicological Effects of TNT (Twenty-Four Month Chronic Toxicity/Carcinogenicity Study of Trinitrotoluene (TNT) in the Fischer 344 Rat). IITRJ Project No. L6116. Study 9, ADA 168637. LIT Research Institute, Chicago, IL. DAMD 17-79-C-9120

Johnson, L. R.; Davenport, R.; Balbach, H.; Schaeffer, D.J. (1994). Phototoxicology. III. Comparative Toxicity of Trinitrotoluene and Aminodinitrotoluenes to *Daphnia magna*, *Dugesia dorotocephala*, and Sheep Erythrocytes. Ecotoxicol. Environ. Saf. 27(1), 34-49

Kalberlah, F.; Hassauer, M.; Konietzka, R.; Schneider, K., 1999: Qualitätsbeurteilung von unit risk-Berechnungen, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 2; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

Konietzka, R., 1999: Handlungsorientierte Vorgehensweise zur berücksichtigung kanzerogener Wirkungen bei Substanzen mit für die weitergehende Risikobetrachtung nicht geeigneter Risikoquantifizierung, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 3; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

Levine, B.S.; Rust, J.H.; Barkley, J.J.; Furedi, E.M.; Lish, P.M. (1990): Six month oral toxicity study on trinitrotoluene in beagle dogs. Toxicology 63, 233-244

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsalllastenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Sunahara, G.I.; Dodard, S.; Sarrazin, M.; Paquet, L.; Hawari, J.; Greer, C.W.; Ampleman, G.; Thiboutot, S.; Reno, A.Y. (1999). Ecotoxicological Characterization of Energetic Substances Using a Soil Extraction Procedure. Ecotoxicol. Environ. Saf. 43(2), 138-148

UBA (2002) (Hrsg.) Bearb. von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K.: 2,4,6-Trinitrotoluol. Textzahl H 952; PBA, 1. Erg.-Lfg. VII/02. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Erich Schmidt, Berlin, Grundwerk 1999

U.S. EPA (2002): <http://www.epa.gov/iris/index.html>

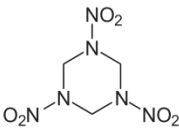
Wenzel, A. (2003) Aquatische Ökotoxizitätsdaten zu Sprengstoffen und Sprengstoff-Metaboliten - Aktualisierung der Daten zur aquatischen Ökotoxizität für 21 sprengstoffrelevante Substanzen, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Hexogen

Substanzname	Hexogen
CAS-Nr.	121-82-4
Synonyme	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin; Perhydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	1
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	50 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Hexogen wird oral und inhalativ gut resorbiert; die dermale Aufnahme scheint demgegenüber von geringer Bedeutung zu sein. In einer subchronischen Studie an Affen wurden in der Hochdosisgruppe (10 mg/kg · d) massive neurotoxische Effekte (Krämpfe) sowie histologische Veränderungen im Knochenmark und in der Leber beobachtet. In den unteren Dosisgruppen (0,1 und 1 mg/kg · d) traten außer gelegentlichem Erbrechen keine weiteren Effekte auf.

In einer Langzeitstudie an F344-Ratten wurden bei den männlichen Tieren ab 1,5 mg/kg · d Prostataentzündung und Pigmentablagerungen in der Milz, ab 8 mg/kg · d eine verringerte Körpergewichtsentwicklung und in der Hochdosisgruppe (40 mg/kg · d) erhöhte Mortalität, neurotoxische Wirkungen (Tremor, Krämpfe), Kataraktbildung, Hypoglykämie, Lebervergrößerung und Anämie beobachtet. In einer Studie an CD-Ratten war nur die Körpergewichtsentwicklung bei den weiblichen Ratten ab 3,1 mg/kg · d verzögert. In einer 2-Jahresstudie an B6C3F-Mäusen wurden degenerative Veränderungen der Testes und eine verringerte Körpergewichtsentwicklung beobachtet. Ein gleiches Wirkungsspektrum zeigt auch eine subchronische Studie an der Ratte (Levine et al. 1983). Dosisabhängige neurotoxische Effekte (Veränderungen von Enzymaktivitäten und der Sauerstoffaufnahme im Gehirn) wurden in einer subchronischen Studie an der Ratte dokumentiert.

Die Untersuchungen zur Gentoxizität in-vitro (Mutagenität in Bakterien und Hefen, Induktion von UDS in Humanfibroblasten) und in-vivo (Dominant-Letal-Test an der Ratte) erbrachten negative Ergebnisse.

Hexogen war nicht kanzerogen in einer 2-Jahresstudie mit F-344-Ratten und Dosen von 0–40 mg/kg · d oral (U.S. DOD 1983) und ebenfalls nicht im Dosisbereich von 0–10 mg/kg · d oral über 24 Monate bei Sprague-Dawley-Ratten (Hart, 1976). In einer Studie mit B6C3F1-Mäusen und 0–100 mg/kg · d oral über 24 Monate war bei den weiblichen Tieren in den Dosisgruppen 7,0; 35,0 und 100 mg/kg · d die gemeinsame Inzidenz von hepatozellulären Adenomen und Karzinomen signifikant erhöht; bei den männlichen Mäusen bestand keine signifikante Erhöhung der Tumorraten. Eine Zunahme der Alveolar- und Bronchialkarzinome bei hoher Dosierung für männliche und weibliche Tiere und die Rate der malignen Lymphome bei den Männchen ab 1,5 mg/kg · d waren nicht signifikant (U.S. DOD 1984). Die U.S. DOD-Studie aus 1984 ist Grundlage der Einstufung in IRIS 2002. Hexogen verursachte bei beruflicher Exposition und in Tierstudien Dermatitis. Sensibilisierung wurde am Meerschweinchen nicht beobachtet.

Beobachtungen am Menschen beziehen sich vor allem auf berufliche Belastungen nach inhalativer Exposition. Nach inhalativer Exposition gegenüber bis zu 1,57 mg/m³ (Durchschnittsbelastung 0,28 mg/m³) gab es keine Hinweise auf Schädigungen des blutbildenden Systems, der Leber und Nieren wie auch keine Häufung von Autoimmunkrankheiten. Industrielle Vergiftungen (Störfälle) führten zu Krämpfen oder Bewusstlosigkeit ohne Krämpfe; bei einigen Exponierten traten kurzzeitiger Kopfschmerz, Schwindel, Übelkeit und Erbrechen von einigen Minuten bis zu 24 h auf. Der Zustand heilte komplett aus. Effekte der Vergiftung bei Hexogenarbeitern, die das Bild epileptiformer Anfälle boten, waren reversibel.

Auf Basis der chronischen Studie an F344-Ratten von Levine et al. (1983) (auch zit. als US DOD 1983) wurde von Schneider et al. (1999) und Umweltbundesamt (UBA, 2003) ausgehend von dem LOAEL 1,5 mg/kg · d) und dem NOAEL von 0,3 mg/kg · d) für Prostata-Effekte ein TRD-Wert der oralen Exposition für Hexogen von 3 µg/kg · d) mit einer angenommenen Resorption von 100 % abgeleitet. Die Extrapolationsfaktoren sind jeweils EF 10 zur Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und EF 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Die US-EPA (IRIS 2002) schätzen ein Krebsrisiko von 0,11 pro mg/kg · d auf der Grundlage der vorliegenden Studien (Hepatokanzerogenität in weiblichen B6C3F-Mäusen) ab, das von Schneider et al. (1999) in einer Qualitätsbeurteilung (Kalberlah et al., 1999) mit „ungeeignet“ (UR-) gewertet wird. Die Prüfsubstanz enthielt in dieser Studie 3–10 % Octogen (HMX). Das unit risk wird von der U.S.-EPA selbst nicht für die Begründung eines Trinkwasserwertes verwendet.

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als zugeführter Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 3 µg/kg · d ein Geringfügigkeitsschwellenwert für Hexogen von (rechnerisch) 10,5 µg/l für nichtkanzerogene Effekte. Mit einem Sicherheitsfaktor SF10 zur Berücksichtigung möglicher kanzerogener Effekte resultiert eine humantoxikologisch begründete Geringfügigkeitsschwelle von rechnerisch 1,05 µg/l gerundet 1 µg/l.

Ausschließlich zu Vergleichszwecken wurden auf der Basis $CEL_{min}/100.000$ (Konietzka, 1999) unit risk-Ableitungen vorgenommen. In der Studie des U.S. DOD an B6C3F-Mäusen betrug die niedrigste krebserzeugende Dosis 7 mg/kg · d. Aus der Körperdosis $CEL_{min}/100.000$ von 0,07 µg/kg · d folgt ein Wert für Hexogen in Höhe von rechnerisch 2,45 µg/l.

Auf der Grundlage der mit UR-beurteilten Krebsrisikoschätzung der U.S.-EPA in Höhe von 0,11 pro mg/kg · d lässt sich mit der Körperdosis von 0,00909 µg/kg · d für das Risiko 10⁻⁶ ein Wert von (rechnerisch) 0,318 µg/l ableiten. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für Hexogen nicht vor (Brauer, 2001).

Ökotoxikologische Bewertung

Es liegen Langzeit-Studien mit NOEC-Werten zu drei Trophiestufen vor: Vermehrungshemmung bei Grün- und Blaualgen, Early-Life-Stage Test mit Fischen und Reproduktionstest mit Daphnien. Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) wird der niedrigste Wert durch den Ausgleichsfaktor 10 dividiert.

Nimmt man als Grundlage den niedrigsten NOEC-Wert für die Hemmung der Vermehrung der Grünalge von 0,5 mg/l, so resultiert eine PNEC von 0,05 mg/l Hexogen (Wenzel, 2003).

Literatur

Brauer, L. (2001): Cyclonit. Gefahrstoffsensorik, 44. Erg.Lfg. 10/01

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Hart, E.R. (1976): Two-year feeding study in rats. Litton Bionetics, Inc., Kensington, MD. Office of Naval Research, Contract No. N00014-73-C-0162

Kalberlah, F.; Hassauer, M.; Konietzka, R.; Schneider, K. (1999): Qualitätsbeurteilung von unit risk-Berechnungen, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 2; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

Konietzka, R., 1999: Handlungsorientierte Vorgehensweise zur Berücksichtigung kanzerogener Wirkungen bei Substanzen mit für die weitergehende Risikobetrachtung nicht geeigneter Risikoquantifizierung, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 3; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

Levine, B.S.; Furedi, E.M.; Rac, V.S.; Gordon, D.E.; Lish, P.M. (1983): Determination of the Chronic Mammalian Toxicological Effects of RDX (Twenty-Four Month Chronic Toxicity/Carcinogenicity Study of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in the Fischer 344 Rat). AD A160774. Phase V, Vol. 1, LIT Research Institute, Chicago, IL. DAMD 17-79-C-9161

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

U.S. Department of Defense (U.S. DOD) (1983): AD-A160-774

U.S. Department of Defense (U.S. DOD) (1984): DAMD17-79-C-9161

UBA (2003)(Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K.): Hexogen. Textzahl H 500; PBA, 2. Erg.-Lfg. IV/03. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Erich Schmidt, Berlin, Grundwerk 1999

U.S. EPA (2002): <http://www.epa.gov/iris/index.html>

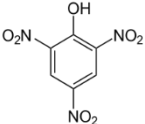
Wenzel, A. (2003) Aquatische Ökotoxizitätsdaten zu Sprengstoffen und Sprengstoff-Metaboliten - Aktualisierung der Daten zur aquatischen Ökotoxizität für 21 sprengstoffrelevante Substanzen, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC- UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwand- ter Verbindungen - Verfah- ren mittels Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

2,4,6-Trinitrophenol

Substanzname	2,4,6-Trinitrophenol
CAS-Nr.	88-89-1
Synonyme	Pikrinsäure
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,2
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	6 (siehe Ökotoxikologische Bewertung)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert

Humantoxikologische Bewertung

Längerfristige Tierstudien an Nagern, Kaninchen und Hunden beziehen sich nur auf inhalative Exposition. In Nagern zeigten sich Effekte auf Leber, Nieren und den Atemtrakt. Die subchronische Exposition an Kaninchen und Hunden führte zu Nierenschäden, Ikterus, Diarrhoe und erhöhter Mortalität. Insgesamt sind diese Studien schlecht dokumentiert und liefern keine verlässlichen Angaben zu einem LOAEL- oder NOAEL-Werten. Im Gegensatz zu anderen Nitroaromaten besitzt 2,4,6-Trinitrophenol (2,4,6-TNP) nicht deren ausgeprägte akute Hämatotoxizität.

2,4,6-TNP war mutagen im Salmonella/Mikrosomen-Assay mit S9-Zusatz, der Metabolit 2-Amino-4,6-dinitrophenol war in diesem Testsystem auch ohne metabolische Aktivierung positiv. Ammoniumpikrat führte in Mauslymphomzellen zu erhöhten SCE-Raten, verursachte hier wie auch im Salmonella/Mikrosomen-Assay keine Genmutationen. Die in-vivo-Studien an *Drosophila* kamen zu einem positiven und drei negativen Ergebnissen nach oraler Exposition; nach Injektion durchgängig zu positiven Resultaten. In-vivo-Prüfungen an Nagern (Dominant-Letal-Test, Mikrokern-Test, Induktion von Chromosomenaberrationen) verliefen negativ. Eine (ältere) Kanzerogenitätsstudie an Ratten berichtet nach chronischer oraler Exposition keine kanzerogenen Effekte. 2,4,6-TNP und seine Salze zeigen ausgeprägte augen- und atemwegsreizende Wirkungen und sind stark sensibilisierend.

Längerfristige Exposition am Arbeitsplatz führte zu Reizeffekten, Sensibilisierung, Anämie, Gastroenteritis, Leber und Nierenschäden, akute Exposition war mit neurotoxischen Effekten

(Kopfschmerz, Schwindel), gastrointestinalen Effekten und Gelbfärbung von Haut und Nägeln verbunden.

Ein TRD-Wert der oralen Exposition wurde nicht abgeleitet (Schneider et al., 1999). Als orientierende Größe wird die Schätzung einer Körperdosis für die langfristige Aufnahme von 0,06 µg/kg·d auf der Grundlage eines LOAEL von 0,06 mg/kg·d aus Beobachtung am Menschen nach subakuter Exposition mit dem Trinkwasser (Harris et al., 1946) angegeben. Kritische Effekte waren Nierenfunktionsstörungen und bei einer Person Lebereffekte. Der eingereichte Gesamt-Extrapolationsfaktor von 1.000 berücksichtigt mit EF10 die Zeit-Extrapolation, EF10 die Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL und EF10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2l Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als zugeführter Dosis mit 10 %) resultiert mit der orientierenden Körperdosis von 0,06 µg/kg·d ein humantoxikologisch begründeter Wert für 2,4,6-Trinitrophenol von rechnerisch 0,21 µg/l gerundet 0,2 µg/l. Die Geruchsschwelle in Wasser beträgt 100 mg/m³ (Brauer, 1999).

Ökotoxikologische Bewertung

Zur akuten aquatischen Toxizität liegt ein vollständiger Datensatz vor:

- Fisch: *Lepomis macrochirus* (LC₅₀, 96 h): 170 mg/l (Buccafusco, 1981)
- Wirbellose: *Daphnia magna* (EC₅₀, 48 h, Immobilisierung): 6 mg/l (LeBlanc, 1980)
- Algen: *Scenedesmus subspicatus* (EC₅₀, 96 h, Zellvermehrung): 500 mg/l (Kühn, Pattard, 1990)

Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) kann bei ausschließlicher Vorliegen von Kurzzeit-Tests die niedrigste EC₅₀ bzw. LC₅₀, in diesem Fall also die EC₅₀ für Daphnien von 6 mg/l, durch den Ausgleichsfaktor 1000 dividiert und so eine allerdings eher vorläufige und orientierende PNEC von 0,006 mg/l für 2,4,6-Trinitrophenol abgeleitet werden.

Literatur

Brauer, L. (2001): Cyclonit. Gefahrstoffsensorik, 44. Erg.Lfg. 10/01

Buccafusco, R. J. et al. (1981): Acute Toxicity of Priority Pollutants to Blue gill (*Lepomis macrochirus*). Bull. Environ. Contam. Toxicol., 26, 446–452

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Harris, A.H.; Binkley, O.F.; Chenoweth Jr., B.M. (1946) Hematuria due to picric acid poisoning at a naval anchorage in Japan. Amer. J. Public Health 36, 727–733

Kühn, R.; Pattard, M. (1990): Results of the harmful effects of water pollutants to green algae (*Scenedesmus subspicatus*) in the cell multiplication inhibition test. Wat. Res., 24 (1), 31–38

LeBlanc, G. A. (1980): Acute Toxicity of Priority Pollutants to Water Flea (*Daphnia magna*). Bull. Environ. Contam. Toxicol., 24, 684–691

Schneider, K.; Oltmanns, J; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe

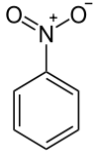
GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Nitrobenzol

Substanzname	Nitrobenzol
CAS-Nr.	98-95-3
Synonyme	Mononitrobenzol
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,7
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	0,1 (OGewV, 2011)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die Umweltqualitätsnorm der Oberflächengewässerverordnung.

Humantoxikologische Bewertung

In einer subchronischen Tierstudie wurden nach oraler Exposition Methämoglobinbildung und weitere hämatologische Veränderungen, Hepato- und Nephrotoxizität, Milzeffekte und bei höheren Dosen auch Testeschädigungen sowie neurotoxische Effekte beobachtet. Ähnliche Wirkungen wurden auch bei subchronischer und chronischer inhalativer Exposition an Ratten und Mäusen festgestellt. Im unteren Dosisbereich zeigten sich Effekte auf die Atemwege (Degeneration und Pigmentierung des Atemwegsepithels). Nitrobenzol (NB) zeigte mutagene Wirkungen an Bakterien mit metabolischer Aktivierung und in Gegenwart eines Comutagens. Berichtet wird DNA-Bindung an die isolierte DNA unter anaeroben Bedingungen. In vivo war NB in mehreren Testsystemen nicht gentoxisch (Dominantletaltest, Mikronucleus-Test, Induktion von Chromosomenaberrationen, UDS). In Studien an Ratten und Mäusen wurden nach chronischer Inhalation in beiden Spezies kanzerogene Effekte beobachtet. Sie betrafen bei der Ratte Leber, Nieren, Endometrium, und marginal die Schilddrüse, bei der Maus Lunge, Schilddrüse, Mamma und marginal die Leber. NB induzierte nach beruflicher Belastung Kontaktdermatitis, war im Tier nicht sensibilisierend. Beim Menschen zeigten sich nach längerfristiger (inhalativer) Exposition Hämato- und Neurotoxizität.

Auf der Basis der chronisch-inhalativen Studie an der Ratte von CIIT (1993) und Cattley et al. (1994) leiten Schneider et al. (1999) und Umweltbundesamt (UBA, 2003) durch Pfad-zu-Pfad-Übertragung des TRD-Wertes für die inhalativen Aufnahme einen TRD-Wert für orale Exposition ab. Kritische Endpunkte waren Methämoglobinämie und Milzeffekte mit dem LOAEL von $5,1 \text{ mg/m}^3$ oder $0,55 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$. Mit einem Gesamt-Extrapolationsfaktor (EF_{ges}) von 300 (EF_3 zur Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NAEL, EF_{10} zur Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und EF_{10} zum Schutz empfindlicher Personengruppen) resultiert bei einer angenommenen Resorption von 100 % ein TRD-Wert für Nitrobenzol von $2 \text{ } \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$.

Quantitative Schätzungen zum oralen Krebsrisiko liegen nicht vor. Die Schätzung der U.S.-EPA zum inhalativen Risiko geht von den Studien von CIIT (1993) und Cattley et al. (1994) aus (Adenome und Karzinome in Leber, Niere und Schilddrüse männlicher Ratten) und ergibt auf Grundlage eines linearisierten Modells ein inhalatives unit risk von $3 \cdot 10^{-5}$ pro $\mu\text{g/m}^3$ oder den korrespondierenden „slope factor“ von $1 \cdot 10^{-1}$ pro $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$. Die Qualitätsbeurteilung (Kalberlah et al., 1999) führte zu „ungeeignet“ (UR-), da insbesondere die Annahme einer gentoxischen Wirkung als Voraussetzung für die Anwendung eines linearisierten Modells fraglich ist (Schneider et al., 1999).

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als der zugeführter Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von $2 \text{ } \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ ein humantoxikologisch begründeter Wert für Nitrobenzol von (rechnerisch) $7 \text{ } \mu\text{g/l}$. Krebsrisikoschätzungen nach oraler Exposition sind für NB nicht verfügbar. Die Substanz erwies sich nach chronisch inhalativer Exposition in Ratten und Mäusen als systemisch kanzerogen. Ob Toxikokinetik und Metabolismus der oralen und inhalativen Aufnahme vergleichbar sind, kann nicht hinreichend beurteilt werden. Die orale Resorption ist nahezu vollständig, die Resorption nach alleiniger inhalativer Exposition liegt bei etwa 80 %. Aus diesem Grunde wäre eine Pfad-zu-Pfad-Übertragung des ohnehin mit UR-beurteilten inhalativen unit risk auf orale Exposition mit zusätzlichen Unsicherheiten behaftet.

Die nachfolgenden Berechnungen wurden deshalb ausschließlich zu Vergleichszwecken durchgeführt. Auf der Basis des „slope factors“ von $1 \cdot 10^{-1}$ pro $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ und einer Körperdosis von $0,01 \text{ } \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ für ein zusätzliches Risiko 10^{-6} kann ein Geringfügigkeitsschwellenwert für NB von $0,35 \text{ } \mu\text{g/l}$ berechnet werden. Die Berechnung mit dem CEL_{min} von $4,6 \text{ mg/m}^3$ aus der chronischen Inhalationsstudie an Mäusen (CIIT, 1993; Cattley et al. 1994) bzw. der Körperdosis $\text{CEL}_{\text{min}}/100.000$ (Konietzka, 1999) von $0,0131 \text{ } \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ ergibt einen humantoxikologisch begründeten Wert von rechnerisch $0,459 \text{ } \mu\text{g/l}$.

Um mögliche kanzerogene Effekte nach oraler Aufnahme auf Basis des TRD-Wertes zu berücksichtigen, wird in diesem Fall die Anwendung eines weiteren Sicherheitsfaktor SF von 10 vorgeschlagen, die zu einem humantoxikologisch begründeten Wert für Nitrobenzol von $0,7 \text{ } \mu\text{g/l}$ führt.

Geruchsschwellen in Wasser bzw. eine Geruchswahrnehmungsschwelle in Wasser werden mit 200 mg/m^3 bzw. mit $0,2 \text{ mg/kg}$ angegeben (Brauer, 1998) und sind damit nicht bewertungsrelevant.

Ökotoxikologische Bewertung

In der OGewV (2011) ist eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von $0,1 \text{ } \mu\text{g/l}$ festgelegt worden, die in Kontinuität zu den bisherigen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der Wasserrahmenrichtlinie – WRRL (RL 2000/60/EG) entsprechend beibehalten wurde.

Literatur

Brauer, L. (1998): Nitrobenzol. Gefahrstoffsensorik, 29. Erg.Lfg. 9/98

Cattley, R.C.; Everitt, J.I.; Gross, E.A.; Moss, O.R.; Hamm, T.E.; Popp, J.A. (1994): Carcinogenicity and toxicity of inhaled nitrobenzene in B6C3F1 mice and Fischer 344 rats and CD rats. Fundament. Appl. Toxicol. 22, 328-340

CIIT (Chemical Industry Institute of Toxicology) (1993): A chronic inhalation toxicity study of nitrobenzene in B6C3F1 mice, Fischer 344 rats and Sprague-Dawley (CD) rats, Vol. I and II, Research Triangle Park, NC

Kalberlah, F.; Hassauer, M.; Konietzka, R.; Schneider, K., 1999: Qualitätsbeurteilung von unit risk-Berechnungen, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 2; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

Konietzka, R., 1999: Handlungsorientierte Vorgehensweise zur Berücksichtigung kanzerogener Wirkungen bei Substanzen mit für die weitergehende Risikobetrachtung nicht geeigneter Risikoquantifizierung, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 3; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429);
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ogewv.pdf>

RL 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltlastenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

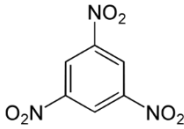
UBA (2003) (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K.): Nitrobenzol. Textzahl H 721; PBA, 2. Erg.-Lfg. IV/03. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Erich Schmidt, Berlin, Grundwerk 1999

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17: 1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

1,3,5-Trinitrobenzol

Substanzname	1,3,5-Trinitrobenzol
CAS-Nr.	99-35-4
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	8
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	100
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	8 (siehe ökotoxikologische Bewertung)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Innerhalb der Stoffgruppe der Nitroaromaten zählt 1,3,5-Trinitrobenzol (1,3,5-TNB) zu den stärksten Methämoglobinbildnern. Bei längerfristiger Exposition sind neurotoxische Effekte, Wirkungen auf die Testes sowie veränderte Organgewichte und histologische Veränderungen von Milz, Leber, Nieren und Gehirn zu beobachten. Gegenüber diesen auch bei kurzzeitiger Exposition festzustellenden Effekten ist bei langfristiger Einwirkung keine deutliche Wirkungsverstärkung zu beobachten. Die Substanz ist in bakteriellen Testsystemen direkt mutagen, in-vivo wurden DNA-Addukte in Niere und Milz beschrieben.

In keiner der vorliegenden Kanzerogenitätsstudien verursachte Trinitrobenzol keine kanzerogenen Effekte; die aus einer Studie resultierenden Verdachtsmomente auf eine promovierende Wirkung auf der Mäusehaut konnten bisher nicht bestätigt werden. 1,3,5-Trinitrobenzol wirkt schwach sensibilisierend. 1,3,5-Trinitrobenzol wirkt schwach sensibilisierend. Bei beruflich Exponierten wurden Neuritis des Nervus opticus und Amblyopathie sowie Methämoglobinämie mit Cyanose beschrieben. Trinitrobenzole weisen antivirale Eigenschaften auf und sind für die Prophylaxe und Therapie von Geschwulstkrankheiten und viralen Infekten geeignet.

Ein TRD-Wert der langfristigen oralen Aufnahme in Höhe von 30 µg/kg · d auf der Basis der 2-Jahres-Studie an F344-Ratten von Reddy et al. (1996, 1997) wird von Schneider et al.

(1999) und Umweltbundesamt (UBA, 2003) abgeleitet. Kritische Effekte waren hämatologische Veränderungen mit einem NOAEL von 2,7 (2,68) mg/kg · d. Der Gesamt-Extrapolationsfaktor (EF_{ges}) beträgt 100 mit jeweils 10 zur Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen; die Resorption wurde mit 100 % angenommen.

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als der zugeführten Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 30 µg/kg · d ein humantoxikologisch begründeter Wert für 1,3,5-Trinitrobenzol von rechnerisch 105 µg/l gerundet 100 µg/l. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für 1,3,5-TNB nicht vor (Brauer, 1999).

Ökotoxikologische Bewertung

1,3,5-Trinitrobenzol besitzt eine vergleichsweise hohe aquatische Toxizität mit chronischen NOEC-Werten durchweg unter bzw. im Bereich von 1 mg/l. Nach van der Schalie (1983) liegt dazu ein vollständiger Datensatz mit folgenden Minimalkonzentrationen vor.

- Fische: *Pimephales promelas* (NOEC, 32 d) und *Oncorhynchus mykiss* (NOEC, „Early Life Stage“, 71 d): jeweils 0,08 mg/l
- Wirbellose: *Daphnia magna* (NOEC, 21 d, Reproduktion): 0,47 mg/l
- Algen: *Pseudokirchneriella subcapitata* (NOEC, 5 d, Zellvermehrung): 0,96 mg/l

Mit dem nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) erforderlichen Ausgleichsfaktor von 10 auf das niedrigste Testergebnis beim Fisch ergibt sich damit eine PNEC von 8 µg/l.

Literatur

Brauer, L. (1999): Trinitrobenzol. Gefahrstoffsensorik, 33. Erg.Lfg. 6/99

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Reddy, T.V.; Daniel, F.B.; Olson, G.R.; Wiechman, B.; Reddy, G. (1996): Chronic toxicity studies of 1,3,5-trinitrobenzene in Fischer 344 rats. Final Report, U.S. Army, Fort Detrick, MD

Reddy G.; Reddy, T.V.; Choudhury, H.; Daniel, F.B.; Leach, G. (1997): Assessment of environmental Hazards of 1,3,5-trinitrobenzene (TNB). J. Toxicol. Environ. Health 52:101-114

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Umweltbundesamt (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K.) (2003): Trinitrobenzol. Textzahl H 950; PBA, 2. Erg.-Lfg. IV/03. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und –maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Erich Schmidt, Berlin, Grundwerk 1999

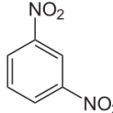
van der Schalie, W.H. (1983): The Acute and Chronic Toxicity of 3,5-Dinitroaniline, 1,3-Dinitrobenzene, and 1,3,5-Trinitrobenzene to Freshwater Aquatic Organisms; Tech. Rep. 8305, U.S.Army Med. Bioeng. Res. & Dev. Lab., Frederick, MD

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

1,3-Dinitrobenzol

Substanzname	1,3-Dinitrobenzol
CAS-Nr.	99-65-0
Synonyme	
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,3
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,3
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	10 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der human-toxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

1,3-Dinitrobenzol (1,3-DNB) ist ein starker Methämoglobinbildner. Sowohl nach kurz- als auch längerfristiger Exposition, hier mit etwas niedrigeren Körperdosen, sind neben den hämatologischen Effekten auch Wirkungen an Nervensystem, Milz, Leber, und Testes beschrieben worden. Die Substanz ist in vitro überwiegend gentoxisch (Genmutationen in Bakterien, erhöhte Chromosomenaberrationsraten und DNA-Strangbrüche in der Säugerzellkultur) mit der Ausnahme im UDS-Test. In vivo war 1,3-Dinitrobenzol negativ im Dominant-Letal-Test an der Ratte.

Kanzerogenitätsstudien liegen nicht vor. 2-Amino-4-nitrophenol, ein Metabolit, der im Kaninchen nachgewiesen worden ist, zeigte in einer Studie bei den männlichen Ratten eine erhöhte Inzidenz von Adenomen der Nebennierenrinde und Hyperplasien der Nierentubuli. In weiblichen Tieren und Mäusen waren krebserzeugenden Wirkungen nicht zu beobachten. 1,3-DNB kann sensibilisierend wirken.

Im Vordergrund der Wirkung am Menschen standen blutschädigende und neurotoxische Effekte sowohl nach kurzfristiger Exposition als auch längerfristiger Exposition, im letzteren Fall z. T. verbunden mit Leberschädigungen und Sehstörungen.

Schneider et al. (1999) leiten einen TRD-Wert der langfristigen (oralen) Aufnahme auf der Basis der subchronischen Studie von Cody et al. (1981) in Höhe von (gerundet) $1 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{d}$ ab. Kritische Effekte waren Milzvergrößerung, Hämosiderose der Milz und Testestoxizität mit einem LOAEL von $1,1 \text{ mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$ und einem NOAEL von $0,4 \text{ mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$. In dem Gesamt- Extrapolationsfaktor ($\text{EF}_{\text{ges.}}$) in Höhe von 500 ist in diesem Fall ein reduzierter SF_5 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition angesetzt worden, da die Langzeitdaten zu strukturverwandten Substanzen keine Wirkungsverstärkung der hämatologischen und Testestoxizität nach chronischer Exposition im Vergleich zur subchronischen Exposition erkennen lassen. Als weitere EF wurde jeweils 10 für die Inter- und Intraspeziesvariabilität eingerechnet. Unter Annahme einer Resorption von 100 % entspricht die zugeführte Körperdosis der resorbierten. Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als der zugeführten Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von $1 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{d}$ ein Wert von (rechnerisch) $3,5 \mu\text{g}/\text{l}$.

Geeignete quantitative Risikoschätzungen liegen zum 1,3-DNT selbst nicht vor. Um seine Gentoxizität in-vitro und die Hinweise auf mögliche kanzerogene Wirkungen des Metaboliten 2-Amino-4-nitrophenol zu berücksichtigen, wird die Anwendung eines Sicherheitsfaktors (SF) von 10 vorgeschlagen, die dann zu einem humantoxikologisch begründeten Wert für 1,3-Dinitrobenzol von rechnerisch $0,35 \mu\text{g}/\text{l}$, gerundet $0,3 \mu\text{g}/\text{l}$ führt. Die Geruchsschwelle in Wasser wird mit $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ angegeben (Brauer, 2002).

Ökotoxikologische Bewertung

Die Recherche von Daten zur aquatischen Ökotoxizität ab 1991 ergab eine Quelle über die Untersuchung der Wachstumshemmung bei Algen mit einer EC_{10} von $0,1 \text{ mg}/\text{l}$ (Brack, 1994). Mit Daten vor 1991 kann dazu ein kompletter chronischer Datensatz vervollständigt werden. Van der Schalie (1983) ermittelte für die Regenbogenforelle NOEC-Werte für die Entwicklung im „Early Life Stage“-Test (69 Tage) von $0,5$ bis $0,97 \text{ mg}/\text{l}$ sowie für die Mortalität (30 Tage) $0,16$ bis $0,42 \text{ mg}/\text{l}$. Für die NOEC im chronischen Reproduktionstest (21 Tage) für Daphnien wiederum wird ein Wert von $2,6 \text{ mg}/\text{l}$ angegeben (Witco, 1986). Dieses Ergebnis wird gut gestützt durch eine LOEC von $3,2 \text{ mg}/\text{l}$ aus einem weiteren Reproduktionstest (IUCRID, 2000).

Das niedrigste der vorstehenden chronischen bzw. als chronisch zu wertenden Testergebnisse ist die EC_{10} der Vermehrungshemmung bei Algen von $0,1 \text{ mg}/\text{l}$. Unter Einbeziehung des Ausgleichsfaktors von 10 nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) ergibt sich damit eine PNEC von $0,01 \text{ mg}/\text{l}$ für 1,3-Dinitrobenzol (Wenzel, 2003).

Literatur

Brack, W.; Rottler, H. (1994): Toxicity Testing of Highly Volatile Chemicals with Green Algae – A New Assay. Environ. Sci. Pollut. Res. 1 (4), 223-228

Brauer, L. (2002): 1,3-Dinitrobenzol. Gefahrstoffsensibilisierung, 46. Erg.Lfg. 2/02

Cody, T.E.; Witherup, S.; Hastings, L.; Stemmer, K.; Christian, R.T. (1981): 1,3-Dinitrobenzene: Toxic effects in vivo and in vitro. J. Toxicol. Environ. Health. 7(5): 829-847

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

IUCLID (2000): IUCLID-Dataset, 1,3-Dinitrobenzene. European Commission, European Chemicals Bureau (ECB)

Schneider, K.; Oltmanns, J; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

van der Schalie, W.H. (1983): The Acute and Chronic Toxicity of 3,5-Dinitroaniline, 1,3-Dinitrobenzene, and 1,3,5-Trinitrobenzene to Freshwater Aquatic Organisms. Tech. Rep. 8305, U.S. Army Med. Bioeng. Res. & Dev. Lab., Frederick, MD

Wenzel, A. (2003) Aquatische Ökotoxizitätsdaten zu Sprengstoffen und Sprengstoff-Metaboliten - Aktualisierung der Daten zur aquatischen Ökotoxizität für 21 sprengstoffrelevante Substanzen, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

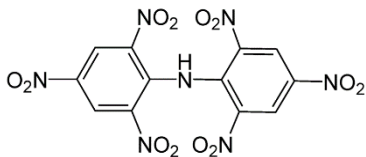
Witco (1986): 48-Hour Static toxicity Test: Freshwater Invertebrate. Report number: BW-86-3-1956. Unpublished study of Springborn Bionomics Inc. Wareham, Massachusetts, USA (zitiert im GSBL)

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN 38407-17:1999-02	Flüssig- oder Festphasenextraktion, GC-PND od. GC-ECD od. GC-MS	0,05 µg/l	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)

Substanzname	Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)
CAS-Nr.	131-73-7
Synonyme	Bis(2,4,6,-trinitrophenyl)amin; 2,4,6-Trinitro-N-(2,4,6-trinitrophenyl)anilin
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	2
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Hexanitrodiphenylamin (Hexyl) ist bisher toxikologisch nur unzureichend charakterisiert. Es liegen wenige und widersprüchliche Angaben zur akuten oralen Toxizität vor (niedrigste Letaldosis: 250 mg/kg · d (Martinez, 1994), > 500 mg/kg · d (NIOSH, 1998), Einstufung nach GefStoffV mit R28, d.h., < 25 mg/kg · d. Weitere Informationen zu nichtkanzerogenen Wirkungen liegen nicht vor.

Hexyl ist gentoxisch im Salmonella-Mikrosomen-Assay mit und ohne metabolische Aktivierung, nicht jedoch im Stamm TA 100 NR. Die Reduktion der Nitrogruppen scheint damit wesentlich für das gentoxische Potential zu sein. In der Mausembryozellkultur war Hexyl cytotoxisch ab 100 µg/m und wirkte nicht als Spindelgift.

Zur Kanzerogenität liegt eine ältere Langzeit-Fütterungsstudie an Wistar-Ratten vor (van Esch et al., 1957), die mit nur einer Dosis durchgeführt worden ist. Bei den männlichen Tieren zeigten sich keine erhöhten Tumorzinzidenzen, alle weiblichen Tiere (10) wiesen Tumoren der Mamma auf. Die Tumorzinzidenz der Kontrollgruppe war mit 8 von 19 Tieren hoch; in historischen Kontrollen war die Inzidenz geringer (18 von 83 Tieren). Die Autoren weisen auf eine (von ihnen später nicht publizierte) Langzeitstudie an Mäusen hin, die nach 21 Monaten keine kanzerogenen Effekte ergab.

Sensibilisierung durch Hexyl ist möglich.

Die Substanz führt beim Menschen nach längerfristigem Hautkontakt zu orangenen Verfärbungen, Ausschlägen mit Bläschenbildung und Bildung längeranhaltender Ekzeme. Da auch chronische Kopfschmerzen, Schwächezustände und psychische Störungen auftreten, ist eine neurotoxische Wirkung zu vermuten.

Auf Basis der Kanzerogenitätsstudie von van Esch et al. (1957) wurde von Schneider et al. (1999) und Umweltbundesamt (UBA, 2002) die Dosis 25 mg/kg · d als LOAEL gewertet. Ein TRD-Wert wurde formal nicht abgeleitet. Als orientierende Größe wird, ausgehend von dem LOAEL 25 mg/kg · d und mit einer angenommenen Resorption von 100 %, eine Körperdosis von 25 µg/kg · d vorgeschlagen (Gesamt Extrapolationsfaktor ($EF_{ges.}$) 1.000 mit jeweils 10 zur Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL, zur Übertragung vom Tier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2l Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als der zugeführten Dosis mit 10 %) resultiert mit der orientierenden Körperdosis von 25 µg/kg · d ein Wert für Hexyl von (rechnerisch) 87,5 µg/l für nicht-kanzerogene Effekte.

Als maßgebliche Körperdosis zur Berechnung des humantoxikologisch begründeten Wertes wird der $CEL_{min}/100.000$ -Wert verwendet (Konietzka, 1999). Die niedrigste Dosis CEL_{min} , bei der kanzerogene Wirkungen beobachtet wurden, beträgt 25 mg/kg · d. Daraus kann mit der Körperdosis $CEL_{min}/100.000$ von 0,25 µg/kg · d ein Wert von 8,75 µg/l abgeleitet werden. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber (möglichen) genotoxischen Kanzerogenen mit einem weiteren Sicherheitsfaktor (SF) 5,86 führt zu einem Geringfügigkeitsschwellenwert für Hexyl von rechnerisch 1,49 µg/l und gerundet 2 µg/l. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für Hexyl nicht vor (Brauer, 2000).

Ökotoxikologische Bewertung

Daten zur akuten Toxizität liegen zwar vor, aber nicht vollständig für die drei Trophiestufen. Die LC_{50} für den Fisch (*Lepomis macrochirus*) mit 23,1 mg/l (ETOX, 2012) und die EC_{50} für Wirbellose (*Daphnia magna*) mit 25,5 mg/l (ETOX, 2012) sind von vergleichbarer Größenordnung, während Werte für Produzenten fehlen.

Nach dem „Technical Guidance Document EQS“ (EU, 2011) ist die Datenbasis nicht ausreichend, um eine PNEC abzuleiten.

Literatur

Brauer, L. (2000) Bis(2,4,6-trinitrophenyl)amin. Gefahrstoffsensibilisierung, 40. Erg.Lfg. 12/00

ETOX – Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele (2012), Umweltbundesamt

EU (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27: Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical Report – 2011 – 055; <https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Konietzka, R., 1999: Handlungsorientierte Vorgehensweise zur Berücksichtigung kanzerogener Wirkungen bei Substanzen mit für die weitergehende Risikobetrachtung nicht geeigneter Risikoquantifizierung, in: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihrer Bewertung (Grundwerk 1999), Kennziffer B 010, Anhang 3; Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, Berlin

Martinez, D (1994) Chemie, Toxikologie, Ökotoxikologie und Beseitigung von Explosivstoffen. In: Rippen, G.: Handbuch Umweltchemikalien, 24. Erg.-Lfg. 5/94, Kap. II-2.6-4, ecomed, Landsberg

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (1998) RTECS, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, CD-ROM, Silver Platter, USA

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

van Esch, G.J.; Vink, H.H.; van Genderen, H. (1957) Influence of hexanitrodiphenylamine on the incidence of neoplasms in the mammary tissue of rats. Nature 4584, 509-510

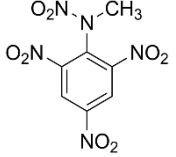
UBA (2002), (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K.) Hexanitrodiphenylamin (Hexyl). Textzahl H 498; PBA, 1. Erg.-Lfg. VII/02. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Erich Schmidt, Berlin, Grundwerk 1999

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 - 0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Tetryl

Substanzname	Tetryl
CAS-Nr.	479-45-8
Synonyme	N-Methyl-N-2,4,6-tetranitroanilin
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	5
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	5
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Tetryl verursachte in Tierstudien an der Ratte und Kaninchen nach längerfristiger oraler Exposition hepato- und nephrotoxische Effekte und führt zu hämatologischen Veränderungen der Milz.

Die Substanz ist stark gentoxisch in Bakterien (TA98, TA100), die mutagene Potenz ist hier etwa dreifach stärker als die des TNT. In eukaryontischen Mikroorganismen (Hefen und anderen Pilzen) führt Tetryl zu Rekombinationen, mitotischen Gen-Konversionen und Basenpaar-Substitution. In einer in vivo-Studie an der Ratte wurden DNA-Addukte in Leber, Niere und Milz beobachtet.

In einem Kurzzeit-Kanzerogenitätstest an Sprague Dawley-Ratten konnten keine eindeutigen kanzerogene Effekte festgestellt werden (Gesamtdosis 400 mg über 30 Tage per Schlundsonde, 90 Tage Beobachtung). Beobachtet wurden in einem von 19 Tieren eine Hyperplasie der Mamma und in einem Tier ein Magenadenom, in der Kontrollgruppe an 5 von 132 Tieren waren es mehrfache Veränderungen der Mamma (Hyperplasie (1), Fibroadenom (1) und Karzinome (3)).

Tetryl ist stark haut- und schleimhautreizend und wirkt stark sensibilisierend.

Aus der Beobachtung von Arbeitern in Munitionsfabriken wurden nach Exposition gegenüber Tetryl verschiedene Organmanifestationen (Haut, Respirationstrakt, Gastrointestinaltrakt, Nervensystem, Blut und Herz-Kreislaufsystem) mitgeteilt.

Auf Basis der subchronischen oralen Studie von Reddy et al. (1994) an F344-Ratten werten Schneider et al. (1999) die Dosis von 62 mg/kg-d als LOAEL für die kritischen Effekte verringerte Körpergewichte, erhöhte Organgewichte, hämatologische Effekte und histologische Nierenveränderungen und die Dosis von 14 mg/kg-d als NOAEL. Mit dem Gesamt-Extrapolationsfaktor ($EF_{ges.}$) von 1.000 mit jeweils 10 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Expositionsdauer, zur Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen, und 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen resultiert unter Annahme einer Resorption von 100 % ein TRD-Wert für Tetryl von 15 µg/kg-d.

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter als Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der zugeführten Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 15 µg/kg-d ein Wert von rechnerisch 52,5 µg/l. Um die starke Gentoxizität in-vitro und mögliche kanzerogene Wirkungen zu berücksichtigen, wird die Anwendung eines weiteren Sicherheitsfaktors (SF) von 10 vorgeschlagen, die dann zu einem humantoxikologisch begründeten Wert für Tetryl von rechnerisch 5,25 µg/l gerundet 5 µg/l führt. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für Tetryl nicht vor (Brauer, 2000).

Ökotoxikologische Bewertung

Drzyzga et al. (1995) untersuchten die Wirkung von Tetryl auf die Leuchtfähigkeit von *Vibrio fischeri*, deren EC_{50} zwischen 0,23 und 0,45 mg/l lag. Daten über die Wirkung auf andere aquatische Organismen finden sich derzeit in der verfügbaren Literatur (Nipper, 2001) nur für marine bzw. ästuare Organismen. Für diese ist Tetryl mit EC_{50} -Werten im Bereich von 0,07 bis 11,1 µmol/l, entsprechend 0,02 bis 3,2 mg/l als überwiegend sehr toxisch einzustufen. Für die Ableitung einer PNEC für Süßwasserorganismen sind diese Wirkwerte allerdings nicht aussagekräftig genug.

Literatur

Brauer, L. (2000): N-Methyl-N,2,4,6-tetranitroanilin. Gefahrstoffsensorik, 36. Erg.Lfg. 2/00

Drzyzga, O.; Gorontzy, T.; Schmidt, A.; Blotevogel, K.H. (1995). Toxicity of explosives and related compounds to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 28, 229–235

Nipper, M. et al. (2001): Development of marine toxicity data for ordnance compounds. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 41, 308–318

Reddy, T.V. (1994): Subchronic toxicity studies on 1,3,5-trinitrobenzene, 1,3-dinitrobenzene, and tetryl in rats. Subchronic toxicity evaluation of N-Methyl-N-2,4,6-tetranitroaniline in Fischer F344 rats. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, OH

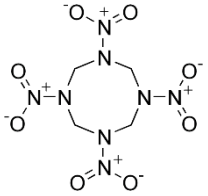
Schneider, K.; Oltmanns, J; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsallastenrelevante Schadstoffe. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC- UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Octogen

Substanzname	Octogen
CAS-Nr.	2691-41-0
Synonyme	Cyclotetramethylen tetranitramin; Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocin
Strukturformel	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	175
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/l)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/l) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	175
Ökotoxikologische Kriterien (µg/l): Umweltqualitätsnorm PNEC _{aquat.} Sonstige	

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

In subchronischen Studien an der Ratte zeigten sich nach oraler Applikation bei den männlichen Tieren histologische Leberveränderungen, bei den weiblichen Tieren Wirkungen auf die Niere als früheste Manifestationen kritischer Effekte. In einer Studie an B6C3F1-Mäusen über 13 Wochen war im Bereich hoher Dosen die Mortalität signifikant erhöht. Klare pathologische und dosisabhängige Organveränderungen waren, bei allerdings eingeschränktem Untersuchungsumfang, nicht festzustellen. Eine mangelhaft dokumentierte russische Studie berichtet nach Schlundsondenapplikation deutlich niedrigerer Dosen neurotoxische Effekte.

Untersuchungen zur Gentoxizität an Bakterien und Hefen mit und ohne metabolische Aktivierung erbrachten mit einer Ausnahme in TA100 ohne S9 keine positiven Ergebnisse. In der V79-Zelllinie wurden keine Chromosomenaberrationen beobachtet. In-vivo-Studien zur Gentoxizität liegen nicht vor, ebenso nicht Studien zu Kanzerogenität. Octogen wirkt leicht haut- und augenreizend, an Tieren wurde keine Sensibilisierung beobachtet. Humanerfahrungen beziehen sich auf die inhalative Exposition am Arbeitsplatz und berichten Verhaltensveränderungen. Berufliche Exposition (ohne Angaben zur Konzentration) führte weder zu hämatologischen Veränderungen noch zu Effekten auf Leber, Niere und das Immunsystem.

Ein TRD-Wert wird auf der Basis einer subchronischen Studie (Everett et al., 1985; Wilson, 1985) durch Schneider et al. (1999) und das Umweltbundesamt (UBA, 2003) abgeleitet. Aus der Studie ergibt sich bei den männlichen Ratten ein LOAEL von 150 mg/kg-d und ein NOAEL von 50 mg/kg-d für histologische Leberveränderungen (Hypertrophie zentrolobulärer Zellen mit Kern- und Cytoplasmaverfärbungen). Unter Berücksichtigung einer Resorptionsquote von 20 % entsprechen der LOAEL und NOAEL einer resorbierten Dosis von 30 mg/kg-d und 10 mg/kg-d. Der LOAEL von 150 mg/kg-d (zugeführte Dosis) berücksichtigt auch akute neurotoxische Veränderungen an B6C3F-Mäusen aus einer akuten Studie mit dem LOAEL 100 mg/kg-d angemessen, da keine Wirkungsprogredienz anzunehmen ist. Mit einem Gesamt-Extrapolationsfaktor (EF_{ges}) von 1.000 mit jeweils 10 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition, 10 zur Übertragung vom Versuchstier auf den Menschen und 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen resultiert für Octogen ein TRD-Wert der oralen Aufnahme von 10 µg/kg-d (zugeführte Dosis: 50 µg/kg-d).

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 Liter Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes als zugeführter Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 10 µg/kg-d bzw. 50 µg/kg-d (zugeführte Dosis) ein humantoxikologisch begründeter Wert für Octogen von rechnerisch 175 µg/l. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für Octogen nicht vor.

Ökotoxikologische Bewertung

Octogen besitzt eine nur geringe Wasserlöslichkeit von 22,3 µmol/l (bei 20°C), entsprechend 6,6 mg/l (Bausum, 1989). Seine Toxizität auf aquatische Organismen ist offensichtlich vergleichsweise gering. Die in einer bereits älteren Studie dokumentierten 48-h- und 96-h- LC_{50} bzw. - EC_{50} für mehrere Süßwasserfische, Kleinkrebse und verschiedene Algen liegen oberhalb der Löslichkeit bzw. oberhalb der sog. „Loading“-Konzentration von 32 mg/l (Bentley, 1977). Diese Ergebnisse konnten in einer neueren Untersuchung aus dem Jahr 2007 weitgehend bestätigt werden (Neuwöhner, 2007). Für die Ableitung einer aquatischen PNEC sind diese Wirkwerte allerdings nicht aussagekräftig genug.

Literatur

Bausum, H.T. (1989): Recommended Water Quality Criteria for Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). US Army Biomedical Research and Development Laboratory, Frederick, MD, USA

Bentley, R.E. et al. (1977): Acute Toxicity of 1,3,5,7-tetranitro-octahydro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) to Aquatic Organisms, Final Report, EG & G Bionomics, Wareham, MA, USA

Everett, D.J.; Maddock, S.M. (1985): HMX: 13 Week toxicity studie in mice by dietary administration. U.S. Army Medical Research and Development Command, Ft. Detrick, Frederick, MD

Neuwöhner, J. et al. (2007): Toxicological Characterization of 2,4,6-Trinitrotoluene, its Transformation Products and Two Nitramine Explosives. Environ. Toxicol. Chem. 26(6), 1090-1099

Schneider, K.; Oltmanns, J.; Hassauer, M.; Schuhmacher, U. (1999): Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG) Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltslastenrelevante Schadstoffe. Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

UBA (2003), (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K.) Oktogen. Textzahl H 748; PBA, 2. Erg.-Lfg. IV/03. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Erich Schmidt, Berlin, Grundwerk 1999

Wilson, A.B. (1985) Determination of the acute and subchronic mammalian toxicity of HMX. U.S. Army Medical Research and Development Command, Ft. Detrick, Frederick, MD

Analysenverfahren

Norm	Methode	untere Anwendungsgrenze ¹⁾	Normbezeichnung
DIN EN ISO 22478:2006-02	Festphasenextr., HPLC-UV-DAD	0,1 -0,5 µg/l	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

1) Die unteren Grenzen des Anwendungsbereichs sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig.

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis	Seite
1,2-Dibromethan	91
1,2-Dichlorethan	94
1,3,5-Trinitrobenzol	245
1,3-Dinitrobenzol	248
2,4,6-Trinitrophenol	239
2,4,6-Trinitrotoluol	230
2,4-Dinitrotoluol	222
2,6-Dinitrotoluol	226
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	216
2-Nitrotoluol	207
3-Nitrotoluol	210
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	219
4-Nitrotoluol	213
Anthracen	62
Antimon	5
Arsen	7
Azinphos-methyl	153
Barium	9
Benzo[a]pyren	65
Benzo[b]fluoranthren	70
Benzo[k]fluoranthren	73
Benzol	108
Blei	13
Bor	15
Cadmium	18
Chlorbenzole, gesamt	132
Chlordan	155
Chlorethen (Vinylchlorid)	89
Chlorid	49
Chlorphenole, gesamt	127
Chrom	21
Cyanid	51

	Seite
Cyclodien-Pestizide, gesamt	150
Dibenz[a,h]anthracen	68
Dibutylzinn-Kation	195
Dichlorvos	157
Disulfoton	159
Diuron	161
Endosulfan	163
Epichlorhydrin	141
Etheroxygenate (insb. MTBE, ETBE und TAME)	110
Etrimfos	165
Fenitrothion	167
Fenthion	169
Fluoranthren	79
Fluorid	53
Heptachlor	171
Heptachlorepoxyd	173
Hexachlorbenzol	129
Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)	251
Hexazinon	175
Hexogen	235
Kobalt	23
Kohlenwasserstoffe	104
Kupfer	26
LHKW, gesamt	86
Malathion	177
Mevinphos	179
Molybdän	28
Naphthalin und Methylnaphthaline, gesamt	82
Nickel	32
Nitrobenzol	242
Nitropenta	204
Nonylphenol	124
Octogen	257

	Seite
PAK, gesamt	59
Parathion-ethyl	181
Parathion-methyl	183
Pentachlorbenzol	138
Pentachlorphenol	185
Phenol	118
Phoxim	187
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	100
PSMBP, Einzelstoff	146
PSMBP, gesamt	143
Quecksilber	34
Selen	37
Sulfat	56
Summe Benzo[g,h,i]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren	76
Summe Benzol und alkylierte Benzole	106
Tetryl	254
Thallium	39
Triazophos	189
Tributylzinn-Kation	199
Trichlorbenzole, gesamt	135
Trichlorfon	191
Trichlormethan	97
Trifluralin	193
Triphenylzinn-Kation	202
Vanadium	43
Zink	47