

Begründung und Erläuterung der Prüfwerte für PAK

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Substanzklasse von mehreren 100 Einzelverbindungen. Die Verbindungen bestehen aus miteinander verbundenen aromatischen Benzolringsystemen. Analytisch erfasst und aufsummiert werden oft die 16 so genannten ‚EPA-PAK‘ (PAK₁₆), die das Spektrum von Naphthalin mit nur zwei Ringen bis zu den höher molekularen PAK mit 5 und 6 Ringen umfassen – siehe Anlage 1.

PAK entstehen bei der Erhitzung bzw. Verbrennung von organischen Materialien unter Sauerstoffmangel (unvollständige Verbrennung). Nur wenige PAK-Verbindungen, z. B. Pyren und Anthracen werden als Einzelverbindungen großtechnisch hergestellt und wirtschaftlich genutzt. Üblicherweise liegen PAK im Boden und bei Altlasten als komplexe Stoffgemische vor. Die Zusammensetzung der PAK bei Kontaminationen im Bereich von Kokereien, Gaswerken oder Teermischwerken/Teeröllagern schwankt insbesondere hinsichtlich der höher molekularen PAK in der Regel nur in bestimmten Grenzen [1]. PAK aus Hausbrand, Abgasen etc. weist eine vergleichbare Zusammensetzung auf und kann in urbanen Bereichen zu einer erhöhten Grundbelastung gegenüber ländlichen Bereichen führen.

PAK sind unterschiedlich toxisch. Besonders gefährdend für den Menschen sind PAK mit kanzerogenem (krebserzeugendem oder -förderndem) Potential. Auf Grund seiner besonderen toxikologischen Bedeutung und der im Vergleich guten Kenntnisse über den Parameter wird Benzo(a)pyren häufig parallel zur o.g. Auswahl der PAK₁₆ gelistet und auch als Einzelsubstanz bewertet.

In der BBodSchV von 1999 sind für den Wirkungspfad Boden-Mensch (direkter Kontakt) aus der Stoffgruppe der PAK bisher (lediglich) Prüfwerte für BaP als Einzelsubstanz festgelegt worden (in Höhe von 2 mg/kg für Kinderspielflächen und den üblichen Abstufungen zu den anderen Nutzungsarten). Auf die Ableitung von Werten für andere PAK-Einzelsubstanzen und/oder eines Summenwertes wurde 1999 wegen der unzureichenden Datenlage verzichtet. Im Zusammenhang mit der anstehenden Novellierung der BBodSchV wird nun die Aufnahme eines Prüfwertes angestrebt, der die **toxische Wirkung aller PAK** abdeckt. Die toxikologischen Basisdaten dazu wurden in der Studie „Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des Bodens mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Teile A und B“ von der FoBiG GmbH im Auftrag des UBA in 1999 (Teil B überarbeitet 2004) erstellt.

Die Studie kam zu dem Ergebnis, dass die toxische Wirkung üblicher PAK-Gemische im Boden am aussagekräftigsten dadurch bewertet werden kann, dass **B(a)P als Leitsubstanz** (/Bezugssubstanz) für die kanzerogenen PAK betrachtet und bewertet wird. Dieses Konzept setzte sich gegen Alternativkonzepte, u.a. der Gewichtung des Gefährdungspotentials anderer Einzelsubstanzen mittels Toxizitätsäquivalent-Faktoren (TEF, wie bei PCDD/PCDF) durch (siehe Anlage 1), da letzteres ggf. zu einer Unterschätzung der Gemischwirkung führt.

Die Verwendung BaP als Leitsubstanz für PAK-Gemische unterscheidet sich damit grundlegend von dem für die BBodSchV von 1999 abgeleiteten BaP-Prüfwert. Die Höhe der Prüfwerte kann nicht miteinander verglichen werden, da in der BBodSchV von 1999 ein Einzelstoff und bei der FoBiG-Studie eine Stoffgruppe bewertet wird.

Bei kanzerogenen Stoffen wird gemäß der Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte nach der BBodSchV (Bundesanzeiger vom 18. Juni 1999) eine Krebsrisikoberechnung nach dem „unit-risk-Konzept“ durchgeführt. Ein „akzeptables zusätzliches Risiko“ liegt danach vor, wenn bei 100.000 lebenslang mit einer entsprechenden Schadstoffdosis belasteten Menschen, zusätzlich einer auf Grund dieser Exposition (rechnerisch) an Krebs erkranken würde (Risiko von 1:100.000, bzw. 10^{-5}).

Als Gefahr wird bei diesen Stoffen der Umstand gewertet, wenn 5 Menschen auf Grund der lebenslangen Exposition an Krebs erkranken würden (Gefahrenfaktor $F_{(Gef)} = 5$).

FoBiG ermittelte auf Grundlage von **Untersuchungen zur kanzerogenen Wirkung von Steinkohleteergemischen** ein akzeptables zusätzliches Risiko bezüglich der kanzerogenen PAK bei einer Dosis von 0,87 ng BaP/kg-d.

Es liegen Hinweise vor, dass der jugendliche Organismus gegenüber gentoxischen Kanzerogenen eine besondere Empfindlichkeit besitzt. Nach Auswertung vorliegender Daten nimmt FoBiG für die orale Exposition einen Empfindlichkeitsfaktor von 5 an.

Gemäß der Formel für die orale Aufnahme von Boden durch Kleinkinder auf Kinderspielflächen (mit der Pauschalannahme von 0,5 g/Tag an 240 Tagen im Jahr) führt dies zu einem ersten rechnerischen Prüfwert („Rohwert“) von 0,23 mg BaP/ kg TM¹:

$$\text{Prüfwert [mg / kg]} = \frac{\text{Dosis bei Risiko } 10^{-5} \cdot F_{(Gef)} \cdot \text{Expositionszeitfaktor } L}{\text{Bodenaufnahmerate} \cdot \text{Empfindlichkeitsfaktor}}$$

$$\text{Prüfwert [mg / kg]} = \frac{0,87 \frac{\text{ng}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \cdot 5 \cdot 8,75}{33 \frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \cdot 5}$$

$$\text{Prüfwert [mg / kg]} = 0,23 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Die rechnerischen ‘Rohwerte‘ für die weiteren Nutzungen (mit Kleinkindern) ergeben sich aus einer pauschal verminderten Bodenaufnahmerate bei der Nutzung Wohngebiet (Faktor 2) und Park- und Freizeitanlagen (Faktor 5). Auf die Ableitung des Prüfwertes für Industrie- und Gewerbegrundstücke wird hier nicht gesondert eingegangen.

¹ Der korrekte Bezug der Werte ist auf 1 kg Trockenmasse (TM) des Bodens; im Weiteren wird auf das ‚TM‘ zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet – der Bezug bleibt jedoch immer auf Trockenmasse.

Im Rahmen der Plausibilitätsprüfung hat FoBiG einen **ubiquitären Hintergrundgehalt** von BaP in Böden von 0,36 mg BaP/kg TM angesetzt und den 'Rohwert' für Kinderspielflächen auf einen **Prüfwert nach Plausibilitätsprüfung von 0,5 mg BaP/kg** angehoben. Für die Szenarien 'Wohngebiete' und 'Park- und Freizeitanlagen' wurde keine Anhebung vorgeschlagen.

Der wissenschaftliche Beirat Bodenschutz (WBB) hat 2001 unter der Annahme höherer Hintergrundgehalte von BaP in urbanen Räumen eine stärkere Anhebung der toxikologisch abgeleiteten Werte empfohlen, wobei er eine beschleunigte Präzisierung flächenrepräsentativer Hintergrundwerte von siedlungsbedingt erhöhten BaP - Gehalten für notwendig hielt.

Die diskutierten Werte fasst die folgende Tabelle zusammen:

Prüfwertevorschläge für Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

alle Werte in [mg BaP/kg]	KSP	WG	PFA	IGG
FoBiG 1999 – erste Ableitung / ‚Rohwerte‘	0,23	0,46	1,15	5,6-11,1
FoBiG 1999 – Prüfwert nach Plausibilitätsprüfung	0,5	0,5	1	5
Wissenschaftlicher Beirat Bodenschutz 2001 (WBB)	1	1	1	5

KSP – Kinderspielflächen, WG - Wohngebiete, PFA - Park- und Freizeitanlagen, IGG - Industrie- und Gewerbegebiete

Zu berücksichtigen ist auch, dass PAK nicht nur oral, sondern auch über die Haut aufgenommen werden kann. Aus der Berechnung für die dermale Exposition ergibt sich ein ähnlicher Bodenwert wie für orale Exposition (FoBiG 2004). Die Berechnung weist laut FoBiG zwar Unsicherheiten auf, jedoch muss die dermale Exposition als bedeutsamer Expositionspfad angesehen werden. Bei gleichzeitigem Auftreten beider Expositionspfade wäre daher bei Kinderspielflächen ein Bodenwert in halber Höhe (ca. 0,1 mg BaP/kg) anzustreben.

Unter Würdigung dieser Sachverhalte empfahl der Altlastenausschuss der LABO (ALA) auf seiner 53. Sitzung im Jan. 2016 mehrheitlich die folgende Kombination der o.g. Prüfwertvorschläge zur Übernahme in die BBodSchV:

ALA-Empfehlung für Prüfwerte für PAK (53. ALA-Sitzung, Jan. 2016):

alle Werte in [mg/kg]	KSP	WG	PFA	IGG
Prüfwertevorschlag für Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), vertreten durch Benzo(a)pyren (BaP) als Bezugssubstanz	0,5	1	1	5

KSP – Kinderspielflächen, WG - Wohngebiete, PFA - Park- und Freizeitanlagen, IGG - Industrie- und Gewerbegebiete

Dieser Empfehlung liegt die Abwägung zwischen wünschenswerter Sicherheit durch die Prüfwertsetzung und einer ausreichenden Berücksichtigung der ubiquitären Belastungen in Deutschland zu Grunde. Prüfwerte dienen dazu, bei altlastverdächtigen Flächen die über übliche Belastungen hinausgehenden Gefährdungen zu identifizieren und weitere Untersuchungen oder Maßnahmen einzuleiten. Sie müssen daher einen ausreichenden Abstand zu den Hintergrundwerten aufweisen. Hintergrundwerte werden dabei üblicherweise als 90-Perzentil

untersuchter unbelasteter Standorte angegeben, d.h. den Stoffgehalt, der von 90 % dieser Proben unterschritten und von 10 % überschritten wird. Die BaP-Gehalte verschiedener Länder weisen im urbanen Raum Hintergrundwerte deutlich über 0,5 mg BaP/kg auf. Dabei handelt es sich nach aktuellen Erhebungen nicht nur um die Stadtstaaten oder Nordrhein-Westfalen, sondern auch um Flächenländer wie Niedersachsen (90-Perzentil: 0,6 mg BaP/kg) oder Mecklenburg-Vorpommern (90-Perzentil: 0,7 mg BaP/kg).

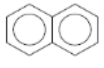
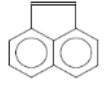
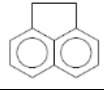
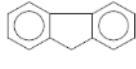
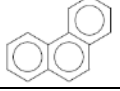
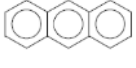
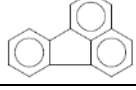

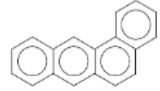
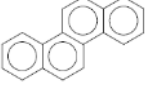
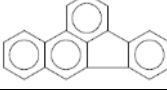
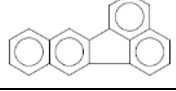
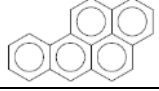

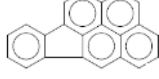
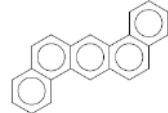
Gleichzeitig ist sicher zu stellen, dass bei einer Erhöhung der Prüfwerte aufgrund von urbanen Schadstoffbelastungen das Risiko für die Schutzgüter in ländlichen Bereichen (mit niedrigeren Hintergrundwerten) nicht unangemessen erhöht wird.

Die Themengruppe Boden-Mensch zur Novellierung der BBodSchV hatte die Prüfwerte-Stufung des WBB zur Übernahme empfohlen (siehe erste Entwürfe zur Novellierung der BBodSchV). Der ALA empfahl demgegenüber, angesichts des hohen zusätzlichen Risikos insbesondere bei Kinderspielflächen den Prüfwert für **Kinderspielflächen auf 0,5 mg BaP/kg** abzusenken. Der Beschluss des ALA beruht auf der Überlegung, dass das bei einem Prüfwert von 0,5 mg BaP/kg für Kinderspielflächen bereits hohe zusätzliche Risiko, das in Kauf genommen wird, das maximal vertretbare darstellt. Eine Erhöhung auf 1 mg BaP/kg ist daher abzulehnen. Um erheblichen Umsetzungsproblemen durch die Prüfwerte entgegenzuwirken, soll jedoch der Prüfwert für **Wohngebiete mit 1 mg BaP/kg** einen ausreichenden Abstand zum Hintergrund aufweisen und entsprechend dem WBB-Vorschlag mit dem Prüfwert für Park- und Freizeitanlagen gleichgesetzt werden. Dies ist insbesondere dort sachgerecht, wo Flächen in Wohngebieten wie Abstandsgrün auch von der Frequentierung dem der Park- und Freizeitanlagen entsprechen. Die Prüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete sind damit vergleichbar anderen Prüfwerten gestuft und entsprechen damit einem gleichen Risiko².

² Die vorgeschlagenen Werte entsprechen unter Verwendung der Pauschalannahmen für die Prüfwertableitungen einem (bei dieser Stoffgruppe zu akzeptierende) Risiko für (Klein-) Kinder von $2,1 \cdot 10^{-4}$ bei Kinderspielflächen und Wohngebiete, sowie $8,2 \cdot 10^{-5}$ bei Park- und Freizeitanlagen.

Anlage 1

PAK-Abkürzungen der 16 ‚EPA‘-PAK , Anzahl der Ringe (n), Wasserlöslichkeit (WL in µg/l; WL < 70 µg/l in grau) und Hinweis auf das kanzerogene Potential (Toxizitätsäquivalentfaktor, TEF) im Verhältnis zu Benzo(a)pyren. Die Reihenfolge entspricht der typischen Elutionsfolge nach einer GC-Trennung, und damit der Reihenfolge der Stoffe in den PAK-Profilen

Abkürz.	Stoffname	Formel	n	WL	TEF
Naph	Naphthalin		2	31700	
Acy	Acenaphthylen		3	3930	0,01
Ace	Acenaphthen		3	1930	
Flu	Fluoren		3	1700	
Phen	Phenanthren		3	1200	
Anth	Anthracen		3	76	0,01
FluA	Fluoranthen		4	260	0,01
Pyr	Pyren		4	77	
BaA	Benzo(a)anthracen		4	13	0,1
Chry	Chrysen		4	3	0,01
BbF	Benzo(b)fluoranthen		5	1,2	1
BkF	Benzo(k)fluoranthen		5	0,8	0,1
BaP	Benzo(a)pyren		5	2,3	1
BghiP	Benzo(ghi)perylen		6	0,3	0,01
I123P	Indeno(1,2,3-cd)pyren		6	62	0,1
DBahA	Dibenzo(ah)anthracen		5	0,5	1

