

Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

**Ableitung von
Geringfügigkeitsschwellenwerten
für das Grundwasser**

Anhang 3

Datenblätter Geringfügigkeitsschwellenwerte

30.09.2004

Inhaltsverzeichnis

Anorganische Parameter

Antimon	4
Arsen	5
Barium	6
Blei	9
Bor	10
Cadmium	15
Chrom	17
Kobalt	18
Kupfer	20
Molybdän	21
Nickel	24
Quecksilber	25
Selen	26
Thallium	27
Vanadium	31
Zink	33
Chlorid	34
Cyanid	35
Fluorid	36
Sulfat	39

Organische Parameter

PAK, gesamt	40
Anthracen	43
Benzo[a]pyren	45
Dibenz(a,h)anthracen	46
Benzo[b]fluoranthren	48
Benzo[k]fluoranthren	49
Benzo[g,h,i]perylene	50
Fluoranthren	51
Indeno[1,2,3-cd]pyren	52
Naphthalin und Methylnaphthaline	53
LHKW (Summe)	55
1,2 - Dichlorethan	58
Chlorethen (Vinylchlorid)	59
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	60
Kohlenwasserstoffe	64
Einkernige Aromaten (BTEX)	66
Benzol	68
MTBE	69
Phenol	73
Nonylphenol	79
Chlorphenole, gesamt	81
Hexachlorbenzol	83
Chlorbenzole (gesamt)	84
Epichlorhydrin	87

Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte

PSMBP, gesamt	88
PSMBP, Einzelstoff.....	89
Aldrin	91
Azinphos-methyl	92
Chlordan	93
Dichlorvos.....	94
Dieldrin	95
Disulfoton.....	96
Diuron	97
Endosulfan.....	98
Etrimfos	99
Fenitrothion.....	100
Fenthion.....	101
Heptachlor	102
Heptachlorepoxyd.....	103
Hexazinon.....	104
Malathion	105
Mevinphos	106
Parathion-ethyl.....	107
Parathion-methyl.....	108
Pentachlorphenol.....	109
Phoxim.....	110
Triazophos.....	111
Trichlorfon.....	112
Trifluralin.....	113
Dibutylzinn	114
Tributylzinn	116
Triphenylzinn	121

Sprengrstofftypische Verbindungen

Nitropenta	123
2-Nitrotoluol	126
3-Nitrotoluol	131
4-Nitrotoluol	135
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	139
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	143
2,4-Dinitrotoluol.....	147
2,6-Dinitrotoluol.....	152
2,4,6-Trinitrotoluol.....	157
Hexogen	162
2,4,6-Trinitrophenol.....	167
Nitrobenzol	169
1,3,5-Trinitrobenzol.....	174
1,3-Dinitrobenzol.....	176
Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)	180
Tetryl	183
Octogen	186

Antimon

Substanzname	Antimon
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
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	6,2 (Crommentuijn et al., 1997)
Basiswert (µg/L)	0,4 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

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

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche, EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

Arsen

Substanzname	Arsen
CAS-Nr.	7440-38-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	10
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.) LAWA ZV MPA Sonstige	24 (Crommentuijn et al., 1997)
Basiswert (µg/L)	2,6 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

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

Literatur

Crommentuijn, T., M.D. Polder, E.J. van de Plassche, (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

Barium

Substanzname	Barium
CAS-Nr.	7440-39-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	340
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 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	150 (Crommentujin et al., 1997)
Basiswert (µg/L)	186 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Barium ist in der TrinkwV (2001) nicht mehr geregelt. Humantoxikologische Kriterien führen zu einer Geringfügigkeitsschwelle von 1000 µg Ba/L. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der MPA_Wert in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“.

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 Blutdruck-erhöhung 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/L für Barium 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 Herzkreislauferkrankungen und Nierenerkrankungen gegenüber einer Kontrollgruppe, die Trinkwasser mit einer mittleren Barium-Konzentration von 0,1 mg/L erhielt, hervorgerufen. Eine detaillierte Untersuchung wurde zudem an Subpopulationen, 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 Subpopulationen 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 einer humantoxikologisch begründeten GFS sind die epidemiologische Studie von Brenniman et al. (1981) bzw. Brenniman and Levy (1984) sowie die Untersuchungen von Wones et al. (1990). Nach Brenniman et al. (1981) bzw. Brenniman and Levy (1984) läßt sich ausgehend von dem NOAEL 7,3 mg Ba/L eine Körperdosis von (gerundet) 0,21 mg/(kg·d) berechnen [$\text{NOAEL} = 7,3 \text{ mg/L} \times 2 \text{ L Trinkwasser/d} \times 1/70 \text{ kg} = 0,209 \text{ mg/(kg·d)}$]. Aus der Trinkwasser-Studie 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. WHO (1990) nennt im EHC-Bericht zu Barium einen Bereich von 0,3 - 1,77 mg/d bzw. 0,004 - 0,025 mg/(kg·d) für die Aufnahme mit der Nahrung. Es resultiert ein NOAEL von 0,223 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 0,223 mg/(kg·d) ein TDI in Höhe von 0,074 mg/(kg·d). Mit den Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung der tolerablen Körperdosis mit 50 % resultiert mit dem TDI von 0,07 mg/(kg·d) eine humantoxikologisch begründete GSF für Barium von (rechnerisch) 1,30 mg/L bzw. gerundet 1,0 mg/L.

In der alten TrinkwV von 1990 war ein Grenzwert von 1000 µg/L angegeben.

Ökotoxikologische Bewertung

Legt man Bewertungsdaten aus den Niederlanden zugrunde und berücksichtigt man dabei den deutschen Basiswert, so ist aus ökotoxikologischer Sicht für Barium ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 340 µg/L abzuleiten (Crommentuijn et al., 1997).

Literatur

Brenniman, GR; Kojola, WH; Levy, PS, Carnow BW, 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, GR; Levy, PS. (1984) Epidemiological study of barium in Illinois drinking water supplies. In: Advances in modern toxicology, Calabrese, EJ, ed. Princeton, NJ: Princeton, Scientific Publications, pp. 231-249

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche, EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. Report No 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

IRIS (2003) <http://www.epa.gov/iris/subst/0010.htm>

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., pp. 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

Wones RG, Stadler BL, Frohman LA. (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; 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

Blei

Substanzname	Blei
CAS-Nr.	7439-92-1
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	7
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.) LAWA ZV MPA Sonstige	3,4 (LAWA 1998a) 11 (Crommentuijn et al., 1997) zu überprüfender prioritärer Stoff nach EU Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)
Basiswert (µg/L)	3,9 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die LAWA-Zielvorgabe in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“. Die Übergangsregelung des § 6 Abs. 2 TrinkwV besitzt einen verteilungstechnischen Hintergrund und ist deshalb auf das Grundwasser nicht zu übertragen.

Literatur

Crommentuijn, T., M.D. Polder, E.J. van de Plassche, (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. Report No 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (1998a): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Bor

Substanzname	Bor
CAS-Nr.	11113-50-1
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	740 (siehe Erläuterung)
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	500 (WHO, 1998); 1000 (Dieter, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	650 (van de Plassche, E, 1999) 300 (Schutzgut Kulturpflanzen / Phytotox.) 1000 (Schutzgut aquat. Lebensgemeinschaften/ Ökotox.)
Basiswert (µg/L)	88 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der MPA-Wert in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“.

Humantoxikologische Bewertung

In der TrinkwV (2001) ist für Bor ein Grenzwert von 1 mg/L ausgewiesen, der aus der Trinkwasser-Richtlinie 98/83/EG (EG, 1998) 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). Der NOAEL in dieser Studie war 9,6 mg/(kg·d) für den Endpunkt erniedrigte fötale Körpergewichte in der nächst höheren Dosisgruppe. Der TDI in Höhe von 0,16 mg/(kg·d) beinhaltet einen Gesamt-SF von 60 mit einem SF für die Interspeziesvariation von 10 und einem SF 5,7 (gerundet 6) für die Intraspeziesvariation. Der SF 5,7 zur Intraspeziesvariation setzt sich seinerseits zusammen aus einem SF 1,8 für den toxikokinetischen Anteil (Defaultwert: 3,2) und einem Default-SF 3,2 für den toxikodynamischen Anteil.

Eine ebenfalls neuere toxikologische Bewertung des Umweltbundesamtes führt zu einem gesundheitlichen Leitwert von 1,0 mg Bor/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 eine Wirkungsschwelle (NOAEL) von Bor im Bereich von mindestens 10 mg/(kg·d). Aus der Wirkungsschwelle im Tierversuch in Höhe von 10 mg/(kg·d) (Allen et al., 1996) läßt sich unter Anwendung eines Gesamt-SF von 30 zur Übertragung dieser Datenbasis auf den Menschen

eine lebenslang duldbare Tagesdosis (TDI) von 0,3 mg/(kg·d) extrapolieren. Der Gesamtfaktor von 30 ergibt sich als Produkt aus dem Teilkfaktor 10 für die innerartliche biologische Variabilität der Empfindlichkeit des toxischen Endpunktes und dem Teilkfaktor 3 für die geringe zwischenartliche Variabilität des Metabolismus von Borsäure. Nach Dieter (2003) kann dieser zweite Teilkfaktor 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. Der Grenzwert der TrinkwV 2001 für Bor bzw. nach Trinkwasser-Richtlinie 98/83/EG in gleicher Höhe erfährt mit der Ableitung entsprechend Dieter (2003) damit eine plausible Begründung.

Ökotoxikologische Bewertung

Aquatische Toxizität

Standard-Tests der chronischen Exposition mit Grünalgen ergaben NOEC-Werte zwischen 10 und 24 mg Bor/L, Blau-Grünalgen scheinen mit einer 8 Tage EC₃ von 20 mg Bor/L (IPCS, 1998) zu sein. Aus der Gesamtheit der Untersuchungen an Algen mit dem Endpunkt Wachstumsinhibierung in chronischen Studien und Feldstudien (Webber et al., 1977; Guhl, 1992, Kopf and Wilk, 1995) ist ein NOEC-Wert für Borat in Höhe von 10 mg/L anzunehmen.

In einem Laboratoriums-Mikrokosmostest mit Prokaryonten und Mikroeukaryonten von sechs Trophiestufen wurden eine NOEC von 2,5 mg Bor/L bzw. eine LOEC von 5,0 mg Bor/L ermittelt (Guhl 1987, 1991, 1992). Diese Werte sind mit Ergebnissen aus Freilandstudien (outdoor ponds) gut vergleichbar, in denen 0,7 mg Bor/L eine aus 29 Spezies bestehende Biozönose nicht beeinflussten, d.h. der Schwellenwert ist als > 0,7 mg Bor/L anzunehmen.

Auf Basis der akuten Toxizität sind Invertebraten im Vergleich zu Mikroorganismen weniger empfindlich. Für mehrere Spezies liegen die 24 h bis 48 h EC₅₀-Werte im Bereich von 95 bis 1376 mg Bor/L, davon die meisten im Bereich von 100-200 mg Bor/L. Die Daten aus Tests mit Invertebraten zeigen, dass die chronische Toxizität von Borat oberhalb von 6 mg Bor/L (NOEC) beginnt. Die Studien zur chronischen Toxizität bei *Daphnia magna* ergaben NOECs zwischen 6 und 10 mg Bor/L (EHC, 1998). Einige Bakterien scheinen dagegen mit einer EC₀ von 3,4 mg Bor/L in chronischen Studien relativ empfindlicher zu sein (Guhl, 1992).

Akute Toxizitäten für verschieden Fisch-Spezies liegen im Bereich von etwa 10 bis 300 mg Bor/L. Forellen (*Oncorhynchus mykiss*) und Zebrafische (*Brachydanio rerio*) reagieren am empfindlichsten mit Werten von etwa 10 mg Bor/L (IPCS, 1998). Für juvenile Stadien werden akute Toxizitäten von 14 bis 3.400 mg Bor/L berichtet (ECETOC, 1997).

Im *Early Life Stage Test* waren Forellen in synthetischem (*reconstituted*) Wasser die empfindlichste Spezies mit NOECs zwischen 0,009 bis 0,103 mg Bor/L (Birge and Black, 1981; Birge et al., 1984). Huber (1994) zeigte, dass in hartem synthetischem Wasser der Bor-Gehalt allein aufgrund der Bor-Verunreinigung in den Reagenzien 0,042 mg Bor/L betrug; es ist deshalb wahrscheinlich, dass in den früheren Untersuchungen die realen Bor-Konzentrationen die nominalen übersteigen.

Im *Early Life Stage Test* mit (realen) Oberflächenwasserproben von drei verschiedenen Lokationen sowie Bor-Konzentrationen von 0,023, 0,091 und 0,75 mg Bor/L traten adverse Effekte bei Regenbogenforellen bis hin zu 0,75 mg Bor/L nicht auf; LOEC-Werte im Bereich ab 1,1 bis 1,73 mg Bor/L wurden beobachtet (Black et al., 1993). In Quellwasser, das mit Bor-Konzentrationen zwischen 0,0017 und 17 mg/L dotiert wurde, wurden bei Forellen keine adversen Effekte beobachtet. Als ein „konservativer“ NOEC wurde aus diesen Untersuchungen ein Wert von 1 mg Bor/L für *Oncorhynchus mykiss* abgeleitet (ECETOC, 1997).

Die Exposition *embryonaler* Stadien von Forellen (*Oncorhynchus mykiss*) gegenüber 1 bis 5000 µmol Bor /L (0,0108 bis 54 mg Bor/L) verstärkte das Wachstum in Dosis-abhängiger Weise (Eckhert, 1997). Frühere Beobachtungen zu adversen Effekten und bei Bor-Gehalten, die weit unterhalb der Konzentrationen in natürlichen Gewässern lagen, sind höchstwahrscheinlich Artefakte, die auf der (experimentell gewählten) Ei-Dichte und einer mikrobiellen Kontamination der Eier beruhen. Die Befunde wurden in einer weiteren Studie im Bereich von 2,2 bis 90,6 µmol Bor/L bestätigt (Eckhert, 1998).

Auf der Grundlage aller Beobachtungen wurde für Bor ein NOEC-Wert für Oberflächenwasserbiozönosen (freshwater aquatic life) von 1mg/L vorgeschlagen (ECETOC, 1997). Eine ökotoxikologisch begründete Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser auf der Grundlage der *aquatischen Toxizität* wäre demnach mit 1 mg Bor/L anzunehmen.

Phytotoxizität

Bor ist essentiell für Grünalgen und höhere Pflanzen. In der pflanzlichen Trockenmasse sind gewöhnlich 30 - 75 mg B/kg enthalten. Bei Gehalten über ca. 100 mg/kg in der Pflanze und ca. 300 µg/L in der Bodenlösung ist mit phytotoxischen Wirkungen zu rechnen (Streit, 1992). *Pinus*-Arten sind für ihre Empfindlichkeit gegenüber hohen Bor-Konzentrationen bekannt. Von den landwirtschaftlichen Nutzpflanzen sind die Zweikeimblättrigen tolerant gegenüber Bor. Wegen der relativen Empfindlichkeit von Getreide soll aber kein Wasser mit mehr als 300 - 400 µg/L an Bor für die Beregnung von Kulturen verwendet werden (DVGW, 1985; Haberer, 1996; Kerndorff, 1991; Streit, 1992).

Nach Bergmann (1988) ist beim Bor die Spanne zwischen ausreichender Versorgung und Überschuß sehr gering, so dass leicht Überdosierungen bei zusätzlicher Bor-Gabe erfolgen können.

Aus Lübbe (1985) sind als Güteanforderung an Wasser zur landwirtschaftlichen Nutzung ein Richtwert von 500 µg/L und ein Höchstwert von 750 µg/L zu entnehmen.

Chapman et al. (1997) stellen das Dogma einer geringen Spanne zwischen ausreichender Versorgung und Überschuß beim Bor in Frage, haben aber nur wenige Pflanzenarten untersucht (Weizen, Linse, Lupine, Erbse) und nur den Ernteertrag gemessen. In Birne, Mandel, Pflaume und Pfirsich sollen Knospen, Hülsen und junge Stiele ein wesentlich besserer Indikator für die Toxizität des Bors sein als die Blätter (Nable et al, 1997).

Empfindliche Pflanzen (Citrus, Obstbäume, Nüsse, Weizen, Gerste u.a.) können bereits bei Gehalten in der Bodenlösung ab 0,3 mg Bor/L geschädigt werden (Nable & Paul, 1991; Schachtschabel et al., 1992). Nable et al. (1997) nennen Avocado, Apfel und Bohne als empfindliche Pflanzen, für die oberhalb von 0,3 mg/L mit Schäden zu rechnen ist.

Literatur

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

Aurand, K., U. Hässelbarth, H. Lange-Asschenfeldt & W. Steuer (1991) Die Trinkwasser-verordnung. Erich Schmidt Verlag, Berlin

Bergmann, W. (1988) Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen: Entstehung, visuelle und analytische Diagnose. Hrsg. von W. Bergmann unter Mitwirkung zahlreicher Bildautoren. 2. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart

Birge WJ, Black JA (1981): Completion Report prepared for the Procter Gamble Company, Cincinnati, USA

Birge WJ, Black JA, Westermann AG, Short TM, Taylor SB, Parekh MC (1984): Completion Report prepared for the Procter Gamble Company, Cincinnati, USA

Black JA, Barnum JB, Birge WJ (1993): Chemosphere 26, 1383-1413

Chapman, V.J., D.G. Edwards, F.P.C. Blamey, C.J. Asher (1997) Challenging the dogma of narrow supply range between deficiency and toxicity of boron. In: R.W. Bell and B. Rerkasem, eds., "Boron in Soils and Plants", 151-155, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands

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

DVGW (1985) Schriftenreihe Wasser des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V.; GWF Wasser, Abwasser 48

ECETOC (1997) Ecotoxicology of some inorganic borates. Special Report No. 11, 3/1997. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brüssel

Eckhert, C.D. (1997): Embryonic trout growth and boron exposure. FASEB J 11 (3): A406

Eckhert, C.D. (1998): Boron stimulates embryonic trout growth. J. Nutr. 128 (12): 2488-2493

EG (1998) EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (98/83 /EG) vom 03.11.1998, Abt. L 330/32 vom 05.12.1998. Brüssel

Guhl W. (1987): Contribution to the biological evaluation of environmental chemicals using laboratory ecological models: I. Conception of the surface water model and substance evaluation. Z. f. angew. Zool. 74, 385-410

Guhl W. (1991): Contribution to the biological assessment of environmental chemicals using laboratory ecomodels: Comparison of river models to real rivers. Z. f. angew. Zool. 78, 323-336

Guhl W. (1992): Ecological aspects of boron. Seifen, Oele, Fette, Wachse 118(18), 1159-1168

Haberer, K. (1996) Bor und die Trinkwasserversorgung in Deutschland. GWF Wasser, Abwasser 137, 364-371

Huber, L. (1994): Unveröffentlichte Ergebnisse des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft – Institut für Wasserforschung, München

IPCS (1998) Boron. Environmental Health Criteria No. 204. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva

Kerndorff, H. (1991) Vorkommen, Bedeutung und Bestimmung von Bor. In: Aurand et al., 1991, S. 374-381

Kopf, W, Wilk A. (1995): Unveröffentlichte Ergebnisse des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft – Institut für Wasserforschung, München

Lübbe, E. (1985) Nutzenbezogene Gewässerzustandsbeschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 73, 163-176

Nable R.O. & J.G. Paull (1991) Mechanism and genetics of tolerance to boron toxicity in plants. Current Topics Plant Biochem. Physiol. 10, 257-273

Nable R.O., G.S. Banuelos, J.G. Paull (1997) Boron toxicity. Plant and Soil 198, 181-198

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

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

Schachtschabel P., H.-P. Blume, G. Brümmer, K.-H. Hartge, U. Schwertmann (1992) Lehrbuch der Bodenkunde. 13. Auflage; Enke-Verlag, Stuttgart

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

van de Plassche, E., v.d. Hoop, M., Posthumus, R. and Crommentuijn, T. (1999) Risk limits for boron, silver, titanium, tellurium, uranium and organosilicon compounds in the framework of EU Directive 786/464/EEC. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 501 005, NL-Bilthoven

Webber, WG, Kemp DW, Rice SE (1977): Proc Ind Waste Conf 31, 743-752

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

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

Cadmium

Substanzname	Cadmium
CAS-Nr.	7440-43-9
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,5
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	5
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	0,19 (s. Tab. 2.2.1 im Textteil des Berichts) 0,072 (LAWA, 1998a) 0,34 (Crommentuijn et al., 1997) prioritärer gefährlicher Stoff nach EU Wasser- rahmenrichtlinie (EU, 2001)
Basiswert (µg/L)	0,3 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“.

Die nach europäischem Recht noch gültige Umweltqualitätsnorm für Oberflächengewässer von 1 µg/L ist in Überarbeitung. Im europäischen Abstimmungsprozess wird ein neues europäisches Qualitätsziel für Cadmium als prioritärer Stoff nach WRRL vorgeschlagen: 0,2 µg/L zuzüglich der regionalen Hintergrundkonzentration. Die Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der WRRL (siehe Textteil: LAWA 2003) wird entsprechend fortgeschrieben werden.

Die Geringfügigkeitsschwelle für Cadmium wird analog der neuen Umweltqualitätsnormen für Oberflächengewässer bestimmt.

Hintergrundkonzentration

Die 90 Perzentilwerte für Cadmium werden deutlich durch die Empfindlichkeit der Analysenverfahren bestimmt. Aus den Auswertungen der Länder wurde nach Kap. 3.2.3 eine Basiskonzentration von 0,3 µg/L errechnet.

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche, EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasser-

politik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (1998a) Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Chrom

Substanzname	Chrom
CAS-Nr.	7440-47-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	7
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.) LAWA ZV MPA Sonstige	4,7 (Cr III); 3,4 (Cr VI) (s. Tab.2.2-1 im Textteil des Berichts) 10 (LAWA, 1998a) 8,5
Basiswert (µg/L)	2,4 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes) Die Chromgehalte der Grundwasserüberwachung geben überwiegend Chrom (III) wieder.

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert für Chrom (III) in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“. Da die Ergebnisse der Grundwasserüberwachung überwiegend den Chrom(III)-Gehalt widerspiegeln, wird nur auf Chrom(III) Bezug genommen.

Literatur

LAWA (1998a) Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Kobalt

Substanzname	Kobalt
CAS-Nr.	7440-48-4
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) (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	10 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	2,6 (Crommentuijn et al., 1997)
Basiswert (µg/L)	5,7 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der MPA_Wert in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“.

Humantoxikologische Bewertung

In der Mehrzahl der berichteten Humanstudien waren nach *kurzfristig* oraler Exposition gegenüber Kobalt Schilddrüseneffekte (verringerte Iod-Aufnahme) der empfindlichste Endpunkt. In einigen Untersuchungen traten diese Effekte bei ähnlich hoher Dosierung jedoch auch nicht auf oder konnten nicht reproduziert werden (Hassauer und Schneider, 2001). Zu entwicklungstoxischen Effekten nach subakuter oraler Applikation wurden aus Tierstudien widersprüchliche Ergebnisse berichtet, eine abschließende Bewertung dieses Endpunktes ist auch wegen der mangelhaften Dokumentation der Studien nicht möglich. Schilddrüseneffekte wurden in den bewertungsrelevanten Tierstudien mit oraler Exposition zudem nicht untersucht. Deutliche Schilddrüseneffekte konnten in Tierstudien dagegen nach intraperitonealer subakuter Gabe im Niedrigdosisbereich festgestellt werden. Damit scheint ein empfindlicher Endpunkt beim Menschen in den Tierstudien mit subakuter oraler Exposition nicht berücksichtigt.

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 0,04-0,14 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.

Ein 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-SF 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 Sicherheitsfaktors vorsahen, eine wenig abgesicherte resorbierte Körperdosis für die langfristige orale Exposition im Bereich von 0,7-1,4 µg Co/(kg·d) vorgeschlagen (Hassauer und Schneider, 2001), das entspricht bei der angenommenen Resorption von 25 % einer zugeführten Dosis von 2,8-5,6 µg/(kg·d). Die (niedrigere) Körperdosis von 0,7 µg/(kg·d) enthält damit einen zusätzlichen SF 2.

Mit der orientierenden resorbierten Körperdosis von 0,7 µg/(kg d) bzw. der zugeführten Körperdosis von 2,8 µg/(kg d) und den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 L Trinkwasserverbrauch/d, anteilige Ausschöpfung der orientierenden Körperdosis der langfristigen oralen Aufnahme von 10 %) errechnet sich dann eine humantoxikologisch begründete GFS für Kobalt von 9,8 µg/L, gerundet 10 µg/L.

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

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

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

Kupfer

Substanzname	Kupfer
CAS-Nr.	7440-48-4
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	14
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	2000 (technisch begründet)
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	4 (LAWA, 1998a) 1,1 (Crommentuijn et al., 1997)
Basiswert (µg/L)	10,1 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die LAWA-Zielvorgabe in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“. Der Grenzwert der TrinkwV ist verteilungstechnisch begründet und somit nicht auf das Grundwasser übertragbar.

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

LAWA (1998a) Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Molybdän

Substanzname	Molybdän
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 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	290 (Crommentuijn et al., 1997)
Basiswert (µg/L)	1,2 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes) nicht repräsentativer Wert

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert. Er beträgt bei konservativer Betrachtung der Risikobewertung 35 µg/L Mo.

Humantoxikologische Bewertung

Molybdän ist ein für das Leben essentielles Metall und Bestandteil mehrerer Enzyme. Nach Tsongas (1980) beträgt die Mo-Aufnahme über Lebensmittel 120-240 µg/d bzw. im Mittel 180 µg/d. In einer FDA-Studie aus 1984 werden für ältere Kinder und Erwachsene tägliche Mo-Aufnahmen zwischen 74 und 126 µg berichtet (Pennington and Jones, 1987). NRC (1989) hat auf Basis der FDA-Studie tägliche Molybdän-Aufnahmen (ESAADI) von 15-40 µg/d (2.5-4.45 µg/kg·d) für Kleinkinder, 25-150 µg/d (1.95-5.36 µg/kg·d) für Kinder und 75-250 µg/d (1.5-3.6 µg/kg·d) für Jugendliche und Erwachsene empfohlen. Über die normale Nahrung werden nach Seeger (1990) zwischen 1,7 und 8 µg/(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 in 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 Mo. Molybdänbelastete Tiere scheiden verstärkt renal 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 Charles River CD Mäusen (Exposition gegenüber 1,5 mg Mo/(kg · d)) (LOAEL; 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 Mo 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 auch laut **Institute of Medicine – Food and Nutrition Board / Panel on Micronutrients (2001)**, ob Mo-Aufnahmen von bis zu 2 mg pro Tag und Person) den Kupferstoffwechsel in normal Kupfer-versorgten Personen stören. Neue Daten sprechen dagegen (Turnlund and Keyes, 2000). (

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

Als Grundlage zur humantoxikologischen Ableitung einer GFS sei deshalb hier zunächst auf die Bewertung des **Institute of Medicine – Food and Nutrition Board/Panel on Micronutrients (2001)** zurückgegriffen. Ihr Ausgangspunkt sind reproduktionstoxische Effekte von Mo 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.

Zwecks Übertragung dieses NOAEL auf den Menschen genügen dem *Food and Nutrition board* des *Institute of Medicine* zwei Extrapolationsfaktoren (EF). Einer beträgt EF = 10 und steht für zwischenartliche Unterschiede zwischen Mensch und Tier (hier: SD-Ratte). Der innerartliche EF beträgt dagegen nur EF = 3, weil wesentliche Unterschiede der Aufnahme und Ausscheidung von Mo innerhalb der menschlichen Population nicht zu unterstellen sind, sofern Kupfermangel (Tagesaufnahme weniger als 0,5 mg Cu pro Tag und Person) auszu-schließen ist oder verhindert werden kann.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich eine lebenslang gesundheitlich duldbare Aufnahme an Mo für den Menschen in Höhe von $\text{NOAEL}/30 = \text{TDI} = 30 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ (**Institute of Medicine – Food and Nutrition Board/Panel on Micronutrients, 2001**). Die dazugehörige GFS, übliche Expositionsannahmen vorausgesetzt, beträgt **GFS = 100 $\mu\text{g}/\text{L Mo}$** .

Folgt man dagegen der Option, auch kupferdefiziente Personen sicher gegen zu hohe Mo-Aufnahmen zu schützen, wäre auf den genannten NOAEL aus dem Tierversuch ein innerartlicher Extrapolationsfaktor von 10, zusammen mit dem zwischenartlichen also insgesamt ein EF = 100 in Anschlag zu bringen. Auf Grundlage dieser sehr konservativen Risikobewertung erhielte man eine gesundheitlich lebenslang duldbare Aufnahme in Höhe von $\text{NOAEL}/100 = \text{TDI} = 10 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d}) \text{ Mo}$. Die entsprechende GFS betrüge **GFS = 35 $\mu\text{g}/\text{L Mo}$** .

Literatur

- M. Anke** (1989) Mineralstoffe. In R. Macholz und H.J. Lewerenz, Hrsg., "Lebensmitteltoxikologie", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 270-313
- Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche EJ** (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven
- 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
- Institute of Medicine – Food and Nutrition Board / Panel on Micronutrients:** 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*, National Academy Press, Washington DC, 2001, pp. 420-441
- Kovalskiy, V.V., G.A. Yarovaya and D.M. Shmavonyan** (1961): Changes of purine metabolism in man and animals under conditions of molybdenum biogeochemical provinces. *Zh. Obshch. Biol.* 22: 179-191 (Russian trans.)
- NRC (National Research Council)** (1989): National Academy of Sciences. Recommended Dietary Allowances, 10th Ed., National Academy Press, Washington, DC
- Pennington, J.A.T. and J.W. Jones** (1987): Molybdenum, nickel, cobalt, vanadium, and strontium in total diets. *J. Am. Diet. Assoc.* 87: 1644-1650
- Seeger, R.** (1990) Molybdän. In: "Giftlexikon", Ergänzbare Handbuch, Teil 2, Monographien, 1. Ergänzungslieferung; R. Seeger & H.G. Neumann, Hrsg., Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart
- Thomas, J.W., S. Moss** (1951): *J. Dairy Sci.* 34, 929-934
- Tsongas, T.A., R.R. Meglen, P.A. Walravens and W.R. Chappell** (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

Nickel

Substanzname	Nickel
CAS-Nr.	7440-02-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	14
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.) LAWA ZV MPA Sonstige	1,7 (s. Tab. 2.2.1 im Textteil des Berichts) 4,4 (LAWA, 1998a) 1,8 (Crommentuijn et al., 1997) prioritärer Stoff nach EU Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)
Basiswert (µg/L)	12,6 (s. Tab.2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“.

Zur Zeit läuft ein europäisches Forschungsprogramm, in Folge dessen Ende 2005 neue ökotoxikologische Daten zu erwarten sind. Die PNEC added wird entsprechend fortgeschrieben.

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (1998a) Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Quecksilber

Substanzname	Quecksilber
CAS-Nr.	7439-97-6
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	1
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	0,3 (Küstengewässer) 0,5 (Übergangsgewässer) 1 (Oberflächengewässer) (LAWA 2003) 0,04 (LAWA, 1998a) 0,23 (Crommentuijn et al., 1997) Prioritärer gefährlicher Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)
Basiswert (µg/L)	0,15 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die LAWA-Zielvorgabe in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“. Die Umweltqualitätsnormen wurden nicht übernommen, da die gewässertypischen Werte für das Grundwasser nicht repräsentativ sind.

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (1998a) Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Selen

Substanzname	Selen
CAS-Nr.	7782-49-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	7
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.) LAWA ZV MPA Sonstige	5,3 (Crommentuijn et al., 1997)
Basiswert (µg/L)	1,6 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der MPA_Wert in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“.

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

Thallium

Substanzname	Thallium
CAS-Nr.	7440-28-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,8
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Basiswert/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) (µg/L): Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,8 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	1,6 (Crommentuijn et al., 1997) 0,8 (kanadischer Maximalwert für aquatische Lebensgemeinschaften) (UBA, 2000)
Basiswert (µg/L)	< 0,5 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes) Nicht repräsentativer Wert

Erläuterung

Thallium ist in der TrinkwV nicht geregelt. Humantoxikologische Kriterien führen zu einem Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,8 µg TI/L (s. u.).

Humantoxikologische Bewertung

Thallium übt seine toxische Wirkung durch Verdrängung des Kaliums aus und greift daher in zentrale Funktionen aller pflanzlichen und tierischen Zellen (Glykolyse, Proteinsynthese, Aufrechterhaltung des Membranpotentials) ein. Thalliumverbindungen sind hochtoxisch, 2-4 mg TI/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 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 TI 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 TI-Salze DNA-Strangbrüche. In vivo wurde nach oraler Gabe an Hamster keine erhöhten SCE-Raten beobachtet; aus einer Fallbeschreibung nach oraler Aufnahme von TI-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 (2002) leitet auf der Grundlage einer eigenen subchronischen Studie aus 1986 an Sprague-Dawley-Ratten nach Exposition gegenüber TI-(I)-Sulfat (Körperdosen im Bereich von 0,01-0,25 mg $\text{TI}_2\text{SO}_4/(\text{kg} \cdot \text{d})$ bzw. 0,008-0,20 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 NOAEL mit einem Gesamt-SF von 3000 eine RfD von 0,08 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ab.

Eine RfD von 0,07 $\mu\text{g TI}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ wird noch gegenwärtig in den Drinking Water Standards and Health Advisories der US EPA (2002) genannt. In der Bekanntmachung des im 6-jährigen Abstand durch die EPA vorzunehmenden Reviews der existierenden Trinkwasserstandards (40 CFR Part 141, FRL-7167-9, April 17, 2002) wird der Hinweis auf eine neue Risikobewertung gegeben, die Daten zur Entwicklungs- und Reproduktionstoxizität einschließt, aber nicht vor 2004 oder 2005 zu erwarten ist.

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 $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$ mit einer Spannweite von 0,06 bis 1,2 $\mu\text{g/L}$ und eine Thallium-Gesamtaufnahme über Nahrung, Trinkwasser und Luft von weniger als 5 $\mu\text{g/d}$ abgeschätzt, wobei 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 Spermienmotilität). 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 sehr bzw. zu hoher Gesamt-SF von 10 000 zu veranschlagen wäre.

Berechnungen zur Ableitung von Bodenprüfwerten im Direktpfad Boden-Mensch nach den Ableitungsmaßstäben der BBodSchV wurden mit einer *orientierend* abgeleiteten *tolerablen Körperdosis* der langfristigen oralen Exposition von 80 ng $\text{TI}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ vorgenommen, die sich auf die (rein rechnerische) Ableitung eines TRD-Wertes auf Grundlage des LOAEL von 0,77 mg $\text{TI}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ mit einem Gesamt-SF 10 000 bei einer angenommenen Resorption von 100 % und weiterhin auf die RfD der US EPA in Höhe von 70 ng $\text{TI}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ abstützt. Alternative Berechnungen wurden mit einer *gefahrenbezogenen Körperdosis* von 160 ng $\text{TI}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ durchgeführt, die aus Überlegungen zur inneren und äußeren Belastung resultiert (UBA 1999a).

Grundlage für die Ableitung einer vorläufigen tolerierbaren Körperdosis der langfristig oralen Aufnahme ist die subchronisch orale Studie der US EPA aus 1986. Die Autoren der Studie benennen selbst keinen NOAEL/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 von uns ein LOAEL von 0,25 mg Ti_2SO_4 /kg KG bzw. 0,2 mg TI/kg KG vorgeschlagen. Die höchste geprüfte Dosis von 0,25 mg/(kg·d) wird damit im Gegensatz zur Bewertung der US EPA (2002) 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 Ti_2SO_4 /kg KG bzw. 0,2 mg TI/kg KG und dem Gesamt-Sicherheitsfaktor (SF) von 900, der jeweils einen SF 3 zur Extrapolation LOAEL auf NOAEL und SF 3 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition, SF 10 zur Übertragung vom Tier auf den Menschen und SF 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 Ti_2SO_4 /(kg · d) oder 222,2 ng TI/(kg · d) bzw. *gerundet* 280 ng Ti_2SO_4 /(kg · d) oder 220 ng TI/(kg · d) bei einer angenommenen Resorption von 100 %. Wegen der Geringgradigkeit der Effekte beim LOAEL wird in diesem Falle ein verminderter SF von 3 für die LOAEL/NOAEL-Extrapolation und unter Berücksichtigung vorliegender Daten zur Toxikokinetik ein SF in Höhe von 3 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition in Anschlag gebracht.

Ableitung einer humantoxikologisch begründeten GSF für Thallium

Zur Berechnung der GFS für Thallium wird von uns eine vorläufige tolerable Körperdosis der langfristigen oralen Aufnahme (ungerundet) von 277,8 ng Ti_2SO_4 /(kg · d) bzw. 222,2 ng TI/(kg · d) zugrunde gelegt. Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 L Trinkwasserverbrauch/d, anteilige Ausschöpfung der orientierenden Körperdosis der langfristigen oralen Aufnahme von 10 %) errechnet sich dann eine vorläufige humantoxikologisch begründete GFS für Thallium-Sulfat von 0,97 µg/L, gerundet 1 µg/L bzw. Thallium von rechnerisch 0,77 µg/L bzw. gerundet 0,8 µg/L.

Literatur

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

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

Hassauer, M., F. Kalberlah, P. Griem (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

Umweltbundesamt (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider) (1999): Thallium und Verbindungen Textzahl H 903; PBA, Gw. XII/99. 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

UBA (1999): Thallium und Verbindungen. Textzahl D 903. In: Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten (PBA) (Gw. XII/99). Hrsg.: Umweltbundesamt, bearbeitet von Bachmann G, Oltmanns J, Konietzka R, Schneider K. Erich Schmidt Verlag, Berlin

US EPA/IRIS (2003): <http://www.epa.gov/iris/>. Thallium (I) sulfate

WHO (1996): http://www.who.int/pes/ehc/summaries/ehc_182.html#top. Environmental Health Criteria 182 Thallium

Wollin, K.-M. (2002 a): Beurteilung der Qualität tierexperimenteller toxikologischer Daten. Unveröffentl. Bericht

Wollin, K.-M. (2002 b): Ableitung einer tolerablen Körperdosis für Thallium. Basisstudie US EPA (1986) Subchronic (90-day) toxicity study of thallium (I) sulfate (CAS NO. 7446-18-6) in Sprague-Dawley rats. Interim Report. Washington DC, US Environmental Protection Agency, Office of Solid Wastes. Unveröffentl. Bericht

Vanadium

Substanzname	Vanadium
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 (gerundet; s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	3,5 (Crommentuijn et al, 1997)
Basiswert (µg/L)	1,6 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes) Nicht repräsentativer Wert

Erläuterung

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

Die Anwendung der GFS für Vanadium ist bis zum 31.12.2007 ausgesetzt. Diese GFS entspricht zwar dem aktuellen Wissen über die Humantoxizität von Vanadium und dem lebenslangen Schutz vor möglichen Wirkungen. Sie beruht jedoch auf einer unvollständigen und nur strittig zu bewertenden Datenbasis. Durch die Aussetzung soll insbesondere der Industrie die Gelegenheit gegeben werden, die experimentelle Datenbasis zur Human- und Ökotoxizität zu ergänzen. Es wird vermutet, dass auf verbesserter Datenbasis die GFS für Vanadium erhöht werden kann.

Humantoxikologische Bewertung

Ein (vorläufiger) TDI-analoger Wert von 1,1 µg/(kg·d) (UBA, 1999) führt zu einer duldbaren Konzentration im Trinkwasser von rund 4 µg/L unter Zugrundelegung eines Körpergewichts von 70 kg, eines täglichen Trinkwasserkonsums von 2 Liter und einer Zuteilungsquote zum Trinkwasser von 10% (UBA 1999). Bei der Ableitung dieses TDI wurde wie auch in dem zugrunde gelegten Tierversuch eine Resorptionsquote löslicher V-Verbindungen (Vanadate) aus Trinkwasser im Magen-Darmtrakt in Höhe von 15% unterstellt.

Eine toxikologische Bewertung des *Institute of Medicine – Food and Nutrition Board/Panel on Micronutrients* (2001) führt dagegen auf einen über 20-mal höheren TDI für Erwachsene, allerdings ohne die Berücksichtigung der vom UBA mitbewerteten Humandaten und ohne in Rechnung zu stellen, dass es sich bei dem NOAEL des vom UBA zugrunde gelegten Tierversuchs nur um einen subchronischen NOAEL oder gar nur LOAEL handelt.

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 Aufnah-

me von 20 µg/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 Trinkwasser/Mineralwasser von insgesamt 5 µg/L (entsprechend 10 µg/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 µg/d, was bei einem Körpergewicht von 70 kg einer zugeführten Körperdosis von 0,43 µg/(kg·d) entspricht. Damit ist die tolerierbaren täglichen Zufuhr von 1 µg/(kg·d) durch die Hintergrundbelastung von Nahrung und Trinkwasser zu 43% ausgelastet.

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

Institute of Medicine – Food and Nutrition Board / Panel on Micronutrients: 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*, National Academy Press, Washington DC, 2001, pp. 532 (Vanadium) -553

UBA (1999) (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider) (1999): Vanadium und Verbindungen. Textzahl H 966; PBA, 1. Erg.-Lfg. XII/99. 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

Zink

Substanzname	Zink
CAS-Nr.	7440-66-6
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	58
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 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPA Sonstige	7,8 (s. Tab.2.2.1 im Textteil des Berichts) 14 (LAWA, 1998a) 6,6 (Crommentuijn et al., 1997)
Basiswert (µg/L)	49,8 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der PNEC-Wert in Verbindung mit dem Basiswert nach dem „added risk approach“.

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 & Roßkamp, 1991).

Literatur

Crommentuijn, T; Polder, MD; van de Plassche EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report no. 601 501 001, October 1997, National Institute of Public Health and the Environment, NL-Bilthoven

LAWA (1998a) Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Meyer E & E Roßkamp (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

Chlorid

Substanzname	Chlorid
CAS-Nr.	168876-00-6
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	250
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (mg/L)	250
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	keine Wirkungsdaten bekannt
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

Daten zur Ökotoxizität lagen nicht vor. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb der Wert der Trinkwasserverordnung (Indikativer Parameter). Die Ernährungskommission der Deutschen Gesellschaft für Kinderheilkunde begründet einen Grenzwert mit der noch nicht voll ausgereiften Funktionsfähigkeit der Niere bei Säuglingen sowie der Belastung des Stoffwechsels bei hohen Salzkonzentrationen im Trinkwasser. 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 einen abweichenden Geringfügigkeitsschwellenwert festlegen.

Literatur:

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

Cyanid

Substanzname	Cyanid
CAS-Nr.	57-12-5
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	5 (50)
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	5 (CCME, 1999) und 5,2 (U.S. EPA, 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle sind ökotoxikologische Kriterien.

Es wurde keine Differenzierung zwischen Cyanid gesamt und leicht freisetzbar vorgenommen, da nur leicht freisetzbares Cyanid eine relevante Bioverfügbarkeit aufweist. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist die hohe Fischtoxizität.

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

Literatur

CCME (1999) Canadian environmental quality guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg; zit. in UBA (2000)

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. Bearbeitet von Schudoma, D; UBA-Texte 24/00, Umweltbundesamt, Berlin

U.S. EPA (1999) National recommended water quality criteria-correction. United States Environmental Protection Agency; Washington, DC; Office of Water; EPA-822-Z-99-001; PB99-149189; zit. in UBA (2000)

Fluorid

Substanzname	Fluorid
CAS-Nr.	16984-48-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	750
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	750 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	1500 (de Bruijn, et al., 1999)
Basiswert (µg/L)	270 (s. Tab. 2.2-2 im Textteil des Berichtes)

Erläuterung

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

Humantoxikologische Bewertung

Für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle von Fluorid wurde nicht vom Wert der TrinkwV (1.500 µg/L), sondern zunächst von 1.000 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 1.000 µg Fluorid/L, während in der später erschienenen endgültigen Fassung dann ein Leitwert von 1.500 µg/L Fluorid verankert ist mit dem Hinweis, daß in Szenarien mit erhöhter Fluorid-Aufnahme über andere Pfade auch schon Fluorid -Konzentrationen unter 1.500 µg/L im Trinkwasser zu Zahnschmelz-Fluorose führen können (WHO, 1996).

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%).

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 (LOEL). Durch einen Sicherheitsfaktor von 3 ergibt sich daraus ein Schwellenwert 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 l entspricht dies einer Konzentration von 750 µg Fluorid/L.

Literatur

Ando, M., M. Tadano, S. Asanuma, K. Tamura, S. Matsushima, T. Watanabe, T. Kondo, S. Sakurai, R. Ji, C. Liang, S. Cao (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., U. Hässelbarth, H. Lange-Asschenfeldt & W. Steuer (1991) Die Trinkwasserverordnung. Erich Schmidt Verlag, Berlin

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Grohmann A, Dieter HH, 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

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

Schleyer, R., Kerndorff H., (1992): Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen, VCH-Verlag, Weinheim

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

Sulfat

Substanzname	Sulfat
CAS-Nr.	14808-79-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	240
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (mg/L)	240
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	keine Wirkungsdaten bekannt
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

Daten zur Ökotoxizität lagen nicht vor. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (Indikativer Parameter). Die Ernährungskommission der Deutschen Gesellschaft für Kinderheilkunde begründet einen Grenzwert mit der noch nicht voll ausgereiften Funktionsfähigkeit der Niere bei Säuglingen sowie der Belastung des Stoffwechsels bei hohen Salzkonzentrationen im Trinkwasser. 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.

Literatur:

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

EPA (1999): Health Effects from Exposure to High Levels of Sulfate in Drinking Water Study; January 21, 1999; Health Studies Branch; Environmental Hazards and Health Effects, National Center for Environmental Health, Centers for Disease Control and Prevention, Office of Drinking Water and Ground Water, U.S. Environmental Protection Agency.

PAK, gesamt

Substanzname	Summe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ohne Naphthalin und Methylnaphthaline
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1 (Summe Benzo(b)fluoranthen + Benzo(k)fluoranthen + Benzo(ghi)perylen + Indeno(1,2,3-cd)pyren)
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	Prioritärer gefährlicher Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Bei der Festlegung des Summenwertes für PAK wird der Grenzwert der TrinkwV von 0,1 µg/L für die Summe von vier Einzelstoffen zu Grunde 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.

Ergänzende Hinweise

Der Grenzwert der TrinkwV für PAK wurde von 0,2 µg/L für die Summe von 6 trinkwasserrelevanten Einzelstoffen in der Neufassung auf 0,1 µg/L für die Summe von 4 PAK-Einzelstoffen reduziert. Benzo[a]pyren wird gesondert begrenzt.

Die Analytik der PAK nach TrinkwV umfaßt im Regelfall die genannten 4 Leitparameter. Wenn zusätzlich andere PAK auftreten, sind diese nach einem Schreiben des Bundesgesundheitsamtes vom 04.06.1992 mit Verweis auf § 2, Abs. 3 TrinkwV (1990), ebenfalls in die Summenbildung aufzunehmen (BGA, 1992). Da die Leitparameter der TrinkwV die altlasten- und schadenfalltypischen PAK nur zu einem geringen Anteil erfassen, wird für die Regeluntersuchung bei Grundwasserschadensfällen oft die besser geeignete Parameterliste (16 Einzelstoffe) der Umweltschutzbehörde der USA zugrundegelegt.

Die PAK werden bei der Verbrennung organischer Substanz in die Atmosphäre emittiert und sind im Verlauf der Industrialisierung zu einer ubiquitär anzutreffenden Kontamination des Oberbodens geworden. Auch in unbelastetem Grundwasser findet man PAK in gelöstem

Zustand in Konzentrationen von 1 - 10 ng/L, die jedoch durch das zum Screening eingesetzte dünnschichtchromatographische Verfahren mit einer Bestimmungsgrenze von 50 ng/L (DIN 38407 - 7) nicht bestimmbar sind. Die sechs in der TrinkwV (1990) aufgeführten PAK wurden 1969 wegen ihrer Fluoreszenz und dadurch bedingten guten Analysierbarkeit als Repräsentanten der gesamten Gruppe vorgeschlagen (Borneff & Kunte, 1991). Laut Interpretation des seinerzeit zuständigen BGA (1992) gilt der Trinkwassergrenzwert für sämtliche in einem Trinkwasser anwesenden PAK, während aufgrund eines geringen Karzinogenitätsverdachts für einzelne Vertreter eventuell zugelassene höhere Konzentrationen als Ausnahmeregelungen zeitlich limitiert bleiben müssen.

Im Altlastenbereich hat sich mit den 16 von der EPA vorgeschlagenen PAK ein Satz von Leitparametern eingebürgert, der das gesamte Spektrum dieser Substanzen, die sich nicht nur hinsichtlich ihrer karzinogenen Potenz sondern auch hinsichtlich ihrer Mobilität und Persistenz stark unterscheiden, besser repräsentiert als die fünf der TrinkwV (1990). Diese Entwicklung wird auch von Borneff und Kunte (1991) prinzipiell begrüßt, da das fallspezifische Profil der 16 PAK eine Differenzierung bezüglich Entstehung und Herkunft der Verunreinigung gestattet.

Ökotoxikologische Bewertung

Die ökotoxikologische Wirkung von PAK, gesamt, 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 (IKSR, 1997). Es wird daher auf den Wert der TrinkwV zurückgegriffen (siehe auch IKSR, 1997) und derselbe Betrag für die dort nicht vorgegebenen Einzelstoffe angesetzt.

Literatur

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

BGA (1992) Toxikologische Bewertung von PAK im Grund-/Trinkwasser. Schreiben des Bundesgesundheitsamtes an die LfU BW, Berlin, 4. 6. 1992

Borneff, J., H. Kunte (1991) Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe: Vorkommen, Bedeutung und Analytik. In: K. Aurand et al., Hrsg., 275-284

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

BGA (1992) Toxikologische Bewertung von PAK im Grund-/Trinkwasser. Schreiben des Bundesgesundheitsamtes an die LfU BW, Berlin, 4. 6. 1992

Borneff, J., H. Kunte (1991) Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe: Vorkommen, Bedeutung und Analytik. In: K. Aurand et al., Hrsg., 275-284

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

IKSR (1997) Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, A 55/97, rev. 02.06.97, Koblenz, unveröffentlicht

TrinkwV (1990) Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung, TrinkwV) vom 12. Dezember 1990; Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2613-2629

TrinkwV (2001) Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 24, 959ff. In Kraft getreten am 1. 1. 2003

Anthracen

Substanzname	Anthracen
CAS-Nr.	120-12-7
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
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	0,1 (BGA, 1992)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,01 (LAWA, 2003) 0,07 (de Bruijn et al., 1999) 0,001 - 0,01 (OSPAR, 1998), zu überprüfen- der prioritärer Stoff nach EU- Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

BGA (1992) Toxikologische Bewertung von PAK im Grund-/Trinkwasser. Schreiben des Bundesgesundheitsamtes an die LfU BW, Berlin, 4. 6. 1992

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolytik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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 Wasserpolytik, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

OSPAR (1998) Report of the 3rd OSPAR workshop on ecotoxicological assessment criteria. The Hague: 25-29 November. Oslo and Paris Commissions, London; zit. in UBA, 2000

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Benzo[a]pyren

Substanzname	Benzo[a]pyren
CAS-Nr.	50-32-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,01
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,01 (LAWA, 2003) 0,05 (de Bruijn, et al., 1999) Prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung. Die Qualitätszielverordnung fordert den gleichen Wert.

Literatur

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Dibenz(a,h)anthracen

Substanzname	Dibenz(a,h)anthracen
CAS-Nr.	53-70-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
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	0,01 (Pott, Heinrich, 1992)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,049 bzw. 0,0044 (US EPA, 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle 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 Potenzial des Dibenz(a,h)anthracens im Tierversuch zu belegen (*sufficient evidence*). 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).

Deshalb wird für das Dibenz(a,h)anthracen die gleiche GFS von 0,01 µg/L wie für das Benzo(a)pyren angegeben.

Literatur

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

UBA (2000): Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. Bearbeitet von Schudoma, D; UBA-Texte 24/00, Umweltbundesamt, Berlin

U.S. EPA (1999) National recommended water quality criteria-correction. United States Environmental Protection Agency; Washington, DC; Office of Water; EPA-822-Z-99-001; PB99-149189, zit. In UBA (2000)

Benzo[b]fluoranthen

Substanzname	Benzo[b]fluoranthen
CAS-Nr.	205-99-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,025
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,025 (LAWA, 2003) Prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Mustersverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Benzo[k]fluoranthen

Substanzname	Benzo[k]fluoranthen
CAS-Nr.	207-08-9
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,025
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,025 (LAWA, 2003) 0,04 (de Bruijn et al., 1999) Prioritärer Stoff nach EU- Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Benzo[g,h,i]perylene

Substanzname	Benzo[g,h,i]perylene
CAS-Nr.	191-24-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,025
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,025 (LAWA, 2003) 0,03 (de Bruijn et al., 1999) Prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven, zit. In UBA (2000)

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. Bearbeitet von Schudoma, D; UBA-Texte 24/00, Umweltbundesamt, Berlin

Fluoranthen

Substanzname	Fluoranthen
CAS-Nr.	206-44-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,025
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	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,025 (LAWA, 2003) 0,3 (de Bruijn et al., 1999) Prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Indeno[1,2,3-cd]pyren

Substanzname	Indeno[1,2,3-cd]pyren
CAS-Nr.	193-39-5
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,025
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,025 (LAWA, 2003) 0,04 (de Bruijn et al., 1999) Prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung der Geringfügigkeitsschwelle sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Naphthalin und Methylnaphthaline

Substanzname	Naphthalin (und Methylnaphthaline)
CAS-Nr.	91-20-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	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	2 (s. Erläuterung)
Ästhetisch begründeter Wert	2 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L):	
Umweltqualitätsnorm	1 (LAWA, 2003)
PNEC (aquat.)	2,4 (s. Tab. 2.2.1, Textteil des Berichtes)
LAWA ZV	
MPC	1,2 (de Bruijn et al., 1999)
Sonstige	Zu überprüfender prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Humantoxikologische Bewertung

Zu Naphthalin existieren widersprüchliche toxikologische Informationen über mögliche karzinogene Eigenschaften.

Ein ohne Berücksichtigung der karzinogenen Wirkung abgeleiteter Trinkwassergrenzwert würde zu einer duldbaren Konzentration von ca. 0,1 mg/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 Methylderivate 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 5 µg/L liegen (Brauer, 1998). Um den Wert von 5 µg/L zu unterschreiten wurde für das Naphthalin ein analog der TrinkwV 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-Aktivitätsbeziehungen 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, 2003a, 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 aufgedeckt. Insgesamt sind

jedoch die Informationen über chronisch toxische Wirkungen zu dürftig, um daraus toxikologisch gestützte Geringfügigkeitsschwellen ableiten zu können. Daher rücken aufgrund der Strukturverwandschaft mit den PAK ähnlich wie beim Naphthalin Vorsorgegesichtspunkte in den Vordergrund.

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 abgeleitete Wert von 2 µg/L für Naphthalin auch auf die genannten Naphthalinderivate.

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

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

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

Dieter, HH (2003a) Kommentar zur Bewertung der Anwesenheit nicht oder nur teilbewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Bundesgesundheitsbl. – Gesundheitsforsch. - Gesundheitsschutz 46(3), 245-248

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

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

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. M. Hassauer, F. Kalberlah, J. Oltmanns & K. Schneider, 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

LHKW (Summe)

Substanzname	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (halogenierte C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe)
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	20 Summe aller LHKW und 10 Summe Tri- und Tetrachlorethen
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	10 (Summe Tri- und Tetrachlorethen); 3 (1,2-Dichlor-ethan*); 0,5 (Chlorethen* (Vinylchlorid)); 50 (Σ Trihalomethane);
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	10 (Dichlormethan; 1,1-Dichlorethan; 1,1-Dichlorethen; 1,2-Dichlorethen; Hexachlorethan; 1,1,2,2-Tetrachlorethan; 1,1,1-Trichlorethan; 1,1,2-Trichlorethan; 2 (1,2-Dibrommethan; Chlorethen* (Vinylchlorid)) (LAWA, 2003) 51 (Tetrachlorethen), 115 (Trichlorethen) 10 (Dichlormethan), 0,8 (Trichlormethan), 7 Tetrachlormethan); 2 (1,2-Dichlorethan*), 100 (1,1,1-Trichlorethan), 20 (Trichlorethen), 40 (Tetrachlorethen) (UBA 1994a) 700 (je Dichlorethan) ; (de Bruijn et al., 1999) z.T. Prioritäre Stoffe nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

* siehe Datenblatt

Erläuterung

Ausgangspunkt bei der Festlegung des Summenwertes für LHKW ist von dem Grenzwert der TrinkwV 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, wird ebenfalls ein Wert von 10 µg/L angesetzt. Damit ergibt sich ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 20 µg/L für die Summe aller LHKW. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte für Einzelstoffe bleiben hiervon unberührt.

Bewertung analog TrinkwV

Die TrinkwV (2001) beschränkt den Analysenumfang der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe auf die Stoffe Tri und Per und damit den Grenzwert von 10 µg/L für die Summe beider Stoffe. Zusätzlich gelten Grenzwerte von 3 µg/L für 1,2-Dichlorethan und 0,5 µg/L für Vinylchlorid sowie von 50 µg/L für die Trihalogenmethane.

Als Begründung greift für die mit 10 µg/L regulierte Stoffgruppe der Grundsatz der Minimierung von Verunreinigungen [§ 2(3) TrinkwV, 1990, bzw. § 6(3) TrinkwV, 2001]. Der Parameterumfang wurde möglichst gering gehalten und auf die trinkwasserrelevanten Einzelstoffe beschränkt, um den routinemäßig notwendigen Analysenaufwand zu begrenzen. Die Trinkwasserverordnung setzt allerdings das Vorhandensein von LHKW im Wasser für den menschlichen Gebrauch als unerwünscht voraus. In der Begründung heißt es, dass die Parameterliste der TrinkwV 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 Altlasten und Grundwasserschadensfällen wird nach einem konkreten Verdacht vorgegangen. Ein solcher Verdacht kann bei einer breiteren Palette von Stoffen auftreten als dem begrenzten Parametersatz der TrinkwV entspricht. Da außerdem die Abbauprodukte häufig eine größere Rolle spielen als die Ausgangsstoffe musste für die Summe der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe ein zusätzlicher Wert festgelegt werden. Der Summenwert ergibt sich aus der Addition des Trinkwasserwertes und des EU-Qualitätsziels.

Einige Vertreter dieser Stoffgruppe sind von der Trinkwasserverordnung durch eigene Werte geregelt. Der entsprechende Wert von 0,5 µg/L für Chlorethen muss deshalb auch als Geringfügigkeitsschwellenwert für diesen Stoff im Grundwasser übernommen werden.

Bei der Chlorung von Trinkwasser zum Zwecke der Entkeimung entstehen Trihalogenmethanverbindungen als Nebenprodukte. Der Wert für die Trihalogenmethane 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 dem Wert von 20 µg/L zu subsumieren.

Literatur

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

TrinkwV (1990) Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung, TrinkwV) vom 12. Dezember 1990; Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2613-2629

TrinkwV (2001) Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 24, 959ff. In Kraft getreten am 1. 1. 2003.

UBA (1994a) Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern, bearbeitet von C. Gottschalk, UBA-Texte 44/94, Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

1,2 - Dichlorethan

Substanzname	1,2 - Dichlorethan
CAS-Nr.	107-06-02
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	2
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	3
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	2 (UBA, 1994a) 700 , (de Bruijn et al., 1999) Prioritärer Stoff nach EU- Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

UBA (1994a): Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern, bearbeitet von C. Gottschalk, UBA-Texte 44/94, Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

Chlorethen (Vinylchlorid)

Substanzname	Chlorethen (Vinylchlorid)
CAS-Nr.	75-01-4
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,5
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	2 (LAWA, 2003) 820 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung. Auf Grund des gentoxischen Potentials von Chlorethen ist ein toxikologischer Wert berechenbar. Weitere Erläuterungen s. auch Datenblatt LHKW, gesamt

Literatur

de Bruijn, J., Crommentuijn, T., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

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

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Substanzname	Polychlorierte Biphenyle
CAS-Nr.	1336-36-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01 Summe
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	0,005 (s. Erläuterungstext)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,0005 (für PCB-28, -52, -101, 118, -138, -153 und -180; LAWA (2003)) 0,014 (U.S. EPA, 1999) 0,0001 (IKSR, 1998)

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. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für die Summe der PCB ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,01 µg/L 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 µg/(kg·d) für Aroclor 1016 [auf der Grundlage der Reproduktionstoxizität bei Rhesusaffen mit einem NOAEL von 7 µg/(kg·d)] und in

Höhe von 0,02 µg/(kg·d) für Aroclor 1254 [auf der Grundlage der Immuntoxizität bei Rhesusaffen mit einem LOAEL von 5 µg/(kg·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 + 1991) als Dosis-Bereich von 5 - 7,5 µg/(kg·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 µg/(kg·d) für Gesamt-PCB ($6,75/450 = 0,015$) vorgeschlagen [Kalberlah et al., 2002].

Die vorliegenden Humandaten zur Kanzerogenität nach *inhalativer* und *dermaler* 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 Gentoxizität erwiesen sich PCB als nicht gentoxisch; somit wäre hinsichtlich der kanzerogen Wirkung ein nichtgentoxischer 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 mg/(kg·d)) basiert, führte zu einem slope factor von 7,7 pro mg/(kg·d).

Die aktuelle Risikoschätzung der U.S. EPA (ab 1997) 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 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 mg/(kg · 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 mg/(kg · d) zugrunde (IRIS, 2003); das entspricht bei einem zusätzlichen Risiko von 10^{-6} einer Körperdosis von 0,0025 µg/(kg·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 nichtgentoxischen Mechanismus der Kanzerogenese wäre.

Eine humantoxikologisch begründete GFS für PCB wird deshalb auf Grundlage des vorgeschlagenen TRD-Wertes von 0,015 µg/(kg·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 µg/(kg · 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 Geringfügigkeitsschwelle für PCB_{gesamt} von (rechnerisch) 0,00525 µg/L bzw. gerundet 0,005 µg/L.

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., T.M. Sullivan, A.W. Singer (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

IKSR (1998): Genehmigung von Zielvorgaben (PLEN 5/98, unveröffentlicht). Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz; zit. in UBA (2000)

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

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

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

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. and 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

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., M.I. Luster, K.L. White 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

UBA (2000): Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. Bearbeitet von Schudoma, D; UBA-Texte 24/00, Umweltbundesamt, Berlin

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

Kohlenwasserstoffe

Substanzname	Kohlenwasserstoffe
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	100
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	100 (Bartz & Käss, 1972)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	50 bzw. 200 lt. NRW-Qualitätsstandard I, A1 bzw. I, A2 für die Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewässern gemäß EG-Richtlinie 75/440/EWG (MURL, 1991)

Erläuterung

Kohlenwasserstoffe sind in der Trinkwasserverordnung nicht mehr geregelt. Ausschlaggebend für die Ableitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist ein ästhetisch begründeter Wert (Überschreitung der organoleptischen Wahrnehmbarkeit); Bartz & Käss, 1972), da eine Gesundheitsgefährdung im Bereich der Geruchsschwellenkonzentration (zwischen 1 und 100 µg/L) nicht zu befürchten ist (Klamann et al., 1981).

Im Zuge von Heizölversickerungsversuchen wurde ermittelt, dass die geschmackliche Erfassungsgrenze für Kohlenwasserstoffgemische im Wasser etwa in der Größenordnung um 100 µg/L und darunter lag (Bartz & 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; § 1 und § 4, TrinkwV, 2001).

Literatur

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

Klamann, D., R.R. Rost, G. Nodop, G. Runge, L. Endom, H.-H. Siebert, G.A. Ehlers & K.-H. Wilhelmi (1981) Schmierstoffe. In: Ullmann - Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., 20, 457-671

MURL (1991) Allgemeine Güteanforderungen für Fließgewässer (AGA). Entscheidungshilfe für Wasserbehörden in wasserrechtlichen Erlaubnisverfahren. RdErl. d. Ministeriums für

Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft. Ministerialblatt für das Land Nordrhein-Westfalen, Nr. 42 vom 3. Juli 1991, 863-874; zit. in UBA (2000)

TrinkwV (2001) Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 24, 959ff. In Kraft getreten am 1. 1. 2003

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Einkernige Aromaten (BTEX)

Substanzname	Alkylierte Benzole BTEX (Summe einkerniger Aromaten mit kurzen Seitenketten bis C₃) und Einzelstoffe
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	20
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	24 Toluol, 20 Xylol, 2,4 Ethylbenzol, 20 Styrol (jeweils unterer Geruchsschwellenwert) (WHO 1996); 10 Ethylbenzol: Brauer, 1997)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	10 für Benzol, Cumol, Ethylbenzol, Toluol (LAWA, 2003) 80 Benzol, 40 Styrol, 74 Toluol, 22 Cumol, 100 Ethylbenzol, s. Tab. 2.2.1 im Textteil des Berichts 240 Benzol; 730 Toluol, 380 Xylol, 370 Etylbenzol, 570 Styrol (de Bruijn et al., 1999) Benzol: Prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes waren ökotoxikologische und humantoxikologische Kriterien. Die EU-Qualitätsziele sehen für die Einzelstoffe Toluol, Ethylbenzol und Cumol einen Wert von jeweils 10 µg/L vor. Bei der Festlegung eines Summenwertes für alkylierte Benzole ist zu berücksichtigen, dass die Zusammensetzung der zu bewertenden Mischungen variiert und die Wirkungsstärke von Mischungen nicht oder nur unzureichend vorhersagbar ist. Da die Werte der Qualitätsziele unverändert zu berücksichtigen sind, muss der Summenwert über dem Wert der EU-Qualitätsziele liegen.

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. Sofern im Chromatogramm weitere Peaks zu erkennen sind, sind diese mit zu berücksichtigen.

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

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolytik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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 Wasserpolytik, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

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

Benzol

Substanzname	Benzol
CAS-Nr.	71-43-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	1
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	10 (LAWA, 2003) 80 (s. Tab. 2.2.1 im Textteil des Berichts) 240 (Benzol, de Bruijn et al., 1999) prioritärer Stoff nach EU Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

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

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

MTBE

Substanzname	Methyl-tert.-butylether (MTBE)
CAS-Nr.	1634-04-4
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	15
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	15
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	2600 (13600 intermittent release, s. Tab. 2.2.1 im Textteil des Berichts)

Erläuterung

Grundlage für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist analog TrinkwV (2001) die niedrige sensorische Wahrnehmungsschwelle des MTBE in Wasser. Ausschlaggebend war jedoch nicht der niedrigste beschriebene Geschmacksschwellenwert. Dass einzelne, besonders geschmacksempfindliche Personen MTBE wahrnehmen, muss nicht vollständig ausgeschlossen werden. Bei einem Geringfügigkeitsschwellenwert von 15 µg/L hat die überwiegende Mehrheit der Bevölkerung jedoch noch keine sensorische Empfindung.

Sensorisch begründeter Schwellenwert

Grundlage von Empfehlungen für Trinkwassergrenzwerte ist die recht niedrige Geruchs- und Geschmacksschwelle des MTBE von 5 bis 15 µg/L (English Environment Agency, 1999; Schwartz, 1999). So hat die amerikanische Umweltbehörde 1997 einen sensorisch begründeten Eingreifwert von 20 bis 40 µg/L empfohlen, der in Kalifornien, Maryland, New Hampshire und New York in vollziehbare Werte in Höhe von 20 µg/L oder darunter umgesetzt wurde (Johnson et al., 2000). Der Staat Kalifornien setzte im Dezember 1998 aufgrund der geruchlichen und geschmacklichen Beeinträchtigung für Trinkwasser einen Standard von 5 µg/L als sog. sekundäres maximales Belastungsniveau (*secondary maximum contaminant level*) fest. Ein primäres maximales Belastungsniveau (*primary maximum contaminant level*), das dagegen auf gesundheitsschädlichen Wirkungen basiert, wird in Kalifornien bei 14 µg/L erwogen (Lovett, 1998; Schwartz, 1999).

Eine finnische Studie zur Charakterisierung des Umweltrisikos durch MTBE im Auftrag der Europäischen Union (EU) gibt für die sensorische Wahrnehmung des Stoffes in wässriger Lösung Spannbreiten von 2,5 bis 190 µg/L als Geruchsschwelle und von 2,5 bis 690 µg/L als Geschmacksschwelle an (FEI, 2001a). Die großen Unterschiede sind durch eine Reihe von Gründen bedingt, zu denen neben der unterschiedlichen Empfindlichkeit, Ausbildung und Erfahrung der Probanden auch die Härte und die Temperatur des Wassers zählen. In realen Situationen ist der Schwellenwert also orts- und fallspezifisch und auch vom Chlorierungsgrad und anderen Kontaminanten des Wassers mitbestimmt. In einem vor kurzem nach ISO-

Richtlinien in Dänemark durchgeführten sensorischen Test wurden Schwellenwerte von 7,4 µg/L (Geruch) und 7,3 µg/L (Geschmack) ermittelt (FEI, 2001a).

Eine überarbeitete Version der EU-Studie (FEI, 2001b) greift aus dem mehrere hundert µg/L überstreichenden Bereich der in der Literatur wiedergegebenen Geruchs- und Geschmacksschwellen einen Wert von 15 µg/L als Schwelle der sensorischen Wahrnehmung heraus. Der im Vorentwurf (FEI, 2001a) zitierte dänische Test wird in dieser Version (FEI, 2001b) nicht mehr erwähnt.

Ein Bericht aus dem dänischen Fleischforschungsinstitut, das den fraglichen Test durchgeführt hat, läßt jedoch keine Zweifel an der Durchführung des Tests gemäß internationalem Standard und an der Validität des Ergebnisses offen (Møller, 2000). Danach hatten acht Probanden die Aufgabe, an drei aufeinanderfolgenden Tagen jeweils 6 Wasserproben jeder MTBE-Konzentration (1, 3, 6, 10 und 15 µg/L) auf Geruch und ebensoviele auf Geschmack zu testen. Nach dem sogenannten Dreiecksverfahren hatte eine Testperson immer drei Proben gleichzeitig zu beurteilen, von denen zwei identisch waren. Die abweichende Probe mußte herausgefunden werden. Die statistische Auswertung ergab keine Signifikanz bei den beiden niedrigsten Konzentrationen, während alle Konzentrationen von 6 µg/L und darüber hochsignifikant (0,1% Irrtumswahrscheinlichkeit) identifiziert wurden. Die Validität dieses Tests wird weiter bestätigt durch einen von der gleichen Autorin durchgeführten Geschmackstest mit Forellenfilets. Die Forellen waren vorher 14 Tage lang MTBE-haltigem Wasser exponiert worden (0, 15, 31 und 56 µg MTBE/L). Ab einer MTBE-Konzentration von 31 µg/L konnte eine statistisch signifikante Geschmacksbeeinträchtigung der Forellenfilets festgestellt werden (Petersen und Møller, 2001).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der dänische Trinkwassergrenzwert für MTBE von vorher 30 µg/L auf 5 µg/L abgesenkt. Er entspricht damit dem ebenfalls sensorisch begründeten maximalen Belastungsniveau in Kalifornien. Da eine Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser entsprechend den Anforderungen der Trinkwasserverordnung neben der Unbedenklichkeit für die menschliche Gesundheit auch das Kriterium einer für die überwiegende Mehrheit der Bevölkerung geltende ästhetisch einwandfreien Wasserqualität erfüllen muss (Röder et al., 1999), wird ein Wert von 15 µg/L aus Fei 2001b als Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser anzusetzen.

Humantoxikologische Bewertung

Der Wert von 7 µg/L liegt deutlich unterhalb der gesundheitsschädlichen Konzentrationen, soweit diese bekannt sind. 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 genotoxischen Wirkungen aufweist, konnte ein MAK-Wert von 180 mg/m³ festgesetzt werden, für den die lokale Reizwirkung das bestimmende Kriterium ist (DFG, 2000).

Bei oraler Aufnahme ist nach den von der WHO (1998) veröffentlichten Daten ein LOAEL an der Ratte von 440 mg/(kg·d) als humantoxikologisches Bewertungskriterium zugrunde zu legen. Bei Ansatz eines Sicherheitsfaktors von 2000 ergibt sich daraus ein TDI-Wert von 220 µg/(kg·d), wobei dieser Gesamtfaktor 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 Substanzeinwirkung ist durch das Verhältnis der LOAEL-Werte der subchronischen und

chronischen Inhalationsstudien begründet, das 2 beträgt und damit anzeigt, daß MTBE keine starke Kumulationswirkung entfaltet. Mit einer Zuteilungsquote von 10% des TDI-Wertes auf das Trinkwasser ergäbe sich (ohne Berücksichtigung der kanzerogenen Wirkung) eine gesundheitlich tolerierbare Trinkwasserkonzentration von 660 µg/L. Maßgeblich für die Geringfügigkeitsschwelle im Grundwasser von 15 µg/L ist jedoch die Unterschreitung der sensorischen Wahrnehmungsschwelle, um das Grundwasser auch als Trinkwasserressource zu erhalten.

MTBE wirkt bei einmaliger Gabe von 3000 bis 3800 mg/kg an Ratten tödlich. Das entspricht einer letal wirkenden Konzentration im Trinkwasser (L-W) von ca. 90.000 mg/l.

Literatur

DFG (2000): MAK- und BAT-Werte-Liste 2000. Senatskommission zur Prüfung gesundheits-schädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 36, Wiley-VCH, Weinheim

Dieter, H., H. (2004): UBA-interne Stellungnahme zu MTBE, März 2004, unveröffentlicht

English Environment Agency (1999) The fuel additive MTBE – a groundwater protection issue? National Groundwater and Contaminated Land Centre, Head Office; Bristol, UK

FEI (2001a) Risk assessment MTBE. Unveröffentlichter Entwurf einer Studie des Finnish Environment Institute in Zusammenarbeit mit der National Product Control Agency for Welfare and Health und des Finnish Institute of Occupational Health im Auftrag der Europäischen Union, 20. 1. 2001, Helsinki

FEI (2001b) Risk reduction strategy tert-butyl methyl ether, draft of May 23, 2001. Entwurf einer Studie des Finnish Environment Institute in Zusammenarbeit mit der National Product Control Agency for Welfare and Health und des Finnish Institute of Occupational Health im Auftrag der Europäischen Union

Johnson, R., J. Pankow, D. Bender, C. Price, J. Zogorski (2000) MTBE – To what extent will past releases contaminate community water supply wells? Environmental Science & Technology, May 1, 210A-217A

Lovett, R.A. (1998) California proposes tighter MTBE standard. Environmental Science & Technology, July 1, 304A

Møller, S. (2000) Test report. Threshold value for MTBE. Bericht Nr. 07023/Stm/MT des Dänischen Fleischforschungsinstitutes (Slagteriernes Forskningsinstitut) vom 7. 11. 2000

G.I. Petersen, S. Møller (2001) Evaluation of threshold values for tainting of fish (*Oncorhynchus mykiss*) by MTBE. Bericht im Auftrag der dänischen EPA, Juni 2001, Hørsholm, Dänemark

Röder, R., K.T. v.d. Trenck, Ch. Markard, Ch. Köhl, H. Slama, (1999) Ableitungskriterien für Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 11, 212-218

Sävenhed R, Borén H, Grimvall A, and Lundgren BV (1988): Combined Chemical and Sensory Analysis of Organic Compounds in Drinking Water, in: *Organic Micropollutants in Drinking Water. Water Pollution Research Report 9* (Rivera J and Angeletti G, eds.), Commission of the European Communities, 1988 (ISBN 2 87263 006 6), pp. 188-194

Scholz, W. (2001) Risikobewertung der Kraftstoffkomponente Methyl-tertiär-Butylether (MTBE). Unveröffentlichter Entwurf zum gegenwärtigen Stand der Risikobewertung des MTBE aus Sicht der Abteilung 3 der LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe (10 Seiten, 17 Literaturzitate)

Schwartz, D.A. (1999) MTBE health assessment may loosen California's drinking water standard. *Environmental Science & Technology*, Feb. 1, 60A-61A

US-EPA (1997): Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis of Methyl-Tertiary-Butyl Ether (MTBE). *Office of Water, Fact Sheet, December 1997*

v.d. Trenck, K.T. (2002) Grundwasser-Geringfügigkeitsschwelle für MTBE. S. 98-102 in W. Scholz, Hrsg., „MTBE-Fachgespräch am 21. 2. 2002 in Karlsruhe – Tagungsband“. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe

WHO (1993): *Guidelines for drinking water quality, 2nd ed., vol 1, Geneva 1993, pp. 122-123*

WHO (1998a) Methyl tertiary-butyl ether (MTBE). Environmental Health Criteria Report No. 206, World Health Organization, Genf, Schweiz

Wnorowski AU (1992): Tastes and odors in the aquatic environment: *A review. Water SA 18 (1992): 203-214*

Phenol

Substanzname	Phenol
CAS-Nr.	108-95-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	8
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	210 (Wollin und Dieter, 2004)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	7,7 (s. Tab. 2.2.1 im Textteil des Berichts)

Erläuterung

Für die Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen sind eine Vielzahl von Phenolverbindungen relevant. Insofern bietet allein der Geringfügigkeitsschwellenwert für Phenol keine ausreichende Beurteilungsgrundlage für die praktische Anwendung. In der Praxis ist die Anwendung von Überblicksanalysenverfahren üblich. Im allgemeinen werden Einzelstoffe erst dann quantitativ analysiert und bewertet, wenn Screeningverfahren das Vorhandensein von Phenolverbindungen anzeigen.

Bevor ein GFS-Summenwert für Phenolverbindungen zum Vergleich mit den Ergebnissen eines Screeningverfahrens abgeleitet werden kann, müssen zunächst die Geringfügigkeitsschwellen für die relevanten Einzelstoffe toxikologisch begründet werden.

Die toxikologische Ableitung führt zu einem Wert in Höhe von 210 µg/L (Wollin und Dieter, 2004). Ausschlaggebend für die Ableitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes von Phenol ist demnach der PNEC (aquat.) - Wert von 8 µg/L.

Humantoxikologische Bewertung

Phenol wird zu 80-90 % 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 für 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 – 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, 2003; U.S. EPA, 2002; RAR, 2002).

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, Ausschuss für Gefahrstoffe, 2002) (RAR 2002).

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) (vgl. auch RAR 2002).

Kanzerogenität

Phenol ist kein Kanzerogen aber wegen seiner gewebezerstörenden Eigenschaft ein starker Tumor-Promotor (RAR 2002). 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) (vgl. auch RAR 2002).

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 tolerablen 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 von 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 Körpergewichtsentwicklung.

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) (vorläufig). 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 zu Bewertung der Immuntoxizität und der kleineren Tierzahlen von 5 pro Gruppe gegenüber den üblicherweise verwendeten 8 Tieren resultieren. Im Risk Assessment Report Phenol (RAR 2002) 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 im RAR 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 mit Stand 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).

Die toxikologisch begründete GFS wird in unserem Fall 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

Alle im folgenden zur ökotoxikologischen Bewertung herangezogenen Daten und Literaturverweise gehen auf den nach europäischem Chemikalienrecht vorgelegten Bericht zur Risikobewertung von Phenol im Entwurf vom 12.11.2002 zurück (RAR 2002).

Maßgebend für die ökotoxikologische Bewertung ist die im RAR 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). Mit diesem Test wurde eine EC10 von 2 µg/L in hartem Wasser bestimmt. 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 and 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(aquatisch) aus der niedrigsten NOEC dividiert durch den Abstandsfaktor 10: $PNEC_{\text{aqua}} = 77 \mu\text{g/L} / 10 = 7.7 \mu\text{g/L}$.

Exposition und Risikobewertung:

Ausgehend vom Verhältnis der PNEC zu den erwarteten Konzentrationen in den einzelnen Umweltkompartimenten wird im RAR das Risiko beurteilt. Danach bedarf es in Bezug auf das aquatische Kompartiment keiner risikomindernden Maßnahmen über die bereits getroffenen hinaus. Anders wird die lokale Situation an den Standorten industrieller Kläranlagen eingeschätzt. Phenol gelangt als Produkt des menschlichen Stoffwechsels auch über kommunale Kläranlagen in Gewässer. Es wird angenommen, dass eine Person etwa 40 mg Phenol pro Tag allein über den Urin ausscheidet. Entsprechend werden im RAR Konzentrationen von 22.57 µg/L Phenol im ungereinigten kommunalen Abwasser benannt, so dass bei ungenügender Abwasserbehandlung lokal Risiken bestehen könnten. Weitere unkontrollierte Freisetzungen von Phenol in die Umwelt, die zur Einschätzung des Risikos für die aquatische (und terrestrische) Umwelt weiterer Informationen bedürfen, sind u.a. Deponien ohne Fassung des Sickerwassers sowie die intensive Ausbringung von Gülle auf landwirtschaftlichen Flächen.

Lt. RAR sind die diffusen Phenol- Emissionen durch Automobilabgase, menschliche und tierische Stoffwechselprodukte sowie verschiedene Verbrennungsprozesse höher als die industriellen Emissionen.

Für die Risikobewertung werden auch *lokale* Szenarien entsprechend des Technischen Leitfadens (TGD) berücksichtigt. Danach wird z.B. die Phenolkonzentration im Grundwasser als Konzentration im Bodenporenwasser unter landwirtschaftlich genutztem Boden nach Klärschlammaufbringung berechnet und führt zu einem Wert von 0,94 µg/L.

Ubiquitäre Belastungen von Phenol in Grundwässern liegen in der Regel $< 0,01 \mu\text{g/L}$, Grundwasserbelastungen auf Kokerei-Geländen wurden ab $0,2\text{-}3,3 \mu\text{g/L}$ nachgewiesen (BUA, 1998, Hassauer et al., 2001).

Literatur

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

Brauer, L. (1998) Phenol. In: Gefahrstoffsensibilisierung. Loseblattwerk, 30. Erg. Lfg. 12/98, eco-med 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

Hassauer, M., K. Kalberlah, P. Griem (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., R.P. Sharma, R.D. Parker, R.A. Coulombe (1992): Immunological and neuro-biochemical alterations induced by repeated oral exposure of phenol in mice. European J. Pharmacol. 228:107-114

ITER (International Toxicity Estimates for Risk) (2004): <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~udOg7i:1>

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

TrinkwV (2001) Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 24, 959ff.

UBA (2000): Schudoma, D.: Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00, Umweltbundesamt, Berlin

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>

RAR (2002) Phenol - Risk Assessment Report (RAR), Entwurf vom 21.11.2002, federführender EU- Mitgliedsstaat: Deutschland, vertreten durch das Umweltbundesamt (UBA) und

das Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV), siehe Tabelle 2.2.1 im Textteil des Berichtes

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

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

Nonylphenol

Substanzname	Nonylphenol (= 4-Nonylphenol, verzweigt, und Nonylphenol-Isomere)
CAS-Nr.	84852-15-3 und 25154-52-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/l)	0,3
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	50 (RAR, 2002)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,33 (RAR, 2002) 0,3 (Entwurf einer Zielvorgabe für Süßwasser; Herrchen et al., 1999), Prioritärer gefährlicher Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Ableitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Ökotoxikologische Bewertung

Alle im folgenden zur ökotoxikologischen Bewertung herangezogenen Daten und Literaturverweise gehen auf den nach europäischem Chemikalienrecht vorgelegten Bericht zur Risikobewertung (RAR, 2001).

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 *Hyaella azteca* mit einer Effektkonzentration EC_{50} von 0.0207 mg/l nach 96 Stunden. Die Langzeitstudien zeigen die Süßwasseralge *Scenedesmus subspicatus* bei einer Effektzeit 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(aquatisch) aus der niedrigsten NOEC dividiert durch den Abstands faktor 10: $PNEC_{aqua} = 3,3 \mu\text{g/l} / 10 = 0,33 \mu\text{g/l}$.

Literatur

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

Herrchen, M., M. Müller, A. Storm (1999) Ableitung von Zielvorgaben für prioritäre Stoffe zum Schutz von Oberflächengewässern; Umweltbundesamt, Berlin, F+E-Vorhaben 297 24 309/02; zit. in UBA (2000)

RAR (2001) European Union Risk Assessment Report – 4 Nonylphenyl (branched) and nonylphenol, Final Report April 2001, United Kingdom, siehe Tabelle 2.2.1 im Textteil des Berichtes

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Chlorphenole, gesamt

Substanzname	Chlorphenole, gesamt
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	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	1 (Dieter, 2001, WHO, 1996)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	1 für Trichlorphenole (jeweils Einzelstoffe) 10 für Mono- und Dichlorphenole (jeweils Einzelstoffe, LAWA, 2003) 25 Chlorphenol, 15 Dichlorphenol, 3 Trichlorphenol, 1 Tetrachlorphenol (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Ableitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien, die von den niedrigen Geruchs- und Geschmacksschwellenwerten einiger Chlorphenole (insbesondere 2-Chlorphenol; 2,4-Dichlorphenol; 2,6-Dichlorphenol) bestätigt werden. 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 den Qualitätszielverordnungen der Länder werden folgende Qualitätsziele für Stoffe im Sinne des Artikels 7 der Richtlinie 76/464/EWG genannt (LAWA 2000):

EG-Nr.	Stoffname	QZ	Einheit
33	2-Chlorphenol	10	µg/L
34	3-Chlorphenol	10	µg/L
35	4-Chlorphenol	10	µg/L
64	2,4-Dichlorphenol	10	µg/L
122	Trichlorphenole	1	µg/L
(122)	2,4,5-Trichlorphenol	1	µg/L
(122)	2,4,6-Trichlorphenol	1	µg/L
(122)	2,3,4-Trichlorphenol	1	µg/L
(122)	2,3,5-Trichlorphenol	1	µg/L
(122)	2,3,6-Trichlorphenol	1	µg/L

(122) 3,4,5-Trichlorphenol 1 µg/L

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Dieter, HH (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

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

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

Hexachlorbenzol

Substanzname	Hexachlorbenzol (HCB)
CAS-Nr.	118-74-1
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,1 (WHO, 1996)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,01 (UBA, 1994a) 0,009 (UBA, 2000); 0,0021 (de Bruijn et al., 1999) prioritärer gefährlicher Stoff nach EU Wasser- rahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Hexachlorbenzol ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,01 µg/l festgelegt

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E van de Plassche. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

UBA (1994a) Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern, bearbeitet von C. Gottschalk, UBA-Texte 44/94, Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

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

Chlorbenzole (gesamt)

Substanzname	Chlorbenzole (gesamt)
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	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	20 Trichlorbenzole, 300 1,4-Dichlorbenzol, 1000 1,2-Dichlorbenzol (WHO, 1996)
Ästhetisch begründeter Wert	1 (siehe Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L):	
Umweltqualitätsnorm	1 Chlorbenzol; 10 je Dichlorbenzol; 1 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (LAWA, 2003)
PNEC (aquat.)	20 1,4-Dichlorbenzol; 4 1,2,4-Trichlorbenzol (s. Tab. 2.2.1 Textteil des Berichts)
LAWA ZV	10 1,4-Dichlorbenzol; 8 1,2,3-Trichlorbenzol; 20 1,3,5-Trichlorbenzol; 4 1,2,4-Trichlorbenzol; 0,01 Hexachlorbenzol* (UBA, 1994)
MPC	690 Chlorbenzol; 250 je Dichlorbenzol; 67 je Trichlorbenzol; 24 je Tetrachlorbenzol; 0,3 Pentachlorbenzol; 0,009 Hexachlorbenzol (de Bruijn et al., 1999)
Sonstige	Hexachlorbenzol, Pentachlorbenzol. prioritärer gefährlicher Stoff, Trichlorbenzol zu überprüfender prioritärer Stoff nach EU Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

* eigenes Datenblatt

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Ableitung der Geringfügigkeitsschwellenwerte sind ökotoxikologische und ästhetische Kriterien.

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 des 1,2-Dichlorbenzols in Wasser eine Spanne von 2 bis 10 µg/L an.

Für **1,3-Dichlorbenzol** liegen nicht genügend 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 krebs-erregenden Stoffe eingestuft. Weil der Stoff aber nicht als gentoxisch 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 µg/(kg·d), dem LOAEL einer 2jährigen Schlundsondenapplikations-Studie mit Ratten, und einem Unsicherheitsfaktor von 1000 sowie einer rechnerischen Korrektur der behandlungsfreien Wochenenden.

Weil aber auch für das 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 Geruchswahrnehmungsschwelle einen Bereich von 0,3 bis 30 µg/L an.

Mit **Trichlorbenzol** wurden keine Kanzerogenitätsstudien durchgeführt, aber nach den verfügbaren Daten ist keines der drei Isomere gentoxisch. 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.

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

Brauer, L (2001) 1,2- sowie 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol. In: Gefahrstoffsensibilisierung. Loseblattwerk, 45. Erg. Lfg. 12/01, ecomed Verlag, Landsberg

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E van de Plassche. (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

UBA 1994: Gottschalk, C.: Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern, UBA-Texte 44/94, Umweltbundesamt, Berlin

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. Bearbeitet von Schudoma, D; UBA-Texte 24/00, Umweltbundesamt, Berlin

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

Epichlorhydrin

Substanzname	Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-epoxy-propan, Chlormethyloxiran)
CAS-Nr.	106-89-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	10 (LAWA, 2003)

Erläuterung:

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

Literatur:

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

PSMBP, gesamt

Substanzname	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (PSMBP), gesamt
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,5
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	

Erläuterung:

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

PSMBP, Einzelstoff

Substanzname	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (PSMBP), Einzelstoff
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1; 0,03 Aldrin*; 0,03 Dieldrin*; 0,03 Heptachlor*; 0,03 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; 0,1 2,4-D; 0,1 Bentazon; 0,003 Chlordan* (cis und trans); 0,07 Coumaphos; 0,1 Demeton; 0,1 Demeton und Verbindungen; 0,1 Demeton-o; 0,1 Demeton-s; 0,1 Demeton-s-methyl-sulphon; 0,01 Dibutylzinn-Kation*; 0,1 Dichlorprop; 0,1 Dimethoat; 0,004 Disulfoton*; 0,1 Heptachlor; 0,1 Heptachlorepoxid; 0,1 Linuron; 0,1 MCPA; 0,1 Mecoprop; 0,1 Methamidophos; 0,0002 Mevinphos*; 0,1 Monolinuron; 0,1 Omethoat; 0,1 Oxydemeton-methyl; 0,008 Phoxim*; 0,1 Propanil; 0,1 Pyrazon (Chloridazon); 0,001 Tetrabutylzinn*; 0,03 Triazophos*; 0,002 Trichlorfon*; (LAWA, 2003)
PNEC (aquat.) LAWA ZV	0,5 Ametryn; 0,01 Azinphos-methyl*; 70 Bentazon; 0,6 Bromacil; 10 Chloridazon; 0,4 Chlortoluron; 0,0006 Dichlorvos*; 2 2,4-D; 10 Dichlorprop; 0,2 Dimethoat; 0,05 Diuron*; 0,005 Endosulfan*; 0,004 Etrimphos*; 0,009 Fenitrothion; 0,004 Fenthion*; 0,3 gamma HCH (Lindan); 0,07 Hexazinon*; 0,3 Isoproturon; 0,3 Linuron; 0,02 Malathion*; 2 MCPA; 50 Mecoprop; 0,4 Metazachlor; 2 Methabenzthiazuron; 0,2 Metolachlor; 0,005 Parathion-ethyl*; 0,02 Parathion-methyl*; 0,5 Prometryn; 0,1 Simazin; 0,5 Terbutylazin; 0,03 Triazophos*; 0,03 Trifluralin*; 0,0001 Tributylzinn*; 0,0005 Triphenylzinn* (LAWA 1998b; Kussatz et al., 1999)
MPC Sonstige	z.T. Prioritäre Stoffe nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

*siehe Datenblatt

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung. Stoffe, bei denen Kriterien zu anderen Geringfügigkeitswerten führen, sind einzeln mit Datenblättern berücksichtigt (*).

Anmerkung

Folgende Stoffe sind in Anhang X „Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgeführt:

Prioritärer Stoff: Alachlor, Chlorthalphenos.

Zu untersuchender prioritärer gefährlicher Stoff: Atrazin, Chlorpyrifos, Diuron, Endosulfan, Isoproturon, Pentachlorphenol, Simazin, und Trifluralin.

Prioritärer gefährlicher Stoff: Hexachlorbenzol, gamma-HCH, Tributylzinnverbindungen.

Literatur

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. Bearbeitet von Schudoma, D; UBA-Texte 24/00, Umweltbundesamt, Berlin

Aldrin

Substanzname	Aldrin
CAS-Nr.	309-00-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,03
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,0009 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Aldrin eine Geringfügigkeitsschwelle von 0,01 µg/L festgelegt.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Azinphos-methyl

Substanzname	Azinphos-methyl
CAS-Nr.	86-50-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,01 (LAWA, 1998b, Kussatz et al., 1999) 0,012 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

Chlordan

Substanzname	Chlordan
CAS-Nr.	57-74-9
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,003
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1
Analog TrinkwV vorgeschlagener Wert Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (UBA) LAWA ZV MPC Sonstige	0,003 (LAWA, 2003) 0,002 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien nach der Musterverordnung über Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe und zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch Programme (LAWA, 2000).

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Dichlorvos

Substanzname	Dichlorvos
CAS-Nr.	62-73-7
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,0006 (LAWA, 1998b, Kussatz et al., 1999) 0,0007 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Dichlorvos eine Geringfügigkeitsschwelle von 0,01 µg/L festgelegt.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

Dieldrin

Substanzname	Dieldrin
CAS-Nr.	
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,03
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,012 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Disulfoton

Substanzname	Disulfoton
CAS-Nr.	298-04-4
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,004
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1
Analog TrinkwV vorgeschlagener Wert Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC LAWA ZV MPC Sonstige	0,004 (LAWA, 2003) 0,082 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien nach der Musterverordnung über Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe und zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch Programme (LAWA, 2000).

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Diuron

Substanzname	Diuron
CAS-Nr.	330-54-1
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,05
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,05 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,43 (de Bruijn et al., 1999) Zu überprüfender prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Endosulfan

Substanzname	Endosulfan
CAS-Nr.	115-29-7
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,005 (LAWA 1998b); Kussatz et al., 1999) 0,02 (de Bruijn et al., 1999) Zu überprüfender prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmen-richtlinie (EU, 2001)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Endosulfan eine Geringfügigkeitsschwelle von 0,01 µg/L festgelegt.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

Etrimfos

Substanzname	Etrimfos
CAS-Nr.	38260-54-7
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,004 (LAWA 1998b; Kussatz et al., 1999)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Etrimfos eine Geringfügigkeitsschwelle von 0,01 µg/L festgelegt.

Literatur

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Fenitrothion

Substanzname	Fenitrothion
CAS-Nr.	122-14-5
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,009 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,009 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Fenitrothion eine Geringfügigkeitsschwelle von 0,01 µg/L festgelegt.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

Fenthion

Substanzname	Fenthion
CAS-Nr.	55-38-9
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,004 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,003 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Fenthion eine Geringfügigkeitsschwelle von 0,01 µg/L festgelegt.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

Heptachlor

Substanzname	Heptachlor
CAS-Nr.	76-44-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,03
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,03
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,1 (LAWA, 2003) 0,0005 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

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

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Heptachlorepoxid

Substanzname	Heptachlorepoxid
CAS-Nr.	1024-57-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,03
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,03
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,1 (LAWA, 2003) 0,0005 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

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

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Hexazinon

Substanzname	Hexazinon
CAS-Nr.	51235-04-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,07
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,07 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

Malathion

Substanzname	Malathion
CAS-Nr.	121-75-5
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,02
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,02 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,013 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

Mevinphos

Substanzname	Mevinphos
CAS-Nr.	7786-34-7
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,0002
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1
Analog TrinkwV vorgeschlagener Wert Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC LAWA ZV MPC Sonstige	0,0002 (LAWA, 2003) 0,002 (de Bruijn et al., 1999) 0,0002 (IKSR, 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven; zit. in UBA, 2000

IKSR (1999) Stoffdatenblatt, Zusammenfassung. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz (Az. 42-98d rev. 24. 10. 99, unveröffentlicht); zit. in UBA, 2000

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Parathion-ethyl

Substanzname	Parathion-ethyl, Parathion
CAS-Nr.	56-38-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,005 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,002 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Parathion-ethyl eine Geringfügigkeitsschwelle von 0,01 µg/L festgelegt.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Parathion-methyl

Substanzname	Parathion-methyl
CAS-Nr.	298-00-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,02
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,02 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,011 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Pentachlorphenol

Substanzname	Pentachlorphenol
CAS-Nr.	87-86-5
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,1
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☒ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	4 (de Bruijn et al., 1999) Zu überprüfender prioritärer gefährlicher Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Pentachlorphenol ist ein pestizider Wirkstoff. Maßgeblich für die Festlegung der GFS ist deshalb der Grenzwert der TrinkwV 2001 in Höhe von 0,1 µg/L für Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (PSMB) .

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

TrinkwV (2001) Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 24, 959ff. In Kraft getreten am 1. 1. 2003.

Phoxim

Substanzname	Phoxim
CAS-Nr.	14816-18-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,008
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1
Analog TrinkwV vorgeschlagener Wert Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC LAWA ZV MPC Sonstige	0,008 (LAWA, 200s)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Triazophos

Substanzname	Triazophos
CAS-Nr.	24017-47-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,03
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,03 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,032 (de Bruijn et al., 1999, zit. In UBA 2000)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven, zit. in UBA, 2000

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer; UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Trichlorfon

Substanzname	Trichlorfon
CAS-Nr.	52-68-6
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,002
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1
Analog TrinkwV vorgeschlagener Wert Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC LAWA ZV MPC Sonstige	0,002 (LAWA, 2003) 0,001 (de Bruijn et al., 1999)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven, zit. in UBA, 2000

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Trifluralin

Substanzname	Trifluralin
CAS-Nr.	1582-09-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,03
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/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.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,03 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,037 (de Bruijn et al., 1999) Zu überprüfender prioritärer Stoff nach EU-Wasserrahmen-richtlinie (EU, 2001)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Literatur

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven, zit. in UBA, 2000

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998.

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Dibutylzinn

Substanzname	Dibutylzinn (DBT)
CAS-Nr.	14488-53-0 (Kation)
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	2 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,01 (LAWA, 2003)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien.

Humantoxikologische Bewertung:

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).

Innerhalb homologer Klassen ist die biologische Aktivität der Triorganozinnverbindungen am höchsten [d.h. bei $n = 3$ in der allgemeinen Formel (R_nSnX_{4-n}) ; Blunden & Evans, 1990].

Im Gegensatz zur obigen Regel ergab sich aus vergleichenden Untersuchungen der durch Di- bzw. Tributylzinnschlorid induzierten Thymus-Atrophie ergab sich eine größere Wirkstärke der Dibutylverbindung. Daraus wurde abgeleitet, daß es sich bei DBT um das mögliche Wirkprinzip von TBT handeln könnte. In ähnlicher Weise äußern Blunden und Evans (1990) die Vermutung, daß die toxische Wirkung von Tetraalkylzinnverbindungen auf das metabo-

lisch 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, wo hingegen 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).

In Zahlen ausgedrückt lassen sich dem Übersichtsartikel von Appel et al. (2000) die folgenden bewertungsrelevanten Daten entnehmen, die vom Wissenschaftlichen Lebensmittelausschuß der Europäischen Union (*Scientific Committee on Food*) erarbeitet wurden:

Gemeinsame TDI- und GFS-Werte für Di-n-butyl- und Di-n-octylzinnverbindungen

Für Di-n-octylzinnverbindungen hat dieser Ausschuß auf der Basis einer Thymusinvolutions in der zweiten Generation einen Gruppen-TDI-Wert von 0,6 µg/(kg·d) abgeleitet. Legt man die 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 L resultiert dann eine humantoxikologisch begründete GFS von ca. 2 µg/L [$0,1 \cdot 70 \text{ kg KM} \cdot 0,6 \text{ µg/(kg·d)} / (2 \text{ L/d)} = 2,1 \text{ µg/L}$].

Literatur

Appel, K.E., C. Böhme, T. Platzek, E. Schmidt, S. Stinchcombe (2000) Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln. Umweltmed. Forsch. Prax. 5(2), 67-77

Blunden, S.J. & C.J. Evans (1990) Organotin Compounds. In: O. Hutzinger, Hrsg., "The Handbook of Environmental Chemistry", Vol. 3, E "Anthropogenic Compounds", 1-44, Springer-Verlag, Berlin

LAWA (2003) Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der 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, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf Stand 2.7.2003

Ranke, J. & B. Jastorff (2000) Multidimensional risk analysis of antifouling biocides. ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 7(2) 105-114

Tributylzinn

Substanzname	Tributylzinn (TBT)
CAS-Nr.	36643-28-4 (Kation)
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,0001
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	2 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,0001 (LAWA, 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,003 (de Bruijn et al., 1999) Prioritärer gefährlicher Stoff nach EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2001)

Erläuterung:

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Wegen der LAWA-Zielvorgabe von 0,0001 µg/L, greift die Untergrenze gemäß Kap. 2.2.3 nicht für Tributylzinnsverbindungen. Es wird ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,0001 µg/L festgelegt.

Humantoxikologische Bewertung

Das kanzerogene 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).

Die orale Aufnahme hoher Dosen von Organozinnsverbindungen 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).

Das kanzerogene 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).

Innerhalb homologer Klassen ist die biologische Aktivität der Triorganozinnverbindungen am höchsten [d.h. bei $n = 3$ in der allgemeinen Formel (R_nSnX_{4-n}) ; Blunden & Evans, 1990].

Tributylzinnverbindungen

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 $25 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$. Daraus leitet die WHO (1996) unter Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 einen TDI-Wert von $0,25 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ und bei 20%iger Zuteilung zum Trinkwasserpfad einen Leitwert von $2 \mu\text{g}/\text{L}$ ab (Appel et al., 2000; Luthardt et al., 2001; UBA & BgVV, 2000). Die LD_{50} beträgt beim TBTO etwa $120 \text{ mg}/\text{kg}$ (Appel et al., 2000).

Mono- und Diorganozinnverbindungen

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, wo hingegen 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).

In Zahlen ausgedrückt lassen sich dem Übersichtsartikel von Appel et al. (2000) die folgenden bewertungsrelevanten Daten entnehmen (TDI-Werte), die vom Wissenschaftlichen Lebensmittelausschuß der Europäischen Union (*Scientific Committee on Food*) erarbeitet wurden:

Für Di-n-octylzinnverbindungen $0,6 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, für Methylzinnverbindungen $3 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, für Di-n-dodecylzinn-bis(iso-octylmercapto-acetat) $200 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ und für Mono-n-dodecylzinn-tris(iso-octylmercapto-acetat) $400 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$. 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 $20 \mu\text{g Sn}/(\text{kg}\cdot\text{d})$.

Für eine gleichzeitige Belastung mit insbesondere Tributyl-, Dibutyl-, Dioctyl- und Triphenylzinnverbindungen können wegen der ähnlichen immuntoxikologischen Wirkprofile in sub-chronischen und chronischen Fütterungsstudien mit Nagern (z.B. Verminderung der Leukozytenzahl, erniedrigtes Milz- und Thymusgewicht) Kombinationswirkungen nicht ausgeschlossen werden.

Organozinnverbindungen in Pflanzenschutzmitteln

Die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Fentin, Fenbutatin-oxid und Azocyclotin/Cyhexatin zeichnen sich durch ein hohes toxisches Potential aus. So setzt eine Bewertung von Fentin-acetat/Fentin-hydroxid im Auftrag der EG für diesen Stoff einen ADI-Wert von $0,4 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ fest, während für Fenbutadion-oxid von der WHO ein ADI-Wert von $30 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ angegeben wird.

Für das Azocyclotin und dessen Metaboliten Cyhexatin gilt ein ADI-Wert der WHO von $7 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$. 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 und damit die im Folgenden ökotoxikologisch begründete Wirkungsschwelle 1000fach überschreiten.

Ökotoxikologische Bewertung

Organozinnverbindungen haben einen breiten Anwendungsbereich. Triorganozinnverbindungen (Tributyl-, Triphenyl- und Tricyclohexylzinnverbindungen) werden als Fungizide, Algizide und Akarizide eingesetzt. Im Vordergrund des Interesses steht gegenwärtig das Tributylzinn und dessen Eintrag in das marine System durch Anwendung von Tributylzinnoxid (TBTO) in *Antifouling*farben zum Bewuchsschutz von Schiffsrümpfen. Diese Anwendung führt zu hohen Konzentrationen an TBT-Verbindungen im Wasser, Sediment und in Lebewesen, insbesondere in der Nähe von Häfen und Werften. Dort sind nachgewiesene Konzentrationen so hoch, daß freilebende Tiere geschädigt werden. Schon bei Konzentrationen von wenigen Nanogramm pro Liter zeigen bestimmte Schneckenarten Auswirkungen auf das Hormonsystem (Appel et al., 2000; Blunden & Evans, 1990). Neuere Untersuchungen weisen darauf hin, daß es auch bei Fischen zu Veränderungen des Sexual-Hormonsystems kommt.

In Deutschland wurde die Verwendung zinnorganischer Verbindungen zur Bewuchsverhinderung von Schiffen unter 25 m Länge schon 1989 verboten (ChemVerbotsV, 2000). Verschiedene Untersuchungen haben allerdings gezeigt, daß seitdem keine signifikante Abnahme der TBT-Belastung im Wasser der Nord- und Ostseeküste festgestellt wurde (Appel et al., 2000). Daher soll das Verbot ab 2003 auf alle Schiffsgrößen ausgeweitet werden (GDCh, 2000).

Das Gefährdungspotential der Organozinnverbindungen für das terrestrische Umweltkompartiment ist wahrscheinlich gering (IPCS, 1999).

Bei Wasserorganismen wurden ökotoxische Wirkungen des Tributylzinnoxids sowohl in Kurz- als auch in Langzeituntersuchungen beobachtet. Für Bakterienstämme werden Werte von <1 bis zu 300 mg/L für die akute Toxizität (minimale Hemmkonzentration) angegeben. Bei 5 mg/L tritt eine Atmungshemmung von biologischem Klärschlamm auf. Die akute Toxizität (LC₅₀ bzw. EC₅₀ bei verschiedenen Mikroorganismen und Algen) liegt zwischen 0,3 und 40 µg/L TBT. In Langzeitversuchen (45 und 48 Tage) erwiesen sich Austernlarven als sehr empfindlich. Geringe Effekte auf das Wachstum wurden noch bei Konzentrationen von 20 bis 60 ng/L beobachtet (BUA, 1989). Der Laich der Pazifischen Auster wird durch TBTO-Konzentrationen ab 20 ng/L im Wachstum gehemmt, und die Kalkeinlagerung schon bei weniger als 2 ng Sn/L gestört (IPCS, 1999).

Auch klassische aquatische Testorganismen reagieren sehr empfindlich auf Tributylzinnverbindungen. Für *Daphnia magna* liegt die NOEC bei 21-tägiger Exposition bei 0,19 µg/L, und für *Tubifex tubifex* wurde eine letale Konzentration von 0,1 µg/L (96-h LC₅₀) ermittelt (IPCS, 1999).

Die Primärproduktion eines natürlichen Ökotox im Ontariosee wurde durch 3 µg/L an TBTO um 50% reduziert. In Laborversuchen lagen die Hemmkonzentrationen für das Wachstum einzelner Algenspezies zwischen 5 und 64 µg/L (4-h IC₅₀ für *Ankistrodesmus falcatus* bzw. 96-h EC₅₀ für *Scenedesmus pannonicus*). Die Toxizität für marine Mikroorganismen variiert

über einen großen Bereich je nach Studie und untersuchter Spezies. Für Meeresalgen algizide Konzentrationen streuen nach verschiedenen Literaturangaben zwischen 1 und >1000 µg/L. NOEC-Werte sind schwierig anzugeben, liegen aber unter 100 ng/L für einige Spezies. Die Sporenentwicklung der grünen Makroalge *Enteromorpha intestinalis* erwies sich als sehr empfindlich auf TBTO mit einer Hemm-konzentration von 1 ng/L (EC₅₀ bei 5tägiger Exposition). Ebenso empfindlich reagieren Süßwasserschnecken (*Biomphalaria glabrata* und *Bulinus*) auf TBTO. Eine Konzentration von 10 µg/L reichte aus, um eine ganze Population von *B. glabrata* binnen 5 Tagen zu töten. Von frisch geschlüpften Exemplaren dieser Art überlebten nur 5% eine Konzentration von 1 µg/L, und Konzentrationen von 10 und 1 ng/L führten bei beiden Spezies zu einer signifikant verringerten Eiablage (ICPS, 1990 und 1999; Ranke & Jastorff, 2000).

Der Einsatz von Tributylzinnverbindungen als *Antifouling*mittel hat bei marinen weiblichen Vorderkiemenschnecken (*Prosobranchia*) vieler Arten zur Vermännlichung geführt. Mit diesem sog. Impossexphänomen der Prosobranchier ist eine empfindliche TBT-Schadwirkung aufgedeckt worden, die bereits bei Konzentrationen von unter 1 ng Sn/L auftritt. Diese hohe Sensitivität von Mollusken gegenüber TBT hat zu Reproduktionsstörungen und in deren Folge zum Verschwinden ganzer Populationen einzelner Spezies geführt (Appel et al., 2000). Als Wirkungsmechanismus wird angenommen, daß TBT die Aromatase hemmt, die für die Aromatisierung der Androgene Androstendion und Testosteron zu den Östrogenen Östron und 17β-Östradiol verantwortlich ist. Bei TBT-exponierten weiblichen Tieren kommt es dann zu einem Anstieg der Androgentiter, vor allem des Testosterongehaltes, der zur Vermännlichung führt. In einer fachöffentlichen Anhörung über zinnorganische Verbindungen wird als niedrigste Wirkungsschwelle für pathomorphologische Veränderungen im Genitalbereich von Purpurschnecken ein Wert von 1,2 ng/L TBT genannt (UBA & BgVV, 2000).

Erste ökotoxische Wirkungen der Tributylzinnverbindungen setzen bei ca. 1 ng/L ein. Wegen der LAWA-Zielvorgabe von 0,0001 µg/L wird dieser Wert als Geringfügigkeitsschwellenwert für Grundwasser empfohlen.

Mit der Ableitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes für Tributylzinnverbindungen erübrigt sich die Ableitung eines Geringfügigkeitsschwellenwertes für die Tetrabutylzinnverbindungen, da Tetrabutylzinnverbindungen über Tri-, Di- und Monobutylzinnverbindungen abgebaut werden und zudem nicht so leicht löslich sind wie die Tributylzinnverbindungen. Insofern sind zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen (mit den Geringfügigkeitsschwellenwerten) besonders die Tributylzinnverbindungen relevant.

Literatur

Appel, K.E., C. Böhme, T. Platzek, E. Schmidt, S. Stinchcombe (2000) Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln. Umweltmed. Forsch. Prax. 5(2), 67-77

Blunden, S.J. & C.J. Evans (1990) Organotin Compounds. In: O. Hutzinger, Hrsg., "The Handbook of Environmental Chemistry", Vol. 3, E "Anthropogenic Compounds", 1-44, Springer-Verlag, Berlin

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven; zit. in UBA, 2000

BUA (1989) Tributylzinnchlorid (Bis-[tri-n-butylzinn]-oxid). Stoffbericht 36 des Beratergremiums für umweltrelevante Altstoffe (BUA); VCH, Weinheim

ChemVerbotsV (2000) Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz - Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV) vom 19. Juli 1996, Bundesgesetzblatt Teil I 1996 S. 1151, zuletzt geändert am 16. 6. 2000, Bundesgesetzblatt Teil I 2000 S. 932

GDCh (2000) Tributylzinn. Meldung der Gesellschaft Deutscher Chemiker. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 12(2), 90

EU (2001) Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 331/1 vom 15. 12. 2001

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

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b) Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

Luthardt, P., J. Schulte, M. Strickeling (2001) Tributylzinn auf dem Weg zu den 'Top of the POPs'? UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13(6), 347-352

Ranke, J. & B. Jastorff (2000) Multidimensional risk analysis of antifouling biocides. ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. 7(2) 105-114

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

UBA & BgVV (2000) Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin über eine fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000. Berlin, Juni 2000

Triphenylzinn

Substanzname	Triphenylzinn (TPhT)
CAS-Nr.	668-34-8 (Kation)
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,01
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☐ Analog TrinkwV ☒ Ökotoxizität ☒ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	0,1
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	1 (s. Erläuterung)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,0005 (LAWA 1998b; Kussatz et al., 1999) 0,005 (de Bruijn et al., 1999, zit. In UBA 2000)

Erläuterung

Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes sind ökotoxikologische Kriterien. Gemäß Kap. 2.2.3 wird für Triphenylzinn ein Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,01 µg/L festgelegt.

Humantoxikologische Bewertung

Die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Fentin, Fenbutatin-oxid und Azocyclotin/Cyhexatin zeichnen sich durch ein hohes toxisches Potential aus. Für die Triphenylzinn-Verbindungen Fentin-acetat/Fentin-hydroxid setzt eine Bewertung im Auftrag der EG einen ADI-Wert von 0,4 µg/(kg·d) fest, während für Fenbutatin-oxid 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 und damit die ökotoxikologisch begründete Wirkungsschwelle 1000fach überschreiten.

Literatur

Appel, K.E., C. Böhme, T. Platzek, E. Schmidt, S. Stinchcombe (2000) Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln. Umweltmed. Forsch. Prax. 5(2), 67-77

de Bruijn, J., T. Crommentuijn, K. van Leeuwen, E. van de Plassche (1999) Environmental risk limits in The Netherlands. National Institute of Public Health and Environment, RIVM Report 601 640 001, NL-Bilthoven; zit. in UBA, 2000

Kussatz, C., D. Schudoma, C. Throl, C. Rauert (1999) Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. UBA-Texte 76/99, Umweltbundesamt, Berlin; zit. in UBA (2000)

LAWA (1998b) Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin 1998

UBA (2000) Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern - Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte 24/00; Bearbeitung: D. Schudoma; Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin

Nitropenta

Substanzname	Nitropenta
CAS-Nr.	78-11-5
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	10
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	10 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	s. Erläuterung (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Die ökotoxikologische Datenbasis ist zur Ableitung einer GFS nicht ausreichend. Nach den vorliegenden Daten ist aber nicht zu erwarten, dass eine ökotoxische Wirkung unterhalb des humantoxikologisch abgeleiteten Wertes auftreten könnte. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb die humantoxikologische Bewertung.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

Nitropenta (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 Schwächeanfällen, Schwindel, Übelkeit und Kopfschmerzen. Die Resorption des PETN erfolgt langsamer als beispielsweise vom Nitroglycerin her bekannt; deshalb wird PETN eher in der Langzeittherapie und Prophylaxe benutzt und nicht zur Behandlung akuter Anfälle. 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 gentoxisch. In der Säugerzellkultur wurden eine nichtdosisabhängige Zunahme der SCE-Raten, nicht jedoch Chromosomenaberrationen gefunden.

In einer Kanzerogenitätsstudie an B6C3F1-Mäusen und F-344-Ratten wurden keine statistisch signifikant erhöhten Tumorzinidenzen beobachtet; in der Ratte traten marginal erhöhte Adenome und Karzinome der Zymbaldrüse in der Niedrig- und Hochdosisgruppe auf. PETN wirkt kaum reizend, jedoch sensibilisierend.

TRD-Wert der oralen Exposition

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 SF 100 resultiert mit der Körperdosis 0,28 mg/(kg · d) einer angenommenen Resorption von 100 % ein TRD-Wert von (gerundet) 3 µg/(kg · d). Der SF 100 berücksichtigt mit jeweils SF 10 die Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NO-AEL und den Schutz empfindlicher Personengruppen.

Aus der 2-Jahresstudie des NTP an der Ratte würde eine deutlich höhere Körperdosis (NO-AEL (oral): 165 mg/(kg · d) bzw. TRD 1,65 mg/(kg · d)) resultieren.

Humantoxikologisch begründete GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 3 µg/(kg · d) eine GFS für Nitropenta von rechnerisch 10,5 µg/L bzw. gerundet 10 µg/L. Geruchs- und/oder Geschmacksschwellenwerte sind nicht bekannt (Brauer, 1998).

Verhalten in der Umwelt

Nitropenta (Pentaerythritol tetranitrat, PETN) besitzt eine sehr geringe Wasserlöslichkeit von 0,002 g/L und adsorbiert stark an organische Substanz enthaltende Matrices. Die berechneten und gemessenen Koc-Werte betragen 2500 L/kg bzw. 6000 L/kg und weisen die Verbindung als praktisch immobil im Boden aus (Rippen, 2001). Die berechneten Verteilungskoeffizienten log_{Pow} liegen zwischen 2,20 und 4,50 und die berechneten Bioakkumulationsfaktoren zwischen 280 und 1550 (Rippen 2001), so dass mit Bioakkumulation gerechnet werden muss. In den unterschiedlichen logPow-Werten spiegelt sich vermutlich die Unsicherheit der Algorithmen bei aliphatischen Nitroverbindungen wider (Rippen, 2001).

Ökotoxikologische Bewertung

Wirkung auf aquatische Organismen

Nach 1991 wurden nur von Drzyzga et al. (1995) 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 nur die älteren Untersuchungen von Bentley et al. von 1975 vor, in denen Fische und Daphnien in akuten Tests exponiert wurden. Die EC/LC50-Werte lagen im g/L-Bereich und deuten auf eine geringe Ökotoxizität dieser Verbindung hin. Für eine sichere Beurteilung sind Daten aus Langzeitstudien erforderlich.

Diese Daten lassen keine Ableitung von Gewässer-Qualitätszielen entsprechend LAWA und EU TGD zu, da dafür Daten aus 4 Trophiestufen bzw. für das EU Konzept Daten von Fisch, Daphnie und Algen notwendig sind.

Literatur

Bentley, R.E.; B.H. Sleight III and K.J. Macek: (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

Drzyzga, O., T. Gorontzy, A. Schmidt and K.-H. Blotevogel (1995). Toxicity of explosives and related compounds to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 28, 229-235.

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

Rippen, G. (Hrsg.). (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (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., R. Triquell Salomé, M. Aguas Compaired, I. Isanta Salvadó (1988): Nitritos y nitratos organicos. Revista Assoc. Esp. Farm. Hosp. 12, 71-78

UBA (2003) (Hrsg.): Bearb. von Bachmann, G., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider: Pentaerythritol-tetranitrat (PETN). Textzahl H 766; 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

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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsallastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

2-Nitrotoluol

Substanzname	2-Nitrotoluol
CAS-Nr.	88-72-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	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	1 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	10 (RAR, Draft May 2004) 50 (UBA 1994a) analog PNEC 50 (Wenzel, 2003) analog LAWAZV 50 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

Zu den längerfristigen Wirkungen liegen Ergebnisse aus mehreren subchronischen und chronischen tierexperimentellen Studien vor. Zielorgane waren Effekte auf die 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 in einer neuen Studie nach Verabreichung an F344/N Ratten und B6C3F1 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 bzw. Krankheitssymptome nach kurzfristiger inhalativer Aufnahme.

TRD-Wert der oralen Exposition

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-SF betrug 1000 mit jeweils 10 für die Hochrechnung von subchronischer auf chronische Expositionsdauer, die Übertragung vom Tier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Unit risk – Schätzungen

Quantitative Krebsrisikoschätzungen liegen für 2-NT nicht vor. Aus den subchronischen Studien läßt sich ein CEL_{min} 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.

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis von 10 %) resultiert auf Grundlage des TRD-Wertes von 45 µg/(kg · d) eine GFS für 2-NT von (rechnerisch) 157,5 µg/L.

Maßgeblich für die Berechnung der GFS ist eine Körperdosis $CEL_{min}/100000$ 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 gentoxischen Kanzerogenen mit einem Faktor von 5,86 führt dann zu einer humantoxikologisch begründeten GFS für 2-NT in Höhe von (rechnerisch) 1,49 µg/L bzw. gerundet 1 µg/L.

Nach Brauer (1998) beträgt die Geruchsschwelle in Wasser 50 mg/m³ und die Geruchswahrnehmungsschwelle 0,13 mg/kg.

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

Aufgrund der ungenügenden Daten ist das umweltchemische Verhalten von Nitrotoluolen in Böden nicht zu beurteilen (Schneider et al. 1996).

2-NT löst sich mit 0,44 g/L mäßig in Wasser (Rippen 2001) und adsorbiert gering an Tonmineralien. Die K_d -Werte für Cäsium-Kaolinit und für K⁺-Montmorillonit betragen 3,4 L/kg bzw. 4,6 L/kg (Haderlein et al. 1993, 1996). Koc-Werte liegen nicht vor. Eine Hydrolyse ist mangels reaktiver Gruppen unwahrscheinlich (Rippen 2001). Adaptierte Mikroorganismen können Nitrotoluole abbauen, während ohne Adaption kein Bioabbau beobachtet wurde (BUA 41, 1989)

Unter anaeroben, reduktiven Bedingungen (34 mg/L H₂S) mit organischem Material aus natürlichen Gewässern wurde eine effektive abiotische Reduktion beobachtet, die mit steigendem pH-Wert zunahm (Rippen, 2001).

Berechnete und gemessene Octanol-Wasser Adsorptionskoeffizienten liegen zwischen 2,3 und 2,46 (Rippen, 2001; KowWin, 2003) und deuten auf ein geringes Bioakkumulationspotential hin. Der BCF wurde in Guppy und Karpfen mit 190 (bezogen auf Fett) bzw. 120 bestimmt (Rippen, 2001).

Wirkung auf aquatische Organismen

Urrestarazu-Ramos et al. (1998, 1999) untersuchten die Wirkung von 2-NT auf Organismen aus 4 Trophiestufen. Dabei handelte es sich um akute Toxizitätstests mit Kleinkrebsen, Schnecken und Fischen sowie den Langzeit-Tests mit Algen.

Zur Identifikation der empfindlichsten Organismengruppe und der niedrigsten Testergebnisse wurden die Daten der Studie „Rüstungsaltslasten in Niedersachsen“ (1991) mit herangezogen.

Dadurch stehen insgesamt 3 NOEC-Werte aus Langzeit-Tests mit Fischen, Kleinkrebsen und Algen sowie 1 LC50-Werte aus einem Mortalitäts-Test mit Schnecken und 1 EC50-Wert für die Wirkung auf Leuchtbakterien zur Verfügung.

Der NOEC der Reproduktionshemmung bei Daphnien erwies sich als der empfindlichste Endpunkt mit 0,5 mg/L.

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer können zur Ergänzung von NOEC-Werten aus Langzeit-Tests die EC50- bzw. LC50-Werte mit einem Faktor von 0,1 multipliziert werden. Obwohl der transformierte NOEC aus dem Leuchtbakterienhemmtest die niedrigste Effektkonzentration ergibt, wird wegen der geringen Umweltrelevanz dieses Parameters die NOEC der Daphnienreproduktion zur Ableitung des Qualitätsziels bevorzugt. Der NOEC von 0,5 mg/L wird mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert.

Es wurden Daten aus 3 Langzeit-Studien mit Standardorganismen und insgesamt 4 Trophiestufen berücksichtigt. Sie führen zu einem Wert von 0,05 mg/L für 2-Nitrotoluol. Dieser Wert ist identisch mit der LAWA Zielvorgabe, die im Umweltbundesamt (Gottschalk 1993, Irmer et al. 1994) abgeleitet wurde.

Nach der TGD der Europäischen Kommission wird bei Vorlage von 3 NOEC-Werten, die 3 Trophiestufen (Alge, Fisch und Daphnien) berücksichtigen, ein Ausgleichsfaktor von 10 angewendet. Dies ist bei den vorliegenden Daten der Fall. Es errechnet sich eine PNEC von ebenfalls 0,05 mg/L.

Der RAR 2-NT (Draft May 2004) nennt eine PNEC in Höhe von 10 µg/L.

Literatur

Brauer, L. (1998): 2-Nitrotoluol. Gefahrstoffsensorik, 30. Erg.Lfg. 12/98

BUA-Stoffbericht 41: Nitrotoluole. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) d. Ges. Dt. Chemiker (Hrsg.). VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1989.

Dunnick, J.K., M. Elwell, M.R. Bucher (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., L.T. Burka, J. Mahler, R. Sills (2003): Carcinogenic potential of o-nitrotoluene and p-nitrotoluene. *Toxicology* 183, 221-234

Gottschalk, C. (1993): Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UBA-Texte 44/94. Hrsg. Umweltbundesamt Berlin

Haderlein, S.B. and R. P. Schwarzenbach (1993). Adsorption of substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 27, 316-326.

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 30(2), 612-622.

Irmer, U., C. Markard, K. Blondzik, C. Gottschalk, C. Kussatz, B. Rechenberg and D. Schudoma (1994). Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6(1), 19-27.

KowWin (2003): Log K_{ow} Kalkulations Programm, Syracuse Research Corporation (SRC) (free online: <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>).

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

RAR (2004) European Union Risk Assessment Report 2-Nitrotoluene, Draft May 2004, Spain

Rippen, G. (Hrsg.) (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., Ottmanns, M., Hassauer, M., und Kalberlah, F. (1996). Toxikologische Bewertung von Rüstungsaltslasten. In: Martinez, D. und Rippen, G. (Hrsg.). Handbuch der Rüstungsaltslasten. 1. Auflage, ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg, S. 571 ff.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (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, Berlin

UBA (1994a): Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern, bearbeitet von C. Gottschalk, UBA-Texte 44/94

Urrestarazu-Ramos, E., C. Vermeer, W. H. J. Vaes, and J. L. M. Hermens (1998). Acute Toxicity of Polar Narcotics to Three Aquatic Species (*Daphnia magna*, *Poecilia reticulata* and *Lymnaea stagnalis*) and Its Relation to Hydrophobicity. Chemosphere 37(4), 633-650

Urrestarazu Ramos, E. U., W. H. J. Vaes, P. Mayer, and J. L. M. Hermens (1999). Algal Growth Inhibition of *Chlorella pyrenoidosa* by Polar Narcotic Pollutants: Toxic Cell Concentrations and QSAR Modeling. Aquat. Toxicol. 46(1), 1-10

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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsalastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

3-Nitrotoluol

Substanzname	3-Nitrotoluol
CAS-Nr.	99-08-1
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	10
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	10 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	50 (UBA 1994a) analog PNEC 50 (Wenzel, 2003) analog LAWAZV 50 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ästhetisch-sensorisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

Zielorgane der längerfristigen Wirkung waren Leber, Nieren, Milz und Fortpflanzungsorgane; in Kurzzeitstudien wurden vor allem neurotoxische Effekte sowie Wirkungen des Immunsystems 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.

TRD-Wert der oralen Exposition

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 nichtkanzerogene Effekte ein TRD-Wert von (gerundet) 85 µg/(kg · d). Der Gesamt-SF betrug 1000 mit jeweils 10 für die Hochrechnung subchronische auf chronische Expositionsdauer, die Übertragung vom Tier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 85 µg/(kg · d) eine GFS für 3-Nitrotoluol von rechnerisch 297,5 µg/L bzw. gerundet 300 µg/L.

Die Geruchsschwelle von 3-NT in Wasser liegt bei 10 mg/m³ (Brauer, 1998) oder umgerechnet 10 µg/L. Sie wird damit zum maßgeblichen Kriterium der Begründung einer GFS. Die GFS für 3-Nitrotoluol beträgt demzufolge 10 µg/L (ästhetisch-sensorisch begründeter Wert).

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

Aufgrund der ungenügenden Daten ist das umweltchemische Verhalten von Nitrotoluolen in Böden nicht zu beurteilen (Schneider et al. 1996).

3-NT löst sich mit 0,42 g/L mäßig in Wasser (Rippen 2001) und adsorbiert stärker an Tonmineralien als 2-NT. Die K_d-Werte für die mäßige Adsorption an Cäsium-Kaolinit und für K⁺-Montmorillonit betragen 18 L/kg bzw. 21 L/kg (Haderlein et al. 1993, 1996). K_{oc}-Werte liegen nicht vor. Eine Hydrolyse ist mangels reaktiver Gruppen unwahrscheinlich (Rippen 2001).

Adaptierte Mikroorganismen können Nitrotoluole abbauen, während ohne Adaption kein Bioabbau beobachtet wurde (BUA, 1993).

Unter anaeroben, reduktiven Bedingungen (34 mg/L H₂S) mit organischem Material aus natürlichen Gewässern wurde eine effektive abiotische Reduktion beobachtet, die mit steigendem pH-Wert zunahm (Rippen, 2001).

Berechnete und gemessene Octanol-Wasser-Adsorptionskoeffizienten liegen zwischen 2,3 und 2,53 (Rippen 2001, KowWin, 2003) und deuten auf ein geringes Bioakkumulationspotential hin. Der BCF wurde in Forelle und Guppy mit 28 bzw. 16 bestimmt (Rippen, 2001).

Wirkung auf aquatische Organismen

Brack und Frank (1998) untersuchten die Hemmung der Vermehrung von Grünalgen durch 3-NT.

Zum Erheben der empfindlichsten Organismengruppe und der niedrigsten Testergebnisse wurden die Daten der Studie „Rüstungsaltslasten in Niedersachsen“ (1991) mit herangezogen.

Es stehen insgesamt 3 NOEC-Werte aus Langzeit-Tests mit Fischen, Kleinkrebsen und Algen zur Verfügung und 1 EC₀-Wert der 16-h-Vermehrungshemmung mit Mikroorganismen. Der NOEC der Reproduktionshemmung bei Daphnien erwies sich als der empfindlichste Endpunkt mit 0,5 mg/L. Die ATP-Produktion von Grundwassermikroorganismen wurde ab 30 mg/L gehemmt.

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer wird, wenn Daten aus 4 Trophiestufen zur Verfügung stehen, der empfindlichste NOEC mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert: Damit ergibt sich ein Wert von 0,05 mg/L 3-Nitrotoluol. Dieser Wert ist identisch mit der vom Umweltbundesamt 1993 abgeleiteten Zielvorgabe (Gottschalk 1993, Irmer et al. 1994).

Nach der TGD der Europäischen Kommission wird bei Vorlage von 3 NOEC-Werten, die 3 Trophiestufen (Alge, Fisch und Daphnien) berücksichtigen, ein Ausgleichsfaktor von 10 angewendet. Dies ist bei den vorliegenden Daten der Fall. Es errechnet sich ein PNEC von 0,05 mg/L.

Literatur

Brack W., and H. Frank (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. *Gefahrstoffsensibilisierung*, 30. Erg.Lfg. 12/98

BUA-Stoffbericht 41: Nitrotoluole. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) d. Ges. Dt. Chemiker (Hrsg.). VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1989.

Dunnick, J.K., M.R. Elwell, J.R. Bucher (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

Gottschalk, C. (1993): Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UBA-Texte 44/94. Hrsg. Umweltbundesamt Berlin

Haderlein, S.B. and R. P. Schwarzenbach (1993). Adsorption of substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 27, 316-326.

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 30(2), 612-622.

Irmer, U., C. Markard, K. Blondzik, C. Gottschalk, C. Kussatz, B. Rechenberg and D. Schudoma (1994). Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6(1), 19-27.

KowWin (2003): Log Kow Kalkulations Programm, Syracuse Research Corporation (SRC) (free online: <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>)

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

Rippen, G. (Hrsg.) (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., Ottmanns, M., Hassauer, M., und Kalberlah, F. (1996). Toxikologische Bewertung von Rüstungsaltslasten. In: Martinez, D. und Rippen, G. (Hrsg.). Handbuch der Rüstungsaltslasten. 1. Auflage, ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg, S. 571 ff.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsallastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

4-Nitrotoluol

Substanzname	4-Nitrotoluol
CAS-Nr.	99-99-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	3
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	3 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	70 (UBA 1994a), analog PNEC 70 (Wenzel, 2003); analog LAWA ZV 30 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der ästhetisch-sensorisch begründete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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.

TRD-Wert der oralen Exposition

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-SF betrug 3000. Zur Hochrechnung von dem beobachteten LOAEL auf einen NOAEL wurde ein SF3 verwendet, da die Effekte beim LOAEL nur geringgradig ausgeprägt waren. Die weiteren SF betrugen jeweils 10 für die Hochrechnung von subchronischer auf chronische Expositionsdauer, die Übertragung vom Tier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2 L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 15 µg/(kg · d) eine GFS 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). Die Geruchswahrnehmungsschwelle wird damit zum maßgeblichen Kriterium der Begründung einer GFS. Die GFS für 4-Nitrotoluol beträgt demzufolge 3 µg/L (ästhetisch-sensorisch begründeter Wert).

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

Nach Schneider et al. (1996) ist aufgrund ungenügender Daten das umweltchemische Verhalten von Nitrotoluolen in Böden nicht zu beurteilen

4-NT löst sich mit 0,45 g/L mäßig in Wasser (Rippen 2001) und adsorbiert stärker an Tonmineralien als 2-NT und 3-NT. Die K_d-Werte für die mäßige Adsorption an Cäsium-Kaolinit und für K⁺-Montmorillonit betragen 54 L/kg bzw. 45 L/kg (Haderlein et al. 1993, 1996). K_{oc}-Werte für die Adsorption an Sediment werden mit 650-680 L/kg berichtet (Zhao and Lang et al. 1996).

Eine Hydrolyse ist mangels reaktiver Gruppen unwahrscheinlich (Rippen 2001). Adaptierte Mikroorganismen können Nitrotoluole abbauen, während ohne Adaption kein Bioabbau beobachtet wurde (BUA 41, 1989).

Unter anaeroben, reduktiven Bedingungen (34 mg/L H₂S) mit organischem Material aus natürlichen Gewässern wurde eine effektive abiotische Reduktion beobachtet, die mit steigendem pH-Wert zunahm (Rippen 2001).

Berechnete und gemessene Octanol-Wasser-Adsorptionskoeffizienten liegen zwischen 2,1 und 2,53 (Rippen, 2001; KowWin, 2003) und deuten auf ein geringes Bioakkumulationspotential hin. Der BCF wurde in Guppy mit 230 (bezogen auf Fett) bestimmt. Untersuchungen mit Forellen bestätigen eine geringe Bioakkumulation (Rippen 2001).

Wirkung auf aquatische Organismen

Die Recherche der Ökotoxizitätsdaten, die nach 1991 veröffentlicht wurden, ergab keine relevanten Daten in den verfügbaren Quellen.

Zum Erheben der empfindlichsten Organismengruppe und der niedrigsten Testergebnisse wurden die Daten der Studie „Rüstungsaltslasten in Niedersachsen“ (1991) mit herangezogen.

Es stehen NOEC-Werte aus Langzeit-Tests mit den OECD-Standard-Organismen Fischen, Kleinkrebsen und Algen zur Verfügung. Darüber hinaus liegen NOEC-Werte von Tests mit Schnecken, Krallenfrosch, Süßwasserpolyphen und Mückenlarven vor und 1 EC₀-Wert der Verminderungshemmung bei Mikroorganismen.

Bei den OECD-Standard-Testorganismen erwies sich der NOEC der Reproduktionshemmung bei Daphnien als der empfindlichste Endpunkt mit 0,7 mg/L. Von allen Organismen reagierte die Reproduktion der Schlammschnecke mit einer NOEC von 0,32 mg/L am empfindlichsten, in einer mit der Daphnienreproduktion vergleichbaren Größenordnung.

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer wird, wenn NOEC-Werte aus 4 Trophiestufen zur Verfügung stehen, der niedrigste Wert mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert. Unter Verwendung des NOEC der Reproduktion bei Schlammschnecken errechnet sich ein Wert von 0,032 mg/L für 4-Nitrotoluol. Dieser Wert liegt niedriger als die von Umweltbundesamt 1993 abgeleitete LAWA Zielvorgabe von 0,07 mg/L (Gottschalk 1993, Irmer et al. 1994).

Nach der TGD der Europäischen Kommission wird bei Vorlage von 3 NOEC-Werten, die 3 Trophiestufen (Alge, Fisch und Daphnien) berücksichtigen, ein Ausgleichsfaktor von 10 angewendet. Dies ist bei den vorliegenden Daten der Fall. Es errechnet sich unter Zugrundelegung des NOEC der Daphnienreproduktion ein PNEC von 0,07 mg/L 4-NT.

Literatur

Brauer, L. (1998): 3-Nitrotoluol. Gefahrstoffsensorik, 30. Erg.Lfg. 12/98

BUA-Stoffbericht 41: Nitrotoluole. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) d. Ges. Dt. Chemiker (Hrsg.). VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1989.

Dunnick, J.K., M.R. Elwell, J.R. Bucher (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

Gottschalk, C. (1993): Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UBA-Texte 44/94. Hrsg. Umweltbundesamt Berlin

Haderlein, S.B. and R. P. Schwarzenbach (1993). Adsorption of substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 27, 316-326.

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 30(2), 612-622.

Irmer, U., C. Markard, K. Blondzik, C. Gottschalk, C. Kussatz, B. Rechenberg and D. Schudoma (1994). Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6(1), 19-27.

KowWin (2003): Log Kow Kalkulations Programm, Syracuse Research Corporation (SRC) (free online: <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>)

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

Rippen, G. (Hrsg.). (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., Oltmanns, M., Hassauer, M., und Kalberlah, F. (1996). Toxikologische Bewertung von Rüstungsaltslasten. In: Martinez, D. und Rippen, G. (Hrsg.). Handbuch der Rüstungsaltslasten. 1. Auflage, ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg, S. 571 ff.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltslastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

2-Amino-4,6-Dinitrotoluol

Substanzname	2-Amino-4,6-Dinitrotoluol
CAS-Nr.	35572-78-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,2
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	0,2 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	analog PNEC: 1,1 (Wenzel, 2003) analog LAWA ZV: vorläufig 11 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

Daten zur subchronischen/chronischen oralen und 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.

TRD-Wert der oralen Exposition

Ein TRD-Wert wurde für 2-A-4,6-DNT nicht abgeleitet (Schneider et al., 1999).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Aus Struktur-Aktivitäts-Betrachtungen folgt für das 2-A-4,6-DNT ein ähnliches Wirkungsspektrum, wie es für 2,4,6-TNT 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 der für 2,4,6-TNT abgeleiteten GFS 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

Verhalten in der Umwelt

2-Amino-4,6-Dinitrotoluol entsteht als eines der Hauptprodukte bei der mikrobiellen Transformation von TNT unter aeroben Bedingungen. Der berechnete Boden-Wasser-Sorptionskoeffizient K_{oc} von 1,4 (Rippen, 1995) deutet auf eine geringe Adsorptionsneigung an Bodenpartikel hin und lässt in Verbindung mit der hohen Wasserlöslichkeit (2,8 g/L berechnet aus Schmelzpunkt / Layton et al., 1987) eine Migration der Verbindung in das Grundwasser erwarten, was durch Modellrechnungen bestätigt wird (Schneider et al., 1996). An reinen Kalium- oder Ammonium-haltigen Tonmineralien, besonders K^+ -Montmorillonit, adsorbiert die Verbindung stark (K_d -Wert 2900 L/kg). Handelt es sich bei den austauschbaren Ionen dagegen um Natrium, Calcium, Magnesium oder Aluminium ist die Adsorption vernachlässigbar gering (Haderlein et al. 1996). Diese Adsorptionsprozesse werden für polare Substanzen in Bereichen mit geringer bzw. ohne organische Substanz relevant, wie z.B. im Aquifer.

Aufgrund der relativ geringen Lipophilie ist mit keiner nennenswerten Bioakkumulation zu rechnen. Berechnete $\log-P_{ow}$ -Werte werden mit 0,9 (Haderlein et al., 1996), 1,25 (Mittelwert aus Rippen, 2001) und 1,84 (KowWin, 2003) angegeben. Die Angaben über berechnete und geschätzte BCF-Werte variieren stark mit 3,8 und 39 (Liu et al., 1983; Haas und Thieme, 1996).

Der photolytische und hydrolytische Abbau der Substanz ist wenig untersucht. Die Photolyse-Halbwertszeit lag mit 4,3 h höher als für TNT (0,5 h).

2-Amino-4,6-Dinitrotoluol wird unter anaeroben und aeroben Bedingungen mikrobiell zu 2,4- und 2,6-Diaminonitrotoluol transformiert. In Laborversuchen mit Belebtschlamm betrug die Halbwertszeit 0,3 Tage (Layton et al. 1987).

Wirkung auf aquatische Organismen

Die Recherche der aquatischen Ökotoxizitätsdaten ergab jeweils 1 akuten Toxizitätstest (EC/LC50) mit Repräsentanten zweier Trophiestufen: den Kleinkrebs *Daphnia magna* und den Strudelwurm *Dugesia dorotocephala*. Aus der Studie "Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991) wurden akute Toxizitätsdaten für Fische und EC50-Werte für die Vermehrungshemmung bei Grünalgen herangezogen. Dadurch liegen Daten von Organismen aus 4 Trophiestufen vor.

Das empfindlichste Testergebnis wurde mit der Immobilisationshemmung bei *Daphnia magna* erzielt: Die EC50 betrug 1,06 mg/L.

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer können in Ermangelung von NOEC-Werten aus Langzeit-Tests die EC50- bzw. LC50-Werte mit einem Faktor von 0,1 multipliziert werden. Zur Ermittlung eines vorläufigen Qualitätszieles wird der abgeleitete NOEC von *Daphnia magna* von 0,11 mg/L mit dem Aus-

gleichsfaktor von 0,1 multipliziert. Damit ergibt sich vorläufig ein Wert von 0,011 mg/L 2-Amino-4,6-Dinitrotoluol.

Nach der TGD der Europäischen Kommission wird bei alleiniger Vorlage von Kurzzeit-Tests die niedrigste EC50 bzw. LC50 durch den Ausgleichsfaktor 1000 dividiert. Diese Vorgehensweise resultiert in einer PNEC von 0,0011 mg/L 2-Amino-4,6-Dinitrotoluol.

Literatur

Haas, R. und Thieme J. (1996). Bestandsaufnahme von Rüstungsalzlastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland; Band 2: Explosivstofflexikon, 2. erweiterte Auflage, 378 S. UBA-Texte 26/96; Berlin 1996. Im Auftrag des Umweltbundesamtes.

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. Environ. Sci. Technol. 30(2), 612-622.

KowWin (2003): Log Kow Kalkulations Programm, Syracuse Research Corporation (SRC) (free online: <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>)

Layton, D., Mallon, B., Mitchell, W., Hall, L., Fish, R., Perry, L., Snyder, G., Bogen, K., Malloch, W., Ham, C., Dowd, P. (1987). Conventional Weapons Demilitarization. A Health and Environmental Effects Data Base Assessment. Explosives and their Co-Contaminants. Final Report, Phase II. U.S. Army Biomedical Research & Development Laboratory. Frederick, Maryland, USA, December 1987. UCRL-21109. Zitiert in Rippen, Umweltchemikalien, CD Ausgabe 2/2001. ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG.

Liu, D.H.W.; H.C. Bailey & J.G. Pearson (1983). Toxicity of a Complex Munitions Wastewater of Aquatic Organisms. Aquatic Toxicology Hazard Assessment: 6th Symposium, ASTM STP 802, In: W.E. Bishop, R.D. Cardwell and B.B. Heidolph (Eds.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 135-150

Rippen, G. (Hrsg.) (1995) Handbuch Umweltchemikalien. Ecomed Landsberg/Lech.

Rippen, G. (Hrsg). (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsalzlasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., Ottmanns, M., Hassauer, M., und Kalberlah, F. (1996). Toxikologische Bewertung von Rüstungsalzlasten. In: Martinez, D. und Rippen, G. (Hrsg.). Handbuch der Rüstungsalzlasten. 1. Auflage, ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg, S. 571 ff.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsalzlastenrelevante Schadstoffe. 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 Oekologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltsrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

4-Amino-2,6-Dinitrotoluol

Substanzname	4-Amino-2,6-Dinitrotoluol
CAS-Nr.	19406-51-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,2
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	0,2 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	analog PNEC: 1,8 (Wenzel, 2003) analog LAWA ZV: vorläufig 18 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

Daten zur subchronischen/chronischen oralen und 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-2,6-DNT eine reproduzierbare, aber nicht dosisabhängige Erhöhung der Chromosomenaberrationsraten, jedoch keine Erhöhung der SCE-Raten. 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 mutagene 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 Untersuchung von Be/-Anwohnern einer TNT-Altlast wurden Hämoglobin-Addukte nachgewiesen, unklar ist hier die Herkunft der in der Kontrollgruppe ebenfalls gefundenen Addukte.

TRD-Wert der oralen Exposition

Ein TRD-Wert wurde für 4-A-2,6-DNT nicht abgeleitet (Schneider et al., 1999).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Aus Struktur-Aktivitäts-Betrachtungen folgt für das 4-A-2,6-DNT ein ähnliches Wirkungsspektrum, wie es für 2,4,6-TNT bekannt ist. Allerdings liegen für 4-A-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 der für 2,4,6-TNT abgeleiteten GFS in Höhe von 0,2 µg/L für das 4-Amino-2,6-dinitrotoluol empfohlen.

Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für 4-A-2,6-DNT nicht vor.

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

4-Amino-2,6-Dinitrotoluol entsteht wie 2-Amino-2,6-Dinitrotoluol als eines der Hauptprodukte bei der mikrobiellen Transformation von TNT unter aeroben Bedingungen. Nach 90 Tagen liegt das Verhältnis der beiden Transformationsprodukte in Explosivstoff-haltigen Boden-Kompost-Mischungen mit Belüftung bei 3:1 (Griest et al. 1993). 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol wird unter anaeroben und aeroben Bedingungen mikrobiell zu 2,4-Diamino-6-Nitrotoluol transformiert. In Laborversuchen mit Belebtschlamm betrug die Halbwertszeit 0,9 Tage (Layton et al. 1987).

Der berechnete Sorptionskoeffizient K_{oc} von 1,8 (Rippen 1995) deutet auf eine geringe Adsorptionsneigung an Bodenpartikel hin und lässt in Verbindung mit der hohen Wasserlöslichkeit (2,8 g/L berechnet aus Schmelzpunkt / Layton et al. 1987) eine Migration der Verbindung in das Grundwasser erwarten, was durch Modellrechnungen bestätigt wird (Schneider et al. 1996). An reinen Kalium- oder Ammonium-haltigen Tonmineralien, besonders K^+ -Montmorillonit, adsorbiert die Verbindung weniger stark als 2-Amino-2,6-Dinitrotoluol (K_d Wert 125 L/kg). Handelt es sich bei den austauschbaren Ionen dagegen um Natrium, Calcium, Magnesium oder Aluminium ist die Adsorption vernachlässigbar gering (Haderlein et al. 1996). Diese Adsorptionsprozesse werden für polare Substanzen in Bereichen mit geringer bzw. ohne organische Substanz relevant, wie z.B. im Aquifer.

Aufgrund der relativ geringen Lipophilie ist mit keiner nennenswerten Bioakkumulation zu rechnen. Berechnete $\log-P_{ow}$ -Werte werden mit 0,9 (Haderlein et al., 1996), 1,08 (Mittelwert aus Rippen, 2001) und 1,84 (KowWin, 2003) angegeben. Die Angaben über berechnete und geschätzte BCF-Werte variieren stark mit 3,8 und 20 (Liu et al., 1983; Haas und Thieme, 1996).

Der photolytische und hydrolytische Abbau der Substanz ist wenig untersucht. Die Photolyse-Halbwertszeit in destilliertem Wasser lag mit 1,2 h höher als für TNT (0,5 h).

Wirkung auf aquatische Organismen

Die Recherche der aquatischen Ökotoxizitätsdaten ergab ebenfalls jeweils 1 akuten Toxizitätstest (EC/LC50) mit Repräsentanten zweier Trophiestufen: dem Kleinkrebs *Daphnia magna* und dem Strudelwurm *Dugesia dorocephala*. Aus der Studie "Rüstungsalasten in Niedersachsen (1991) wurden akute Toxizitätsdaten für Fische und EC50-Werte für die Verminderungshemmung bei Grünalgen herangezogen. Dadurch liegen EC50- und LC50-Daten von Organismen aus 4 Trophiestufen vor.

Das empfindlichste Testergebnis ist die LC50 des Strudelwurms *Dugesia dorocephala*, die mit 1,8 mg/L bestimmt wurde.

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer können in Ermangelung von NOEC-Werten aus Langzeit-Tests die EC5- bzw. LC50-Werte mit einem Faktor von 0,1 multipliziert werden. Zur Ermittlung eines vorläufigen Qualitätszieles wird die abgeleitete NOEC der Strudelwurm-Toxizität von 0,18 mg/L mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert. Damit ergibt sich ein vorläufiger Wert von 0,018 mg/L für 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol.

Nach der TGD der Europäischen Kommission wird bei alleiniger Vorlage von Kurzzeit-Tests die niedrigste EC50 bzw. LC50 durch den Ausgleichsfaktor 1000 dividiert. Diese Vorgehensweise resultiert in einer 10fach geringeren PNEC von 0,0018 mg/L 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol im Vergleich zu dem vorläufigen Qualitätsziel nach der Vorgehensweise der LAWA.

Literatur

Griest, W.H., Stewart, A.J., Tyndall, R.L., Caton, J.E., Ho, C.-H., Ironside, K.S., Calswell, W.M., Tan, E. (1993). Chemical and Toxicological Testing of Composted Explosives-contaminated Soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1105-1116.

Haas, R. und Thieme J. (1996). Bestandsaufnahme von Rüstungsalzlastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland; Band 2: Explosivstofflexikon, 2. erweiterte Auflage, 378 S. UBA-Texte 26/96; Berlin 1996. Im Auftrag des Umweltbundesamtes.

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 30(2), 612-622.

KowWin (2003): Log Kow Kalkulations Programm, Syracuse Research Corporation (SRC) (free online: <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>)

Layton, D., Mallon, B., Mitchell, W., Hall, L., Fish, R., Perry, L., Snyder, G., Bogen, K., Malloch, W., Ham, C., Dowd, P. (1987). Conventional Weapons Demilitarization. A Health and Environmental Effects Data Base Assessment. Explosives and their Co-Contaminants. Final Report, Phase II. U.S. Army Biomedical Research & Development Laboratory. Frederick, Maryland, USA, December 1987. UCRL-21109. Zitiert in Rippen, Umweltchemikalien, CD Ausgabe 2/2001. ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG.

Liu, D.H.W.; H.C. Bailey & J.G. Pearson (1983). Toxicity of a Complex Munitions Wastewater of Aquatic Organisms. Aquatic Toxicology Hazard Assessment: 6th Symposium, ASTM STP 802, In: W.E. Bishop, R.D. Cardwell and B.B. Heidolph (Eds.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 135-150

Rippen, G. (Hrsg.) (1995) Handbuch Umweltchemikalien. Ecomed Landsberg/Lech.

Rippen, G. (Hrsg). (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsalzlasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. 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 Oekologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltenrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

2,4-Dinitrotoluol

Substanzname	2,4-Dinitrotoluol
CAS-Nr.	121-14-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,05
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	0,05 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	< 2,5 (RAR, Draft May 2004) analog PNEC: 0,6 (Wenzel, 2003) analog LAWA ZV: 3 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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, die Untersuchung dominanter Letalmutationen und der Felfleckentest.

Kanzerogene Effekte sind durch den Tierversuch 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 erst mit 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 epide-

miologische Studie mit 84 beruflich 2,4-DNT-exponierten und 119 Kontrollpersonen ergab bezüglich urogenitaler Untersuchung, FSH-Bestimmung und Spermauntersuchung 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.

TRD-Wert der oralen Exposition

Als Basis zur Ableitung eines TRD-Wertes wurde von Schneider et al. (1999) (siehe auch Umweltbundesamt, 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 %iges 2,4-DNT mit dem Futter. Mit einem SF von jeweils 10 für die Übertragung vom Tier 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 %.

Unit risk - Schätzungen

Eine Risikoschätzung der U.S.-EPA (IRIS 2002) für ein DNT-Gemisch, bestehend aus ca. 98 % 2,4-DNT und 2 % 2,6-DNT, geht von der Studie an der Ratte von Ellis et al. (1979, 1985) aus und schätzt ein kanzerogenes Risiko von 0,68/mg/(kg . d). Die Überprüfung an Hand der Qualitätskriterien erbrachte die Einstufung der unit risk - Schätzung als (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 mit (UR+) beurteilt (Schneider et al., 1999).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 1,5 µg/(kg . d) bzw. der zugeführten Dosis von 2, 0 µg/(kg . d) eine GFS für das 2,4-Dinitrotoluol von (rechnerisch) 7,0 µg/L.

Die Ableitung der GFS für 2,4-DNT auf der Grundlage des als geeignet beurteilten unit risk der oralen Exposition des ORNL in Höhe von 0,19/mg/(kg . d). bzw. der Körperdosis 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 SF 5,86 führt zu einer GFS für 2,4-Dinitrotoluol von rechnerisch 0,0314 µg/L und gerundet 0,05 µg/L.

Die Geruchsschwelle in Wasser wird zu 100 mg/m³ berichtet (Brauer, 2002) und ist demzufolge nicht begründungsrelevant.

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

Der relativ niedrige berechnete Koc-Wertes von 260 und die Wasserlöslichkeit zwischen 0,17 g/L und 0,25 g/L (Schneider et al. 1996, 31) lässt eine Migration der Substanz in Richtung Grundwasser vermuten. 2,4-DNT adsorbiert stark an Tonminerale mit Kalium als Austauschion (K⁺ Montmorillonit).

Der Mittelwert aus 3 gemessenen Octanol- Wasser-Verteilungskoeffizienten beträgt 2 und deutet auf ein geringes Bioakkumulationspotential von 2,4-DNT hin. In Karpfen wurden BCF Werte von 4,2 und 9,2 bestimmt (Lang et al. 1997).

Ein hydrolytischer Abbau ist unter Umweltbedingungen nicht zu erwarten. 2,4-DNT wird von wenigen Mikroorganismenarten teilweise abgebaut bzw. transformiert. Es wurden Halbwertszeiten in Wasser von etwa 20 bis 150 Tagen berechnet. Im Allgemeinen erfolgt eine erhöhte Transformation bei geringeren 2,4-DNT-Konzentrationen (Schneider et al., 1996). Unter anaeroben Bedingungen erfolgt eine relativ schnelle Transformation zu den entsprechenden Aminoverbindungen. In Boden-Mikrokosmen mit Wasser erfolgte unter weitgehend anaeroben Verhältnissen in 40-70 Tagen vollständige Transformation (Rippen 2001).

Wirkung auf aquatische Organismen

Neuere Untersuchungen lagen zur Wirkung von 2,4-Dinitrotoluol auf Leuchtbakterien, Grünalgen und Fische vor. In diesen Studien wurden als Endpunkte EC20, EC50 und LC50 Werte angegeben.

Zur Vervollständigung der Datenlage wurden aus der Studie "Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991) eine NOEC eines Langzeit-Tests mit Daphnien zur Reproduktionshemmung herangezogen.

Als empfindlichste Testergebnisse wurden die NOEC-Werte des Daphnienreproduktionstests von Kühn et al. (1989) mit 0,03 mg/L und des 96-h-Blaualgen-Vermehrungshemmtests (Liu et al. 1984) mit 0,1 verwendet. Die Grünalgen reagierten weniger empfindlich auf 2,4-DNT als die Blaualge. Die Effektkonzentrationen (EC20, EC14, EC10) der Algenhemmtests mit Grünalgen, die zwischen 0,9 mg/L und 1,6 mg/L lagen, sind trotz variierender Inkubationszeiten gut vergleichbar.

Für 2,4-DNT liegen Informationen über 4 Trophiestufen vor. Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer können zur Ergänzung von NOEC-Werten aus Langzeit-Tests die EC50- bzw. LC50-Werte aus Kurzzeit-Tests mit einem Faktor von 0,1 multipliziert werden. Auch nach Multiplikation der Ergebnisse der Akuttests mit 0,1 ist die NOEC der Daphnienreproduktion von 0,03 mg/L das empfindlichste Testergebnis. Zur Ermittlung eines Qualitätszieles wird dieser Wert mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert. Damit ergibt sich ein Wert von 0,003 mg/L für 2,4-Dinitrotoluol.

Nach der TGD der Europäischen Kommission wird die niedrigste Effektkonzentration (NOEC) durch den Ausgleichsfaktor 50 dividiert, wenn 2 NOEC-Werte aus Langzeit-Tests zur Verfügung stehen, die Fisch-, Daphnien- und/oder Algentoxizität berücksichtigen. Nimmt man als Grundlage den NOEC-Wert für die Daphnienreproduktion von 0,03 mg/L, so resultiert diese Vorgehensweise in einem PNEC von 0,0006 mg/L für 2,4-Dinitrotoluol.

Der RAR 2,4-DNT (Draft May 2004) nennt eine PNEC in Höhe von < 2,5 µg/L.

Literatur

Brauer, L. (2002): 2,4-Dinitrotoluol. Gefahrstoffsensibilisierung, 46. Erg.Lfg. 2/02

Ellis, H.V., J.H. Hagensen, J.R. Hodgson, J.L. Minor, C.B. Hong, E.R. Ellis, J.D. Girvin, D.O. Helton, B.L. Herdon, C.C. Lee (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., C.B. Hong, C.C. Lee, J.C. Dacre and J.P. Glennon (1985): Subchronic and chronic toxicity studies of 2,4-dinitrotoluene. Part I: Beagle dogs. J. Am. College Toxicol. 4(4) 233-242

Kühn, R.; M. Pattard; K.-D. Pernak and A. Winter (1989). Results of the Harmful Effects of Water Pollutants to *Daphnia magna* in the 21 Day Reproduction Test. Water Res. 23(4), 501-510.

Lang, P. Z., Y. Wang, D. B. Chen, N. Wang, X. M. Zhao, and Y. Z. Ding (1997). Bioconcentration, Elimination and Metabolism of 2,4-Dinitrotoluene in Carps (*Cyprinus carpio* L.). Chemosphere 35(8), 1799-1815

Liu, D.H.W.; R.J. Spanggord; H.C. Bailey; H.S. Javitz and D.C.L. Jones (1984). Toxicity of TNT Wastewaters to Aquatic Organisms. Vol. 2. Acute Toxicity of Condensate Wastewater and 2,4-Dinitrotoluene. Report LSU-4262-Vol-2, Order No. AD-A142145, 70 p. Avail. NTIS, from Gov. Rep. Announce. Index (U.S.) 84 (19), 63.

Oak Ridge National Laboratory (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

RAR (2004) European Union Risk Assessment Report 2,4-Dinitrotoluene, Draft May 2004, Spain

Rippen, G. (Hrsg.) (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsaltlasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., Oltmanns, M., Hassauer, M., und Kalberlah, F. (1996). Toxikologische Bewertung von Rüstungsaltlasten. In: Martinetz, D. und Rippen, G. (Hrsg.). Handbuch der Rüstungsaltlasten. 1. Auflage, ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg, S. 571 ff.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltlastenrelevante Schadstoffe. Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Umweltbundesamt (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider) (2002): 2,4-Dinitrotoluol. Textzahl H 368; 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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsalastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

2,6-Dinitrotoluol

Substanzname	2,6-Dinitrotoluol
CAS-Nr.	606-20-2
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,05
Maßgebliche Basis für den Vorschlag	☐ TrinkwV ☒ Analog TrinkwV ☐ Ökotoxizität ☐ Hintergrundkonzentration/Untergrenze
Grenzwert der TrinkwV (µg/L)	
Vorschlag analog TrinkwV (µg/L) (µg/L) Humantoxikologisch begründeter Wert Ästhetisch begründeter Wert	0,05 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	analog PNEC: 1,6 (Wenzel, 2003) analog LAWA ZV: 8 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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.

TRD-Wert der oralen Exposition

Von Schneider et al. (1999) (siehe auch Umweltbundesamt, 2002) wurden 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-SF 3000 mit jeweils 3 zur Hochrechnung von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL (verringert wegen der Geringgradigkeit der Effekte), 10 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition, 10 zur Übertragung vom Tier 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 nicht mit einbezogen.

Unit risk - Schätzungen

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 (UR+).

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/mg/(kg · d) für das 2,6-Isomer. Dieses unit risk wurde mit (UR-) beurteilt (Schneider et al., 1999).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der zugeführten Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 1,0 µg/(kg · d) bzw. 1,25 0 µg/(kg · d) (zugeführte Dosis) eine GFS für 2,6-Dinitrotoluol von (rechnerisch) 4,375 µg/L für nichtkanzerogene Effekte.

Als maßgebliche Körperdosis zur Ableitung der GFS wird der $CEL_{min}/100000$ -Wert verwendet. Auf der Basis der Fütterungsstudie an Ratten von Goldsworthy et al. (1986) kann ein CEL_{min} von 0,7 mg/(kg · d) abgeschätzt werden. Mit einer Körperdosis $CEL_{min}/100000$ von 0,007 µg/(kg · d) folgt eine GFS von rechnerisch 0,245 µg/L. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber gentoxischen Kanzerogenen mit einem weiteren SF 5,86 führt zu einer GFS 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 ausschließlich zu Vergleichszwecken vorgenommenen Berechnungen mit dem unit risk der U.S.-EPA in Höhe von 0,68/mg/(kg · d) bzw. der Körperdosis 0,00147 µg/(kg · d) für das Risiko 10^{-6} führen für das DNT-Gemisch (2,4-DNT, 2 % 2,6-DNT) zu der GFS 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 eine GFS 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

Verhalten in der Umwelt

2,6-DNT weist ein geringeres Adsorptionspotential an Boden- und Sedimentpartikel auf als 2,4-DNT. Innerhalb von 24 h wurde keine Adsorption an Huminstoffe festgestellt (Pörschmann und Stottmeister 1993). Die Koc-Werte für die Adsorption an Sedimente wurden mit 92 L/kg und 710-800 L/kg bestimmt (Rippen 2001). An Kalium haltige Tonminerale adsorbiert 2,6-DNT nur mäßig (K_d 125 L/kg, Haderlein 1996).

Aufgrund der relativ niedrigen berechneten Koc-Werte und der Wasserlöslichkeit von 0,18 g/L ist eine Migration der Substanz in Richtung Grundwasser zu erwarten. Eine Hydrolyse ist unter Umweltbedingungen nicht zu erwarten.

Untersuchungen zur Abbaubarkeit mit Klärschlamm ergaben unterschiedliche Ergebnisse, in einigen Tests wurde eine Transformation der Verbindung beobachtet, in anderen Tests erwies sich die Substanz als nicht abbaubar. Untersuchungen zum Bioabbau im Boden liegen nicht vor (Schneider et al. 1996).

Berechnete Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten liegen zwischen 1,7 und 2,28 (BUA 12, 1987, Rippen 2001, KowWin). 2,6-DNT besitzt kein nennenswertes Bioakkumulationspotential.

Wirkung auf aquatische Organismen

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.

Zusammen mit den Daten aus der Studie "Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991) liegen akute Toxizitätsdaten (LC₀) für Fische und (EC₀) Mikroorganismen und aus Langzeit-Tests ein NOEC-Wert für die Reproduktion bei Daphnien und NOEC-Werte der Vermehrungshemmung bei Grünalgen und Blaualgen vor. Dadurch stehen Daten aus 4 Trophiestufen zur Verfügung. Die Vermehrungshemmung bei Algen gilt als Langzeit-Test, so dass 2 NOEC-Werte vorliegen.

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer können als Ergänzung der NOEC-Werten aus Langzeit-Tests die EC₅₀- bzw. LC₅-Werte aus Kurzzeit-Tests mit einem Faktor von 0,1 multipliziert werden. Das empfindlichste Testergebnis ist die NOEC der Reproduktionshemmung bei *Daphnia magna* von 0,08 mg/L. Zur Ermittlung eines Qualitätszieles wird dieser Wert mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert. Damit ergibt sich ein Wert von 0,008 mg/L für 2,6-Dinitrotoluol.

Wenn 2 NOEC-Werte aus Langzeit-Tests zur Verfügung stehen, die Fisch-, Daphnien- und/oder Algentoxizität berücksichtigen, wird nach der TGD der Europäischen Kommission 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 einem PNEC von 0,0016 mg/L für 2,6-Dinitrotoluol.

Literatur

Brauer, L. (2002): 2,6-Dinitrotoluol. Gefahrstoffsensorik, 46. Erg.Lfg. 2/02

BUA-Stoffbericht 12: Dinitrotoluole. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) d. Ges. Dt. Chemiker (Hrsg.). VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1987.

Dodard, S. G., A. Y. Renoux, J. Hawari, G. Ampleman, S. Thiboutot, and G. I. Sunahara (1999). Ecotoxicity Characterization of Dinitrotoluenes and Some of Their Reduced Metabolites. *Chemosphere* 38(9), 2071-2079.

Ellis, H.V., J.H. Hagensen, J.R. Hodgson, J.L. Minor, C.B. Hong, E.R. Ellis, J.D. Girvin, D.O. Helton, B.L. Herdon, C.C. Lee (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

Goldsworthy, T.L., T.E. Hamm, D.E. Rickert, J.A. Popp (1986): The effect of diet on 2,6-dinitrotoluene hepatocarcinogenesis. *Carcinogenesis* 7, 1909-1915

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 30(2), 612-622.

KowWin (2003): Log K_{ow} Kalkulations Programm, Syracuse Research Corporation (SRC) (free online: <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>).

Kühn, R., and M. Pattard (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., H.V. Ellis, J.J. Kowalski, J.R. Hodgson, R.D. Short, J.C. Bhandari, T.W. Reddig, J.L. Minor (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., M.E. Graichen and J.A. Popp (1987): Dinitrotoluene isomer-specific hepatocarcinogenesis in F344 rats. *J. Natl. Cancer Inst.* 79(6): 1313-1319

Oak Ridge National Laboratory (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

Pörschmann, J. and U. Stottmeister (1993). Methodical Investigation of Interactions between Organic Pollutants and Humic Organic Material in Coal Wastewaters. *Chromatographia* 36, 207-211.

Rippen, G. (Hrsg.) (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., Ottmanns, M., Hassauer, M., und 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., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

UBA (2002): (Hrsg.): Bearb. von Bachmann, G., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider 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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltenrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

2,4,6-Trinitrotoluol

Substanzname	2,4,6-Trinitrotoluol
CAS-Nr.	118-96-7
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,2
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	0,2 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	analog PNEC: 2 (Wenzel, 2003) analog LAWA ZV: 6 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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 im Bereich 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 dermalen Exposition vor allem toxische Leberschädigungen (Anstieg von Serumenzymwerten, Hepatitis), hämatologische Erkrankungen (Methämoglobinbildung, Anämie) und Kataraktbildung. Neuere Studien weisen auf Wirkungen auf die männliche Reproduktion nach beruflicher Exposition hin.

TRD-Wert der oralen Exposition

Als Grundlage zur Ableitung eines TRD-Wertes wurde von Schneider et al. (1999) (siehe auch Umweltbundesamt, 2002) der LOAEL von 0,5 mg/(kg .d) für hepatotoxische und gastrointestinale Effekte aus der (subchronischen) 26-Wochen-Studie von Levine et al. (1990) an Hunden gewählt. Mit einem SF von in diesem Fall 2 für die Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition (Expositionszeit 26 Wochen grenzt an chronische Dauer), SF 5 zur Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NO-AEL (marginale bis leichte Effekte beim LOAEL) und jeweils 10 für die Übertragung vom Tier auf den Menschen und zum Schutz empfindlicher Personengruppen resultiert ein TRD-Wert der langfristigen oralen Exposition von 0,5 µg/(kg .d) mit einer angenommenen Resorption von 100 %.

Unit risk - Schätzungen

Die Risikoschätzung der U.S.-EPA (IRIS 2002) geht von der 2-Jahresstudie an der Ratte von Furedi et al. (1984) aus. Das LMS-Modell lieferte einen oral slope factor von $3 \cdot 10^{-2}$ /mg/(kg .d). Der oral slope factor entspricht bei einem zusätzlichen Risiko von 10^{-6} einer Körperdosis von 0,033 µg/(kg .d). Die Überprüfung der unit risk-Qualität erbrachte die Einstufung der Schätzung mit (UR-) (Schneider et al., 1999), da die Datenlage zur gentoxischen Wirkung in-vivo als Voraussetzung zur Anwendung des LMS-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).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 0,5 µg/(kg .d) eine GFS von (rechnerisch) 1,75 µg/L.

Die Berechnung der GFS erfolgt in unserem Fall auf der maßgeblichen Basis des unit risk der oralen Exposition in Höhe von 0,033/mg/(kg .d) bzw. der Körperdosis 0,033 µg/(kg .d) für das Risiko 10^{-6} und führt zunächst zu einem Wert von (rechnerisch) 1,17 µg/L. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber gentoxischen Kanzerogenen mit einem weiteren SF 5,86 führt zu einer GFS für 2,4,6-Trinitrotoluol von rechnerisch 0,197 µg/L und gerundet 0,2 µg/L.

Die alternative Berechnung der GFS mittels der $CEL_{min}/100000$ führt zu einem höheren Wert. In der 2-Jahresstudie von Furedi et al. (1984) an Ratten betrug die niedrigste krebserzeugende Dosis 50 mg/(kg .d) (=CEL_{min}). Mit einer Körperdosis $CEL_{min}/100000$ von 0,5 µg/(kg .d) für ein Risiko 10^{-6} würde eine GFS von rechnerisch 17,5 µg/L resultieren. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber gentoxischen Kanzerogenen mit einem weiteren SF 5,86 würde dann zu einer GFS für 2,4,6-Trinitrotoluol in Höhe von rechnerisch 2,99 µg/L und gerundet 3 µg/L führen.

Die hier vorgenommene Ableitung auf der Grundlage UR wird dadurch gestützt, dass eine Ableitung auf der Basis TRD und Anwendung eines zusätzlichen Faktors 10 für mögliche Kanzerogenität zu einer GFS von ebenfalls 0,2 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 31/1000 Arbeitern/Jahr Geschmacksstörungen auf (Brauer, 1999).

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

TNT gehört zu den am häufigsten als Umweltschadstoff vorkommenden Explosivstoffen. Es wurde in Böden, Grundwasser und Oberflächengewässern nachgewiesen. Die Verbindung wird in Oberflächengewässern photolytisch abgebaut. In Böden oder im Grundwasser kann sie für lange Zeit persistent bleiben. Die Reduktion von TNT durch Mikroorganismen erfolgt

aerob wie anaerob cometabolisch. Die verbreitetste Reaktion ist die Reduktion der Nitrogruppen zu den entsprechenden Aminogruppen (Eschenbach et al. 2001).

Bedingt durch die hohe Wasserlöslichkeit von 123-130 mg/L bei 20 °C (Rippen 1994) und die gemessenen und berechneten Koeffizienten zur Sorption an die organische Substanz im Boden ($K_{oc}=470 - 1100$, Rippen 1994, 1995) ist davon auszugehen, dass TNT stark an Bodenpartikel bindet bzw. aus der Wasserphase an Sediment bindet (ATSDR 1995). Die Sorption steigt mit zunehmender Kationenaustauschfähigkeit, extrahierbarem Eisenanteil, Tonanteil und organischem Kohlenstoffgehalt der Matrix an (Bauer et al., 1991). An reinen Tonmineralen adsorbiert TNT sehr stark, insbesondere wenn es sich bei den austauschbaren Ionen um Kalium oder Ammonium handelt. Der K_{oc} -Wert für K^+ -Montmorillonit beträgt 21500 L/kg (Haderlein et al. 1996.)

Neben der Immobilisierung an der anorganischen Bodenmatrix wird eine Humifizierung des TNT und seiner Metabolite beobachtet (Humifizierung: Prozess der irreversiblen Festlegung von Schadstoffderivaten an der organischen Bodenmatrix; Eschenbach et al. 2001).

Aufgrund des niedrigen $\log P_{ow}$ -Wertes zwischen 1,3 und 2,03 (Rippen 1994, 1995, KowWin) ist nur mit einer schwachen Bioakkumulation des TNT zu rechnen.

Wirkung auf aquatische Organismen

Die Recherchen zur Aktualisierung der 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 die Testergebnisse zurückgegriffen, die vor 1991 veröffentlicht wurden. Dadurch stehen Werte aus Langzeitstudien aus drei verschiedenen trophischen Ebenen zur Verfügung: Algen, Daphnien und Fische. Für die Ableitung der Qualitätsziele wurden folgende Tests ausgewählt:

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 zur Ableitung des Qualitätszieles herangezogen. Der EC20-Wert wird aufgrund der biologischen Schwankungsbreite von t Testergebnissen einer LOEC gleichgesetzt werden 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. Die Transformation in einen NOEC-Wert nach dem LAWA –Modell resultiert in einem Wert von 0,06 mg/L. Aus Vorsorgegründen wird dieser Wert für die Ableitung des Qualitätsziels verwendet.

Es wurden keine NOEC-/LOEC-Werte bei den chronischen Daphnien-Studien 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. Unter Anwendung eines Faktors von 10 für die Extrapolation von der EC50 auf den NOEC-Werte, ergibt sich eine NOEC von 0,51 mg/L. Dieser Wert wird für die Abschätzung der PNEC herangezogen.

Es liegen eine Anzahl von Studien zur akuten und chronischen Toxizität gegenüber verschiedenen Fischarten vor, die vor 1991 veröffentlicht wurden. Dabei handelt es sich um Vertreter der verbreiteten Ordnungen der Cypriniden (Dickkopfelritze *Pimephales promelas*), Salmoniden (Regenbogenforelle *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* 1,2-4,2 mg/L, *Lepomis macrochirus* 1,6-3,0 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, Regenbogenforellen 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 den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer wird der niedrigste direkt bestimmte oder transformierte NOEC aus Langzeit-Tests mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert. Für TNT liegen direkt bestimmte NOEC-Werte aus 2 Langzeitstudien vor (Fische und Rädertiere). Für Algen und Daphnien wurden die NOEC durch Transformation erhalten. Die niedrigste NOEC war 0,062 mg/L im Algentest. Die Anwendung des Ausgleichsfaktor 0,1 führt zu einem Wert von 0,006 mg/L für TNT. Nach der TGD der Europäischen Kommission wird, wenn mindestens 3 NOEC-Werte aus Langzeit-Tests zur Verfügung stehen, die Fisch-, Daphnien- und/oder Algentoxizität berücksichtigen, der niedrigste Wert durch den Ausgleichsfaktor 10 dividiert. Bei Vorlage von 2 NOEC-Werten aus Langzeittests, die die Trophiestufen von Fisch, Daphnie oder Algen repräsentieren, wird der niedrigste Wert durch den Ausgleichsfaktor 50 dividiert. Im Falle von TNT liegen zwar ausreichend Langzeitstudien vor, aber nur im Falle der Fischtoxizität und der Blaualgen-Vermehrung jeweils eine direkt bestimmte NOEC. Deshalb wird das niedrigste Testergebnis, die Beeinträchtigung der Fischlarven oberhalb 0,1 mg/L, durch den Ausgleichsfaktor 50 dividiert: Die PNEC beträgt 0,002 mg/L TNT

Literatur

ATSDR (1995). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for 2,4,6-Trinitrotoluene. June 1995. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp81.pdf>)

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.; R.J. Spanggord; H.S. Javitz & D.H.W. Liu (1995). 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.

Bauer, D., R. Hempfling and N. Simmleit (1991). Ökochemische Eigenschaften und umweltchemisches Verhalten von Explosivstoffen in Rüstungsaltslasten. Bericht von Fresenius Consult GmbH, Taunusstein-Neuhof, and das Niedersächsische Landesamt für Wasser und Abfall, Hannover.

Brauer, L. (1999): 2,4,6-Trinitrotoluol. Gefahrstoffsensibilisierung, 33. Erg.Lfg. 6/99

Environment Canada 1992, EPS 1/RM/25

Eschenbach, A., H. Mescher, R. Wienberg, und B. Mahro (2001). Huminfizierung von Schadstoffen. In: Leitfaden „Biologische Verfahren zur Bodensanierung“. DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. [Hrsg. Umweltbundesamt, Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung im Auftrag des BMBF].

Furedi E.M., B.S. Levine, D.E. Gordon, V.S. Rac, P.M. Lish (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

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. Environ. Sci. Technol. 30(2), 612-622.

Johnson, L. R., R. Davenport, H. Balbach, and D. J. Schaeffer (1994). Phototoxicology. III. Comparative Toxicity of Trinitrotoluene and Aminodinitrotoluenes to *Daphnia magna*, *Dugesia dorotocephala*, and Sheep Erythrocytes. Ecotoxicol. Environ. Saf. 27(1), 34-49

KowWin (2003): Log K_{ow} Kalkulations Programm, Syracuse Research Corporation (SRC) (free online: <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>).

Levine, B.S., J.H. Rust, J.J. Barkley, E.M. Furedi, P.M. Lish (1990): Six month oral toxicity study on trinitrotoluene in beagle dogs. Toxicology 63, 233-244

Rippen, G. (Hrsg.) (1994) Handbuch Umweltchemikalien, Ecomed Landsberg/Lech.

Rippen, G. (Hrsg.) (1995) Handbuch Umweltchemikalien. Ecomed Landsberg/Lech.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Sunahara, G. I., S. Dodard, M. Sarrazin, L. Paquet, J. Hawari, C. W. Greer, G. Ampleman, S. Thiboutot and A. Y. Reno (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., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider: 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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltenlastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

Hexogen

Substanzname	Hexogen = RDX = Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,2,3-triazinan
CAS-Nr.	121-82-4
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	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	1 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	analog PNEC: 50 (Wenzel, 2003) analog LAWA ZV: 50 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

Hexogen wird oral und inhalativ gut resorbiert; die dermale Aufnahme scheint demgegenüber von geringerer 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 B6C3F1-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 min bis zu 24 h auf. Der Zustand heilte komplett aus. Effekte der Vergiftung bei Hexogenarbeitern, die das Bild epileptoformer Anfälle boten, waren reversibel.

TRD-Wert der oralen Exposition

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) (siehe auch Umweltbundesamt, 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 Sicherheitsfaktoren sind jeweils SF 10 zur Übertragung vom Tier auf den Menschen und SF 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Unit risk - Schätzungen

Die U.S.-EPA (IRIS 2002) schätzen ein Krebsrisiko von 0,11/mg/(kg . d) auf der Grundlage der vorliegenden Studien (Hepatokanzerogenität in weiblichen B6C3F1-Mäusen) ab, das von Schneider et al. (1999) in einer Qualitätsbeurteilung mit (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.

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 3 µg/(kg . d) eine GFS für Hexogen von (rechnerisch) 10,5 µg/L für nichtkanzerogene Effekte. Mit einem weiteren SF10 zur Berücksichtigung möglicher kanzerogener Effekte resultiert eine humantoxikologisch begründete GFS von rechnerisch 1,05 µg/L bzw. gerundet 1 µg/L. Ausschließlich zu Vergleichszwecken wurden auf der Basis $CEL_{min}/100000$ und UR Ableitungen vorgenommen. In der Studie des U.S. DOD an B6C3F1-Mäusen betrug die niedrigste krebserzeugende Dosis 7 mg/(kg . d). Mit der Körperdosis $CEL_{min}/100000$ von 0,07 µg/(kg . d) folgt eine GFS 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/mg/(kg . d) läßt sich mit der Körperdosis von 0,00909 µg/(kg . d) für das Risiko 10^{-6} eine GFS von (rechnerisch) 0,318 µg/L ableiten.

Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für Hexogen nicht vor (Brauer, 2001).

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

Laut ATSDR (1996) löst sich Hexogen langsam in Wasser. Die Wasserlöslichkeit beträgt 0,04-0,05 g/L Hexogen. Es adsorbiert nicht sehr stark an Böden (Mittelwert Koc 136 L/kg) und Sedimente (Koc zwischen 7,7-270 L/kg) (Rippen, 2001). Die physiko-chemischen Eigenschaften und weitere Studien lassen eine Migration ins Grundwasser erwarten. Adsorption ist vor allem in Böden mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff zu erwarten, an Tonmineralien ist die Adsorption gering (K⁺-Montmorillonit 1,2 L/kg; Haderlein et al., 1996). Aufgrund des niedrigen logP_{ow}-Wertes, der mit Werten zwischen 0,8 und 1,6 angegeben wird (Rippen, 1994), liegt kein Hinweis auf ein nennenswertes Bioakkumulationspotenzial der Substanz vor (EU TGD, 2002).

Unter anaeroben Bedingungen bei Anwesenheit weiterer C-Quellen erfolgte schrittweise Reduktion der Hexogen-Konzentration. In einer Aufschlammung mit sandigem Boden unter anaeroben Verhältnissen erfolgte eine vollständige Transformation in 24 Tagen (Bauer et al., 1991). In einer Langzeituntersuchung verringerte sich die Hexogen-Konzentration in einem Boden mit einer Halbwertszeit von 36 Jahren (ATSDR, 1996). Unter anaeroben Bedingungen bei Anwesenheit weiterer C-Quellen erfolgte schrittweise Reduktion der Hexogen-Konzentration. In einer Aufschlammung mit sandigem Boden unter anaeroben Verhältnissen erfolgte eine vollständige Transformation in 24 Tagen (Funk et al., 1993).

Aquatische Ökotoxizität

In den Jahren nach 1991 wurden akute und chronische Studien mit Hexogen durchgeführt, in denen zunehmend die Testkonzentrationen analytisch bestimmt wurden. Die Effektkonzentrationen der Studien nach 1991 liegen alle niedriger als die entsprechenden Daten aus den Jahren vor 1991.

Es liegen Langzeit-Studien aus vier Trophiestufen vor, wodurch die Ableitung eines Qualitätsziels für oberirdische Gewässer möglich ist: Hemmung der Algenvermehrung, Early-Life-Stage Test mit Fischen, Reproduktionstest mit Daphnien, Vermehrungshemmung bei Blaualgen. Der sensitivste Organismus ist die Grünalge mit einer NOEC der Vermehrungshemmung von 0,5 mg/L.

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer wird der niedrigste NOEC aus Langzeit-Tests mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert. Daraus resultiert ein Wert von 0,05 mg/L für Hexogen.

Nach der TGD der Europäischen Kommission wird, wenn 3 NOEC-Werte aus Langzeit-Tests zur Verfügung stehen, die Fisch-, Daphnien- und/oder Algentoxizität berücksichtigen, der niedrigste Wert durch den Ausgleichsfaktor 10 dividiert.

Nimmt man als Grundlage den NOEC-Wert für die Hemmung der Algenvermehrung von 0,5 mg/L, so resultiert diese Vorgehensweise ebenfalls in einem PNEC von 0,05 mg/L Hexogen.

Literatur

ATSDR (1996). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ToxFAQs for RDX. September 1996. (<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts78.htm>)

Bauer, D., R. Hempfling and N. Simmleit (1991). Ökochemische Eigenschaften und umweltchemisches Verhalten von Explosivstoffen in Rüstungsaltslasten. Bericht von Fresenius Consult GmbH, Taunusstein-Neuhof, and das Niedersächsische Landesamt für Wasser und Abfall, Hannover.

Brauer, L. (2001): Cyclonit. Gefahrstoffsensorik, 44. Erg.Lfg. 10/01

EU TGD (2002). Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and the Council Concerning the placing of biocidal products on the market. Part II. Draft version of February 2002 sent out to the Member States for final comments.

Funk, S.B., D.J. Roberts, D.L. Crawford, R.L. Crawford (1993). Initial-Phase Optimization for Bioremediation of Munition Compound-Contaminated Soils. Appl. Environ. Microbiol. 59, 2171-2177.

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. Environ. Sci. Technol. 30(2), 612-622

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

Levine, B.S., E.M. Furedi, V.S. Rac, D.E. Gordon, P.M. Lish (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

Rippen, G. (Hrsg.) (1994) Handbuch Umweltchemikalien, Ecomed Landsberg/Lech.

Rippen, G. (Hrsg.) (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. 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., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider): 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>

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltenrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

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

2,4,6-Trinitrophenol

Substanzname	2,4,6-Trinitrophenol
CAS-Nr.	88-89-1
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,2
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	0,2 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Daten zur Ökotoxizität lagen nicht vor. Angesichts des bereits sehr niedrigen humantoxikologisch begründeten Wertes ist nicht zu erwarten, dass eine ökotoxische Wirkung noch unterhalb des humantoxikologisch abgeleiteten Wertes auftreten könnte. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb die humantoxikologische Bewertung.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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 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.

TRD-Wert der oralen Exposition

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 $0,06 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ auf der Grundlage eines LOAEL von $0,06 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 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 Gesamt SF1000 berücksichtigt mit SF10 die Zeit-Extrapolation, SF10 die Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL und SF10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen.

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis mit 10 %) resultiert mit der orientierenden Körperdosis von $0,06 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ eine GFS für 2,4,6-Trinitrophenol von rechnerisch $0,21 \mu\text{g/L}$ bzw. gerundet $0,2 \mu\text{g/L}$.

Die Geruchsschwelle in Wasser beträgt 100 mg/m^3 (Brauer, 1999) und ist damit nicht begründungsrelevant.

Literatur

Brauer, L. (1999): 2,4,6-Trinitrophenol. Gefahrstoffsensibilisierung, 33. Erg.Lfg. 6/99

Harris, A.H., O.F Binkley, B.M. Chenoweth Jr. (1946): Hematuria due to picric acid poisoning at a naval anchorage in Japan. Amer. J. Public Health 36, 727-733

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltslastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

Nitrobenzol

Substanzname	Nitrobenzol
CAS-Nr.	98-95-3
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,7
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	0,7 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	0,1 (UBA 1994a); analog PNEC: 100 (Wenzel, 2003) analog LAWA ZV: 10 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Die sehr niedrige LAWA ZV beruht auf einer Studie von Black et al (1982) mit nicht ausreichend abgesicherter Methodik (Wenzel, 2003). Die LAWA ZV wird daher ausnahmsweise nicht für die Ableitung der GFS herangezogen. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb der gerundete humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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 der Ratte und Mäusen festgestellt. Im unteren Dosisbereich zeigten sich Effekte auf die Atemwege (Degeneration und Pigmentierung des Atemwegsepithels).

Nitrobenzol (NB) zeigte mutagene Wirkungen an Bakterien nur 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 die 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.

TRD-Wert der oralen Exposition

Auf der Basis der chronisch-inhalativen Studie an der Ratte von CIIT (1993) bzw. Cattley et al. (1994) leiten Schneider et al. (1999) (siehe auch Umweltbundesamt, 2003) durch Pfad-zu-Pfad-Übertragung des TRD-Wertes der inhalativen Aufnahme einen TRD-Wert der oralen Exposition ab. Kritische Endpunkte waren Methämoglobinämie und Milzeffekte mit dem LOAEL von 5,1 mg/m³ bzw. 0,55 mg/(kg · d). Mit einem Gesamt-SF von 300 (SF3 zur Extrapolation von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL, SF10 zur Übertragung vom Tier auf den Menschen und SF10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen) resultiert bei einer angenommenen Resorption von 100 % ein TRD-Wert für Nitrobenzol von 2 µg/(kg · d).

Unit risk-Schätzungen

Quantitative Schätzungen zum oralen Krebsrisiko liegen nicht vor. Die Schätzung der U.S.-EPA zum inhalativen Risiko geht von der Studie von CIIT (1993) bzw. Cattley et al. (1994) aus (Adenome und Karzinome in Leber, Niere und Schilddrüse männlicher Ratten) und ergibt auf Grundlage des LMS-Modells ein inhalatives unit risk von $3 \cdot 10^{-5}/\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. den korrespondierenden slope factor von $1 \cdot 10^{-1}/\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$. Die Qualitätsbeurteilung führte zu (UR-), da insbesondere die Annahme einer gentoxischen Wirkung als Voraussetzung für die Anwendung des LMS-Modells fraglich ist (Schneider et al., 1999).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 2 µg/(kg · d) eine GFS für Nitrobenzol von (rechnerisch) 7 µg/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 oraler 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 factor's von $1 \cdot 10^{-1}/\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ bzw. einer Körperdosis von 0,01 µg/(kg · d) für ein zusätzliches Risiko 10^{-6} kann eine GFS für NB von 0,35 µg/L berechnet werden. Die Berechnung mit dem $\text{CEL}_{\min}$ von 4,6 mg/m³ aus der chronischen Inhalationsstudie an Mäusen (CIIT, 1993; Cattley et al. 1994) bzw. der Körperdosis $\text{CEL}_{\min}/100000$ von 0,0131 µg/(kg · d) ergibt eine GFS von rechnerisch 0,459 µg/L.

Um mögliche kanzerogene Effekte nach oraler Aufnahme bei Begründung der GFS auf Basis des TRD-Wertes zu berücksichtigen, wird in diesem Fall die Anwendung eines weiteren SF10 vorgeschlagen, die zu einer GFS für Nitrobenzol von 0,7 µg/L führt.

Geruchsschwellen in Wasser bzw. eine Geruchswahrnehmungsschwelle in Wasser werden zu 200 mg/m³ und 0,2mg/kg angegeben (Brauer, 1998) und sind damit nicht begründungsrelevant.

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

Nitrobenzol ist leicht wasserlöslich (2,0 g/L, Mittelwert aus Rippen 2001) und adsorbiert schwach bzw. mäßig an organische Substanz enthaltende Böden und Sedimente. Die Koc Werte für verschiedene Böden betragen zwischen 31 und 370 L/kg; für Sedimente wurden Koc-Werte von 36 und 89 L/kg gemessen (Rippen 2001). NB adsorbiert schwach an Cäsium- und Kalium-haltige Tonminerale ($\text{Kd}^+ \text{Cs}^+$ -Kaolinit 3,5 L/kg, K^+ -Montmorillonit 7,2 L/kg; Haderlein et al. 1993, 1996). Bedingt durch die physiko-chemischen Eigenschaften ist NB im

Boden mobil und wandert in tiefere Bodenschichten bzw. das Grundwasser, wobei jedoch im Oberboden auch die Verflüchtigung zu berücksichtigen ist. Der Dampfdruck beträgt bei 20 °C 26 Pa (Schneider et al. 1996). Eine Hydrolyse wird aufgrund der chemischen Eigenschaften nicht erwartet. Ein Bioabbau wird lediglich mit adaptierten Mikroorganismen in nennenswertem Umfang beobachtet (BUA 59, 1991)

Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient liegt zwischen 1,79 und 1,94 (Rippen, 2001) und weist die Substanz als nicht nennenswert bioakkumulierend aus.

Wirkung auf aquatische Organismen

Es konnten Effektdaten für alle 4 Trophiestufen zusammengestellt werden, die aus Studien stammen, die nach 1991 veröffentlicht wurden.

Zum Erheben der empfindlichsten Organismengruppe und der niedrigsten Testergebnisse wurden die Daten der Studie „Rüstungsaltslasten in Niedersachsen“ (1991) mit herangezogen.

Es stehen insgesamt Testergebnisse aus 4 Trophiestufen zur Verfügung. Aus Langzeit-Tests mit Algen, Daphnien und Fische sind jeweils NOEC-Werte (bzw. LC0- und EC0-Werte, die einem NOEC gleichgesetzt werden) vorhanden. Daneben liegen Informationen über Enzymhemmung bei Grundwasser-Mikroorganismen und 1 LC50-Wert aus einem Mortalitäts-Test mit Schnecken vor.

Von den Langzeitstudien waren die vor 1991 durchgeführten Studien die empfindlichsten: die Forellenlarventoxizität mit einem NOEC von < 0,001 mg/L, die Reproduktionshemmung bei Daphnien und die Vermehrungshemmung bei Blaualgen mit NOEC-Werten von jeweils 1,9 mg/L.

Aktuellere Ergebnisse aus Langzeitstudien liegen nur für Algen vor. Die NOEC der Vermehrungshemmung betrug 9,2 mg/L. Empfindlichster Endpunkt der Kurzzeitstudien nach 1991 war der LOEC-Wert für die Wachstumshemmung von Dickkopfelritzen-Larven nach 7-tägiger Exposition mit 10,2 mg/L. Eine Hemmung von Grundwasser-Mikroorganismen wurde erst bei Konzentrationen von 10 mg/L und höher beobachtet.

Bei einem Vergleich der Ökotoxizitätsdaten des gesamten Erhebungszeitraums fällt auf, dass sich mit Ausnahme der Forellenlarventoxizität (Early-Life Stage Test ELS, Black et al. 1982) die NOEC- und EC50-Werte im mg/L Bereich bewegen, vor allem, wenn es sich um gemessene Konzentrationen handelt. Es kann zwar nicht ausgeschlossen werden, dass die Larven der Forelle extrem empfindlich auf Nitrobenzol reagieren, aber aufgrund der vergleichenden Untersuchungen von Marchini et al (1992) ist eher anzunehmen, dass die ELS-Toxizität sich um maximal 1 Größenordnung von der 7-Tage Larventoxizität unterscheidet:

Marchini et al. (1992) untersuchten 3 unspezifisch toxisch wirkende organische Chemikalien (Toluol, Benzol, Benzophenon) im 7-Tage-Larventests und verglichen die Ergebnisse mit denen eines ELS-Tests, der über 27 Tage verlief. Die NOEC-Konzentrationen waren relativ gut vergleichbar bzw. im ELS-Test bis maximal das 3,5-fache niedriger als im 7-Tage-Larventest.

Da Nitrobenzol ebenfalls zu den unspezifisch wirkenden Chemikalien zählt, kann man davon ausgehen, dass das Verhältnis der Wirkkonzentrationen des 7-Tage-Larventests und des ELS-Tests in der gleichen Größenordnung wie bei den zuvor beschriebenen Substanzen liegen wird.

Zur Absicherung der Ergebnisse wären weitere (ELS-Tests) notwendig.

Für die Ableitung des Qualitätsziels für Oberflächengewässer wird die 7d-Studie von Marchini et al. (1992) gegenüber dem ELS-Test von Black et al. (1982) aufgrund der Aktualität und der analytisch bestimmten Expositionskonzentrationen bevorzugt. Da bei Marchini et al. (1992) keine definierte NOEC angegeben ist, es sich nicht um eine Langzeitstudie handelt und eine etwas stärkere Wirkung in einem ELS-Test nicht ausgeschlossen werden kann,

wird vorgeschlagen, die LOEC aus Vorsorgegründen mit einem Ausgleichsfaktor von 0,1 zu verrechnen und die so erhaltene transformierte NOEC von 1,0 mg/L für die Ableitung des QZ zu verwenden. Dieses abgeleitete Testergebnis von 1,0 mg/L stellt dann den empfindlichsten Endpunkt dar, mit Ausnahme des Tests von Black et al. (1982), und liegt im Bereich der Hemmung der Daphnienreproduktion und der Vermehrungshemmung bei Algen (1,9 mg/L).

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer können zur Ergänzung von NOEC-Werten aus Langzeit-Tests die EC50- bzw. LC50-Werte mit einem Faktor von 0,1 multipliziert werden. Auch nach Transformation der akuten Testergebnisse der Schnecken und Grundwasser-Mikroorganismen stellt der abgeleitete NOEC des 7-Tage-Larventests von 1,0 mg/L den niedrigsten Wert dar.

Da es Hinweise auf niedrigere Hemmkonzentrationen bei Fischen gibt, wird vorgeschlagen, die abgeleitete NOEC von 1,0 mg/L neben dem Ausgleichsfaktor von 0,1 mit F2 von 0,1 für erhöhte Unsicherheit zu multiplizieren. Damit ergibt sich ein Wert 0,01 mg/L für Nitrobenzol. In der Ableitung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern des Umweltbundesamtes (Gottschalk, 1993; Irmer et al., 1994) wurde die NOEC der Forellenlarven-Toxizität von 0,001 mg/L (Black et al. 1982) zugrunde gelegt und ein zwei Größenordnungen niedrigeres QZ von 0,0001 mg/L NB abgeleitet.

Nach der TGD der Europäischen Kommission wird bei Vorlage von 3 NOEC-Werten, die 3 Trophiestufen (Alge, Fisch und Daphnien) berücksichtigen, ein Ausgleichsfaktor von 10 angewendet. Dies ist bei den vorliegenden Daten der Fall. Legt man den NOEC der Forellenlarventoxizität von Black et al. (1982) von 0,001 mg/L zugrunde, so errechnet sich ein PNEC von 0,0001 mg/L.

Wie oben diskutiert, erscheint das zugrunde gelegte Testergebnis von Black et al. (1982) sehr niedrig und bedarf der Überprüfung. Lässt man diesen Test außer acht, so sind die niedrigsten Testergebnisse die NOEC der Daphnien Reproduktionshemmung mit 1,9 mg/L und die transformierte NOEC der 7-Tage-Fischlarvenwachstumshemmung von 1,0 mg/L (Marchini et al., 1992). Wird die NOEC durch den Ausgleichsfaktor 10 dividiert, ergibt sich eine PNEC von 0,1 mg/L.

Literatur

Black J.A., Birge W.J., McDonnell W.E., Westerman A.G., Ramey B.A. & Bruser D.M. (1982). The aquatic toxicity of organic compounds to embryo-larval stages of fish and amphibians. Office of Water Res. Tech., U.S. Dep. Int., Washington, D.C. US-Dept. Commerce, NTIS: PB82-224 601 Zitiert in Gottschalk 1993.

Brauer, L. (1998): Nitrobenzol. Gefahrstoffsensorik, 29. Erg.Lfg. 9/98

BUA-Stoffbericht 59: Nitro. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) d. Ges. Dt. Chemiker (Hrsg.). VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1991.

Cattley, R.C., J.I. Everitt, E.A. Gross, O.R. Moss, T.E. Hamm, J.A. Popp (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

Haderlein, S.B. and R. P. Schwarzenbach (1993). Adsorption of substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 27, 316-326.

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. Environ. Sci. Technol. 30(2), 612-622.

Marchini, S., M. L. Tosato, T. J. Norberg-King, D. E. Hammermeister, and M. D. Hoglund (1992). Lethal and Sublethal Toxicity of Benzene Derivatives to the Fathead Minnow, Using a Short-Term Test. Environ. Toxicol. Chem. 11(2), 187-195.

Rippen, G. (Hrsg.) (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., Oltmanns, M., Hassauer, M., und 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., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (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 (1994a): Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern, bearbeitet von C. Gottschalk, UBA-Texte 44/94

Gottschalk, C. (1993). Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UBA-Texte 44/94. Hrsg. Umweltbundesamt Berlin.

Irmer, U., C. Markard, K. Blondzik, C. Gottschalk, C. Kussatz, B. Rechenberg and D. Schudoma (1994). Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6(1), 19-27.

UBA (2003) (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider): 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

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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltslastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

1,3,5-Trinitrobenzol

Substanzname	1,3,5-Trinitrobenzol
CAS-Nr.	98-95-4
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	100
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	100 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Daten zur Ökotoxizität lagen nicht vor. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb die humantoxikologische Bewertung.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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 allen 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-TNB wirkt schwach sensibilisierend.

1,3,5-Trinitrobenzol ist bei akuter und hoher Belastung toxisch für den Menschen. 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.

TRD-Wert der oralen Exposition

Schneider et al. (1999) (siehe auch Umweltbundesamt, 2003) leiten einen 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) ab. Kritische Effekte waren hämatologische

Veränderungen mit einem NOAEL von 2,7 (2,68) mg/(kg . d). Der Gesamt-SF beträgt 100 mit jeweils 10 zur Übertragung vom Tier auf den Menschen und 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen; die Resorption wurde mit 100 % angenommen.

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 30 µg/(kg . d) eine GFS für 1,3,5-Trinitrobenzol von rechnerisch 105 µg/L bzw. gerundet 100 µg/L.

Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für 1,3,5-TNB nicht vor (Brauer, 1999).

Literatur

Brauer, L. (1999): Trinitrobenzol. Gefahrstoffsensibilisierung, 33. Erg.Lfg. 6/99

Reddy, T.V., F.B. Daniel, G.R. Olson, B. Wiechman and G. Reddy (1996): Chronic toxicity studies of 1,3,5-trinitrobenzene in Fischer 344 rats. Final Report, U.S. Army, Fort Detrick, MD

Reddy G., T.V. Reddy, H. Choudhury, F.B. Daniel and G. Leach (1997): Assessment of environmental Hazards of 1,3,5-trinitrobenzene (TNB). J. Toxicol. Environ. Health 52:101-114

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

Umweltbundesamt (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider) (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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltenrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

1,3-Dinitrobenzol

Substanzname	1,3-Dinitrobenzol
CAS-Nr.	99-65-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	0,3
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	0,3 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	analog PNEC: 10 (Wenzel, 2003) analog LAWA ZV: 10 (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist der humantoxikologisch abgeleitete Wert.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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.

TRD-Wert der oralen Exposition

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 µg/(kg · d) ab. Kritische Effekte waren Milzvergrößerung, Hämosiderose der Milz und Testestoxizität mit

einem LOAEL von 1,1 mg/(kg · d) und einem NOAEL von 0,4 mg/(kg · d). In dem Gesamt-SF in Höhe von 500 ist in diesem Fall ein reduzierter SF5 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. Unter Annahme einer Resorption von 100 % entspricht die zugeführte Körperdosis der resorbierten.

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis von 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 1 µg/(kg · d) eine GFS von (rechnerisch) 3,5 µg/L.

Kanzerogenitätsstudien mit geeigneten quantitativen Risikoschätzungen oder Angaben zu einem CEL_{min} 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 weiteren SF10 vorgeschlagen; die dann zu einer GFS für 1,3-Dinitrobenzol von rechnerisch 0,35 µg/L bzw. gerundet 0,3 µg/L führt.

Die Geruchsschwelle in Wasser wird mit 500 mg/m³ angegeben (Brauer, 2002) und ist damit nicht begründungsrelevant.

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

1,3-Dinitrobenzol adsorbiert stark an Kalium-haltige Tonmineralien und mäßig an Cäsium-Kaolinit. Der Adsorptionskoeffizient für K⁺-Montmorillonit betrug 4500 L/kg (Haderlein et al. 1996). und für Cs⁺-Kaolinit 1800 L/kg (Haderlein and Schwarzenbach 1993). An Tonmineralien mit anderen Austauschionen als Kalium und Ammonium ist die Adsorption vernachlässigbar gering.

Der K_{oc} -Wert für die Adsorption an Boden wurde mit 36 und 210 berechnet (Schneider et al. 1996).

Die Wasserlöslichkeit, gemittelt aus Angaben zwischen 0,18 mg/L und 0,65 mg/L, beträgt 0,48 mg/L (Rippen, 2001).

Die experimentell bestimmten Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten logPow betragen 1,49 (Hansch and Leo, 1979) und 1,52 (Lang, 1996).. Der mit KowWin berechnete logPow beträgt 1,63.

Aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften und Modellrechnungen wird eine Migration von 1,3-DNB ins Grundwasser angenommen, in dem keine Hydrolyse erfolgt. Der biologische Abbau kann mit einigen Bakterien relativ rasch mit Halbwertszeiten von weniger als 14 Tagen erfolgen, während mit andern keine oder nur eine geringe Umwandlung beobachtet wurde (Layton et al., 1987, HSDB, 1994).

Wirkung auf aquatische Organismen

Die Recherche aktueller Daten zur aquatischen Ökotoxizität, die nach 1991 veröffentlicht wurden, ergab 1 Quelle über die Untersuchung der Wachstumshemmung bei Algen.

Für die Ableitung von Gewässer-Qualitätszielen wurde deshalb zusätzlich auf die Studie "Rüstungsaltslasten in Niedersachsen (1991) zurückgegriffen, der EC0-Werte für die Vermehrungshemmung bei Bakterien, sowie LOEC- bzw. LC50-Daten zur Daphnien- und Fischtoxizität entnommen wurden. Die EC0- und EC10-Werte werden NOEC-Werten gleichgesetzt. Es stehen also Daten aus 4 Trophiestufen zur Verfügung von denen 2 Arten in Langzeittests untersucht wurden.

Nach den Vorgaben der LAWA zur Ableitung von Qualitätszielen für oberirdische Binnengewässer können zur Ergänzung von NOEC-Werten aus Langzeit-Tests die EC50- bzw. LC50-Werte der Kurzzeit-Tests mit einem Faktor von 0,1 multipliziert werden. Zur Ermittlung des

Qualitätszieles für Oberflächengewässer wird dieser Wert mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert.

Das niedrigste der recherchierten und transformierten Testergebnisse ist die EC10 bzw. NOEC der Vermehrungshemmung bei Algen von 0,1 mg/L. Unter Einbeziehung des Sicherheitsfaktors von 0,1 ergibt sich ein Wert von 0,01 mg/L für 1,3-Dinitrobenzol.

Nach der TGD der Europäischen Kommission müssen mindestens Kurzzeittests aus 3 Trophiestufen vorhanden sein. Liegt 1 NOEC-Wert aus einem Fisch- oder Daphnien-Test vor, so wird die niedrigste Wirkkonzentration durch den Ausgleichsfaktor 100 dividiert.

Nimmt man als Grundlage den LOEC-Wert für die 21d-Daphnientoxizität von 1,0 (gerundet), so resultiert diese Vorgehensweise in einer mit dem QZ vergleichbaren Konzentration: PNEC von 0,01 mg/L 1,3-Dinitrobenzol.

Literatur

Brauer, L. (2002): 1,3-Dinitrobenzol. Gefahrstoffsensorik, 46. Erg.Lfg. 2/02

Cody, T.E., S. Witherup, L. Hastings, K. Stemmer and R.T. Christian (1981): 1,3-Dinitrobenzene: Toxic effects in vivo and in vitro. J. Toxicol. Environ. Health. 7(5): 829-847

Haderlein, S.B. and R. P. Schwarzenbach (1993). Adsorption of substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces. Environ. Sci. Technol. 27, 316-326.

Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr and R. P. Schwarzenbach (1996). Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. Environ. Sci. Technol. 30(2), 612-622.

Hansch, C. and A.J. Leo (1979). Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, Wiley, New York.

HSDB-Datenbank: Hazardous Substances Data Base. National Library of Medicine, Rockville, USA. (1994)

Lang, P.Z., X.F. Ma, G.H. Lu, Y. Wang and Y. Bian (1996). QSAR for the acute toxicity of nitroaromatics to the carp (*Cyprinus carpio*). Chemosphere 32(8), 1547-1551.

Layton, D., Mallon, B., Mitchell, W., Hall, L., Fish, R., Perry, L., Snyder, G., Bogen, K., Malloch, W., Ham, C., Dowd, P. (1987). Conventional Weapons Demilitarization. A Health and Environmental Effects Data Base Assessment. Explosives and their Co-Contaminants. Final Report, Phase II. U.S. Army Biomedical Research & Development Laboratory. Frederick, Maryland, USA, December 1987. UCRL-21109. Zitiert in Rippen, Umweltchemikalien, CD Ausgabe 2/2001. ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG.

Rippen, G. (Hrsg.) (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Rüstungsaltlasten in Niedersachsen (1991): Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromaten, Nitroaromaten und Nitroamine. Studie des Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hildesheim (damals Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall), unveröffentlicht

Schneider, K., Ottmanns, M., Hassauer, M., und 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., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (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

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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltslastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)

Substanzname	Hexanitrodiphenylamin
CAS-Nr.	131-73-7
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	2
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	2 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Daten zur Ökotoxizität lagen nicht vor. Angesichts des bereits sehr niedrigen humantoxikologisch begründeten Wertes ist nicht zu erwarten, dass eine ökotoxische Wirkung noch unterhalb des humantoxikologisch abgeleiteten Wertes auftreten könnte. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb die humantoxikologische Bewertung.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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/mL 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 zeigte sich keine erhöhten Tumorinzidenzen, alle weiblichen Tiere (10) wiesen Tumoren der Mamma auf. Die Tumorinzidenz 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.

TRD-Wert der oralen Exposition

Auf Basis der Kanzerogenitätsstudie von van Esch et al. (1957) wurde von Schneider et al. (1999) (siehe auch Umweltbundesamt, 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-SF 1000 mit jeweils 10 zur Hochrechnung von einem beobachteten LOAEL auf einen geschätzten NOAEL, zur Übertragung vom Tier auf den Menschen, SF 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis mit 10 %) resultiert mit der orientierenden Körperdosis von 25 µg/(kg · d) eine GFS für Hexyl von (rechnerisch) 87,5 µg/L für nichtkanzerogene Effekte.

Als maßgebliche Körperdosis zur Berechnung der GFS wird der $CEL_{min}/100000$ -Wert verwendet. Die niedrigste Dosis CEL_{min} , bei der kanzerogene Wirkungen beobachtet wurden, beträgt 25 mg/(kg · d), daraus kann mit der Körperdosis $CEL_{min}/100000$ von 0,25 µg/(kg · d) eine GFS von 8,75 µg/L abgeleitet werden. Die Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber (möglichen) gentoxischen Kanzerogenen mit einem weiteren SF 5,86 führt zu einer GFS für Hexyl von rechnerisch 1,49 µg/L und gerundet 2 µg/L. Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für Hexyl nicht vor (Brauer, 2000).

Literatur

Brauer, L. (2000): Bis(2,4,6-trinitrophenyl)amin. Gefahrstoffsensitik, 40. Erg.Lfg. 12/00

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., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

van Esch, G.J., H.H. Vink, H. van Genderen (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., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider): 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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsalastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht

Tetryl

Substanzname	Tetryl
CAS-Nr.	479-45-8
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	5
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	5 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	nicht genügend Daten (Wenzel, 2003)

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Daten zur Ökotoxizität liegen nicht in ausreichendem Umfang vor. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb die humantoxikologische Bewertung.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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 Basen-paar-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 Schlund-sonde, 90 Tage Beobachtung). Beobachtet wurden in 1 von 19 Tieren eine Hyperplasie der Mamma und in 1 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.

TRD-Wert der oralen Exposition

Auf Basis der subchronischen oralen Studie von Reddy et al. (1994) an F344-Ratten werteten 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-SF 1000 mit jeweils 10 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Expositionsdauer, zur Übertragung vom Tier auf den Menschen, SF 10 zum Schutz empfindlicher Personengruppen resultiert unter Annahme einer Resorption von 100 % ein TRD-Wert für Tetryl von 15 µg/(kg · d).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 15 µg/(kg · d) eine GFS von rechnerisch 52,5 µg/L

Um die starke Gentoxizität in-vitro und mögliche kanzerogene Wirkungen zu berücksichtigen, wird die Anwendung eines weiteren SF10 vorgeschlagen; die dann zu einer GFS für Tetryl von rechnerisch 5,25 µg/L und gerundet 5 µg/L führt.

Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für Tetryl nicht vor (Brauer, 2000).

Ökotoxikologische Bewertung

Verhalten in der Umwelt

Tetryl löst sich bei 25 °C mit 80-120 mg/L. Der Verteilungskoeffizient Boden-Wasser (Koc) wurde mit Werten zwischen 49 und 280 L/kg berechnet. Die Verbindung adsorbiert schwach an Kalium-haltige Tonminerale (Kd K⁺-Montmorillonit 5,8 L/kg).

Infolge der geringen Wasserlöslichkeit und der Adsorption im Boden kommt es nur in geringem Maße zu einer Migration (Martinez, 1996). In Bodenaufschlammungen mit Melasse als Kosubstrat wurde unter aerob/anoxischen Bedingungen innerhalb von 3 Monaten eine vollständige Transformation unter Nitritabspaltung beobachtet (Rippen, 2001).

Der berechnete Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient logPow beträgt zwischen 1,6 und 2,8 (Martinez 1996) und deutet auf ein geringes Bioakkumulationspotential hin.

Wirkung auf aquatische Organismen

Drzyzga et al. (1995) untersuchten die Wirkung von Tetryl auf die Leuchtfähigkeit von *Vibrio fischeri*, deren EC50 zwischen 0,23 und 0,45 mg/L lag. Daten über die Wirkung auf andere aquatische Organismen sind derzeit in der verfügbaren Literatur nicht vorhanden.

Literatur

Brauer, L. (2000): N-Methyl-N,2,4,6-tetranitroanilin. Gefahrstoffsensorik, 36. Erg.Lfg. 2/00

Drzyzga, O., T. Gorontzy, A. Schmidt and K.-H. Blotevogel (1995). Toxicity of explosives and related compounds to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 28, 229-235.

Martinetz, D. (1996). Chemie, Toxikologie und Beseitigung von Explosivstoffen. In: Martinetz, D. und Rippen, G. (Hrsg.). Handbuch der Rüstungsaltslasten. 1. Auflage, ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg, S. 297-422.

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

Rippen, G. (Hrsg). (2001) Handbuch Umweltchemikalien. CD ecobase Ausgabe 2/2001. Ecomed Verlagsgesellschaft AG & Co. KG. Landsberg/Lech.

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsallastenrelevante Schadstoffe. 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 Oekologie (IME) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsallastrelevanten Verbindungen, unveröffentlicht

Octogen

Substanzname	Octogen
CAS-Nr.	2691-41-0
Geringfügigkeitsschwellenwert (µg/L)	175
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	175 (Wollin, 2003)
Ökotoxikologische Kriterien (µg/L): Umweltqualitätsnorm PNEC (aquat.) LAWA ZV MPC Sonstige	

Erläuterung

Sprengstoffe und sprengstofftypische Verbindungen sind in der TrinkwV nicht geregelt. Daten zur Ökotoxizität lagen nicht vor. Ausschlaggebend für die Festlegung des Geringfügigkeitsschwellenwertes ist deshalb die humantoxikologische Bewertung.

Humantoxikologische Bewertung

Allgemeiner Wirkungscharakter

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 -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) führten weder zu hämatologischen Veränderungen noch zu Effekten auf Leber, Niere und das Immunsystem.

TRD-Wert der oralen Exposition

Schneider et al. (1999) (siehe auch Umweltbundesamt, 2003) leiten einen TRD-Wert auf der Basis der subchronischen Studie von Everett et al. (1985) bzw. Wilson (1985) ab. Aus der Studie ergibt sich bei den männlichen Ratten ein LOAEL von 150 mg/(kg · d) und 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) bzw. 10 mg/(kg . d). Der LOAEL von 150 mg/(kg . d) (zugeführte Dosis) berücksichtigt auch akute neurotoxische Veränderungen an B6C3F1-Mäusen aus einer akuten Studie mit dem LOAEL 100 mg/(kg . d) angemessen, da keine Wirkungsprogredienz anzunehmen ist. Mit einem Gesamt-SF von 1000 mit jeweils 10 zur Hochrechnung von subchronischer auf chronische Exposition, 10 zur Übertragung vom Tier 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)).

Humantoxikologisch begründete Grundwasser-GFS

Mit den üblichen Annahmen (Körpergewicht 70 kg, 2L Trinkwasseraufnahme/d, Ausschöpfung des TRD-Wertes bzw. der *zugeführten* Dosis mit 10 %) resultiert mit dem TRD-Wert von 10 µg/(kg . d) bzw. 50 µg/(kg . d) (zugeführte Dosis) eine GFS für Octogen von rechnerisch 175 µg/L.

Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte liegen für Octogen nicht vor.

Literatur

Everett, D.J., S.M. Maddock (1985): HMX: 13 Week toxicity studie in mice by dietary administration. U.S. Army Medical Research and Development Command, Ft. Detrick, Frederick, MD

Schneider, K., J. Oltmanns, M. Hassauer, U. Schuhmacher (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)): Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenlastenrelevante Schadstoffe. Bericht zum F+E-Vorhaben 298 76 251. Berlin, Dezember 1999. Fördernde Institution: Umweltbundesamt

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

UBA (2003), (Hrsg.) (Bearb. von Bachmann, G., J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider): 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

Wollin, K.-M. (2003): Toxikologische Beurteilungsmaßstäbe und Ableitung von humantoxikologisch begründeten Grundwasser-Geringfügigkeitsschwellen rüstungsaltenlastrelevanter Verbindungen, unveröffentlicht