

**Ermittlung und Überprüfung von Konzentrationswerten
(k-Werten) für die Deponie Feldreben in Muttenz
– ergänzende Kommentierung:
Vanadium, 1,2,3-Trichlorpropan, Oxadixyl –**

Im Auftrag von:

**Amt für Umweltschutz und Energie,
Liestal**

Bearbeitung:

**Dr. Karin Heine, Dr. Fritz Kalberlah
Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG),
Freiburg im Breisgau**

Mai, 2011

1 Vorbemerkung

Im FoBiG-Gutachten „Ermittlung und Überprüfung von Konzentrationswerten (k-Werten) für die Deponie Feldreben in MuttENZ“ (2010a), erstellt im Auftrag des Amtes für Umweltschutz und Energie (Liestal), wurde für eine Vielzahl von identifizierten Substanzen der Altlast, für die es weder Beurteilungskriterien in der Schweizer Altlastenverordnung (AltIV, sog. k-Werte) noch Qualitätsziele des Schweizerischen Lebensmittelbuches (SLMB) oder Toleranz- und Grenzwerte der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV, Höchstkonzentrationswerte für Lebensmittel) gibt, ein Konzentrationswert zur Gefährdungsbeurteilung der Grundwasserbelastung abgeleitet.

Einerseits wurden dabei die Vorgaben des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) berücksichtigt. Die Herleitung beruht auf humantoxikologischen Grundlagen. Dabei wird zwischen chronisch-toxischen und karzinogenen Wirkungen unterschieden. Die resultierenden Beurteilungsschwellen wurden als Interventionswert bezeichnet.

Andererseits wurde parallel eine Herleitung anhand des zuvor, ebenfalls im Auftrag des Amtes für Umweltschutz und Energie, entwickelten Konzepts von FoBiG (FoBiG, 2010b) durchgeführt. Die hierbei ermittelten Werte sind sogenannte spezifische Konzentrationswerte (sk-Werte), die zunächst nur für die Deponie Feldreben gelten.

Beide Dokumente (Konzept und Herleitung) wurden vom Amt für Umweltschutz und Energie, die zuständig für die Sanierung der Altlast in Feldreben ist, mit der verantwortlichen Aufsichtsbehörde, dem BAFU, diskutiert.

Im vorliegenden Dokument sollen, aus Gründen der Nachvollziehbarkeit, Erläuterungen für die von FoBiG ausgewiesenen sk-Werte von Vanadium (CAS-Nr.: 7440-62-2) und 1,2,3-Trichlorpropan (CAS-Nr.: 96-18-4) gegeben werden. Auf Kommentierungen zu Strontium und 2,5-Dichloranilin wurde aus Prioritätsgründen verzichtet, wären jedoch möglich. Weiterhin soll für die Substanz Oxadixyl (CAS-Nr.: 77732-09-3) ein sk-Wert nach dem Herleitungskonzept von FoBiG ermittelt und erläutert werden.

2 Vanadium

2.1 Ausgewiesener sk-Wert

In unserem Vorschlag vom 22.11.2010 wurde für Vanadium ein **sk-Wert von 1 µg/Liter** ausgewiesen (FoBiG, 2010a).

2.2 Hintergrund für den ausgewiesenen sk-Wert

Im Gutachten vom November 2010 wurde keine detaillierte Begründung für den oben genannten Wert geliefert. Als Kommentierung zur Excel-Datei wurden allerdings interne Überlegungen auch für den Auftraggeber festgehalten, die zum jeweiligen sk-Wert geführt haben. Im Falle von Vanadium ist diese Kommentierung nicht hinreichend transparent. Die Begründung des Wertes konnte jedoch durch nochmalige Sichtung der Daten nachvollzogen werden. Danach ergibt sich:

- Formal wurde ein Beitrag des Umweltbundesamts (Deutschland) aus einem Fachgespräch zu Vanadium im Jahr 2008 herangezogen, bei dem der vorgeschlagene sk-Wert von 1 µg/l für Deutschland als humantoxikologisch begründeter Trinkwasserwert unter Berücksichtigung des Krebsrisikos (!) abgeleitet wurde (siehe <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/grundwasser/konietzka.pdf>; dieser Wert gilt für Vanadat alleine). Nach unseren Informationen wurde jedoch schließlich ein Trinkwasserwert durch das deutsche Umweltbundesamt in Höhe von 4 µg/l etabliert, der dann gültig ist, wenn nicht Vanadat alleine auftritt (http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/grundwasser/protokoll_fachgespraech_gfs_v.pdf). Der ökotoxikologisch begründete Wert („Umweltqualitätsnorm“ UQN) weicht nur unwesentlich ab: UQN = 2,4 µg/l V (siehe oben genannte Quelle).
- Die Datenbasis entsprach somit derjenigen, die von Hassauer et al. (2003) bereits für das Umweltbundesamt erarbeitet wurde und die in den Kommentaren zum sk-Wert (Muttenez, Excel Datei) ausgewiesen wurde.
- Die Einstufung von Vanadium durch die deutsche MAK-Kommission als krebserzeugende Substanz mit möglicher Gentoxizität (Greim, 2006) führte auf der ersten Stufe nach der hier vorgesehenen Ableitungsmethodik (Details siehe FoBiG, 2010b) zu einem sk-Wert von 0,075 µg/l. In einer zweiten Stufe wurde geprüft, ob genauere stoffspezifische Daten vorliegen, die ein Abweichen von diesem Defaultwert ermöglichen. Im vorliegenden Fall von Vanadium liegen für den oralen Pfad (relevant für Trinkwasseraufnahme) keine verwertbaren Daten vor, die eine Quantifizierung des Krebsrisikos erlauben würden. Eine quantitative Pfad-zu-Pfad-Übertragung auf Basis des bei inhalativer Exposition gezeigten Risikos für krebserzeugende Wirkung ist nicht möglich, weil bei dem beobachteten Lungenkrebs auch eine lokale Wirkung auf den Respirationstrakt zu berücksichtigen wäre, die nach oraler Aufnahme nicht oder nur geringer ausgeprägt zu erwarten ist (nicht besser quantifizierbar). Entsprechend konnten keine T25- oder T50-Werte für die Risikoquantifizierung ermittelt werden. Qualitativ wurde berücksichtigt, dass die krebserzeugende Wirkung von Vanadium nach oraler Exposition gering sein müsste, weil die Substanz von anderen Organisationen (EC, 2011; IARC, 2006) nicht oder nur als Verdachtsstoff für krebserzeugende Wirkung gewertet

wurde. Nach einer gängigen Methode der Weltgesundheitsorganisation wird für Krebsverdachtsstoffe ein zusätzlicher Faktor 10 auf die tolerable Körperdosis ohne krebserzeugende Wirkung berücksichtigt, wenn auch dem Krebsverdacht Rechnung getragen werden soll. Nach der Methodik für sk-Werte ist bei Krebsverdachtsstoffen dem Krebsverdacht nicht notwendigerweise Rechnung zu tragen. Im vorliegenden Fall wurde ein Kompromiss gewählt: der widersprüchlichen Einstufung durch die MAK-Kommission (eindeutig krebserzeugend) und z.B. WHO/IARC (Verdachtsstoff) wurde (auch durch das deutsche Umweltbundesamt) dadurch Rechnung getragen, dass der oben genannte Faktor 10 auf die nicht krebserzeugende Wirkung herangezogen wurde. Dieses Vorgehen entspricht demjenigen, wie im oben genannten Beitrag durchführt (http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/grundwasser/ko_nietzka.pdf). Daraus wurden eine (unsichere) tolerable Körperdosis und der Trinkwasserwert abgeleitet, die sowohl der krebserzeugenden wie der nicht krebserzeugenden Wirkung Rechnung tragen sollten. Es ist aber nicht sicher, dass dieser Wert einem zusätzlichen Krebsrisiko von 1:100000 entspricht (keine exakte Risikoquantifizierung).

2.3 Diskussion

In einer Stellungnahme des BAFU (Dr. Wenger) wurde darauf verwiesen, dass Vanadium ein essentielles Element ist (Organismus enthält 20 mg Vanadium) und 1-2 mg/d die optimale Versorgung darstellen würden. Gewisse Differenzierungen in der Toxizität bestehen zwischen den einzelnen Vanadiumverbindungen je nach Wertigkeit. Die U.S. EPA nenne je nach Bindungsform Referenzdosen (RfD-Werte) von 1-20 µg/kg Körpergewicht und Tag (siehe auch Hassauer, 2003), was einem Konzentrationswert von 35-700 µg/l entsprechen würde. Auf diesem Hintergrund sieht das BAFU den vorgeschlagenen sk-Wert als nicht nachvollziehbar an. Hierzu ist anzumerken:

- Nach uns vorliegenden Quellen erscheint der vom BAFU genannte essentielle Bedarf evtl. zu hoch (Der Organismus enthält danach 100 µg statt 20 mg Vanadium; <http://www.novafeel.de/ernaehrung/spurenelemente/vanadium.htm> oder LfU; die tägliche Zufuhr liegt danach unter 10-30 µg statt bei 1-2 mg/d; <http://www.vitalstoffmedizin.com/spurenelemente/>; eine Schätzung besagt, dass die täglich über die Nahrung aufgenommene Menge zwischen 11 bis 30 µg (WHO, 2001) bzw. 10 bis 20 µg (ATSDR, 2009) liegt). Die Thematik wurde im Rahmen dieser Auswertung nicht näher überprüft.
- Die Essentialität von Stoffen spricht nicht gegen ihren möglicherweise adversen Charakter bei entsprechender Dosis; vgl. zum Beispiel Nickel, das essentiell ist, zugleich sind viele Nickelverbindungen krebserzeugend und sensibilisierend.
- Da uns aus den gelieferten Analysedaten keine genauer definierte Vanadiumverbindung mitgeteilt wurde, gehen wir von Vanadat aus und von dem niedrigsten Referenzwert. Möglicherweise sind für bestimmte Vanadiumverbindungen höhere Referenzwerte zu vertreten.
- Das BAFU verweist zu Recht auf die RfD-Werte der U.S. EPA, die den niedrigsten Wert von 1 µg/kg x d beinhalten. Im vorliegenden Fall ist der niedrigste Wert heranzuziehen, weil die Einzelverbindung nicht bekannt ist.

Nach der Methodik für sk-Werte entspräche diese tolerierbare Körperdosis einem sk-Wert von 30 µg/l.

- Wie oben jedoch ausgeführt, beinhaltet die Bewertung der EPA nicht das hier berücksichtigte Krebsrisiko. Dem wurde vom deutschen Umweltbundesamt durch einen Faktor 10 Rechnung getragen, was zu einem sk-Wert von 3 µg/l führen würde (statt 30 µg/l bei der U.S.EPA).
- Der subchronische Expositionsdauer („intermediate duration“; ohne krebserzeugende Wirkung) abgeleitete Wert der amerikanischen Altlastenbehörde liegt bei 10 µg/ kg Körpergewicht und Tag und wurde mit Blutdruckeffekten, Effekten auf das Blutbild (Erythrozyten), das Nervensystem und den sich entwickelnden Organismus im Tierversuch begründet, der auch durch Humandaten gestützt sei (NOAEL (hum) 0,12 mg/kg x d; Intraspeziesvariabilität 10; Studie von Fawcett et al., 1997) (ATSDR, 2009). Dieser Wert würde bei Extrapolation auf chronische Dauer zu dem Ansatz der U.S. EPA passen.
- Weiterhin wurde gezeigt, dass im Falle von Vanadium eine Quotierung angemessen scheint: die *ubiquitäre Hintergrundbelastung* im 90-Perzentil des Grundwassers liegt im Bereich von oder nur leicht unter 1 µg/l, wenn Daten aus Deutschland auch für den Schweizer Raum herangezogen werden können (<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/grundwasser/wolter.pdf>). Auf diesem Hintergrund wäre eine 30% -Quotierung durchaus sinnvoll zu rechtfertigen. Damit würden auch die RfD-Werte der U.S.EPA nach Korrektur (Sicherheitsfaktor für kanzerogene Wirkung; Quotierung) zu identischen Trinkwasserwerten führen.
- Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es sich bei den sk-Werten um eine Methodik handelt, die eine vertiefte Einzelstoffbewertung unter Heranziehen von Originaldaten und deren stoffspezifischer Abwägung in der Regel nicht beinhaltet, ergab sich demnach auf Basis der oben dargestellten Plausibilitätsüberlegung der gewählte sk-Wert.
- Wir verweisen auf die sehr niedrige Resorption von Vanadium bei oraler Aufnahme (3-15%). Diese niedrige Resorption ist bei der Ableitung des vorgeschlagenen sk-Werts berücksichtigt.

2.4 Mögliche abweichende Ableitung eines höheren sk-Werts

Entsprechend den oben aufgezeigten Problemen kann diskutiert werden:

- auf die Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 10 zu verzichten, weil die Einstufung durch die deutsche MAK-Kommission nicht in gleicher Weise durch die EU oder die U.S.EPA vorgenommen wurde und weil die Einstufung durch die WHO (IARC) nur in einer Verdachtskategorie mündet. Eine Prüfung der uns vorliegenden Daten zur Genotoxizität zeigt tatsächlich, dass für die klastogenen Effekte (keine punktmutagenen Effekte durch Vanadiumverbindungen) möglicherweise ein Schwellenwert unterstellt werden darf, so dass der zusätzliche Sicherheitsfaktor nicht eindeutig erforderlich scheint. Eine genauere quantitative Betrachtung der krebserzeugenden Wirkung ist bei der vorliegenden Datenlage nicht möglich. Es würde sich somit ein um den Faktor 10 höherer sk-Wert ergeben; die Originaldaten wären gründlich auszuwerten, um ein solches Abweichen von der Bewertung der MAK-Kommission zu rechtfertigen, die keinen Schwellenwert benennt.

- eine beschränkte Quotierung zu berücksichtigen.
Wie oben ausgeführt, gibt es relevante Hinweise auf eine nennenswerte ubiquitäre Hintergrundbelastung für Vanadium. Deren Berücksichtigung oder anteilige Berücksichtigung ist eine Frage der gesundheitspolitischen Wertung, z.B. könnte eine 20-50% Quotierung bei den vorliegenden Daten gerechtfertigt sein.
- Die bei der Bewertung des deutschen Umweltbundesamts herangezogenen Sicherheitsfaktoren zur Ableitung einer tolerablen Dosis (ohne krebserzeugenden Wirkung) zu reduzieren, da sie relativ konservativ gewählt wurden.
Hier besteht möglicherweise durchaus Spielraum für eine etwas weniger konservative Einordnung (wissenschaftlich jedoch nicht exakter eingrenzbar, über Vorsorgemaßstäbe zu begründen). In der vorliegenden Methodik wurde die Übernahme aktueller bestehender regulatorischer Werte (Trinkwasserwerte, k-Werte, RfD-Werte, hier: Vorschlag einer humantoxikologisch begründeten tolerablen Körperdosis und eines Trinkwasserwerts unter Berücksichtigung der krebserzeugenden Wirkung von Vanadium durch das Umweltbundesamt) aus pragmatischen Gründen und aus zeitlichen Gründen eine höhere Priorität zugeordnet als einer eigenen Originalableitung.

2.5 Fazit

Im Rahmen der Kurzbewertung, wie Sie für die Vanadium im vorliegenden Projekt durchgeführt wurde, bestätigen wir hiermit den bereits zuvor ausgewiesenen **sk-Wert von 1 µg/l**. Dieser Wert ist ein vorsorglich gewählter Wert auf Basis der im Projekt bewerteten Quellen und Übernahme der dort enthaltenen konservativen Bewertungen anerkannter Institutionen und stellt keine weitergehende differenzierte Substanzanalyse dar. Eine ausführliche Einzelstoffanalyse zu Vanadium könnte unter Berücksichtigung der unter 2.4 genannten Anhaltspunkte möglicherweise zu einem weniger konservativen Schluss gelangen. Im Rahmen dieses Projektes war die Sichtung und Bewertung der Originaldaten jedoch nicht realisierbar.

3 1,2,3-Trichlorpropan

3.1 Abgeleiteter sk-Wert

Im Gutachten vom 22.11.2010 wurde ein **sk-Wert von 10 ng/Liter** vorgeschlagen (FoBiG, 2010a).

3.2 Hintergrund für den abgeleiteten Wert

Wie in dem mit dem Gutachten eingereichten Kommentar (siehe Excel Datei zu FoBiG, 2010a) bereits ersichtlich, handelt es sich bei 1,2,3-Trichlorpropan um eine eindeutig genotoxische, krebserzeugende und reproduktionstoxische Substanz. Für die Quantifizierung des Krebsrisikos wurde die aktuelle Bewertung der U.S.EPA von 2009 herangezogen, die einen „slope factor“ von 30 / mg/kg x d beinhaltet. Die Bewertung basiert auf Daten einer Kanzerogenitätsstudie im Rahmen des NTP-Programms der USA und wurde in aktuellen Dokumentationen ausführlich berichtet

und analysiert. Insbesondere ist auf die entsprechende Stoffmonographie der EPA zu verweisen (EPA, 2009).

Die NTP-Studie wurde mit Mäusen und Ratten weiblichen und männlichen Geschlechts durchgeführt. Die amerikanische Umweltbehörde bewertete insbesondere die Plattenepithelzellkarzinome des Magen- und Darmtrakts der weiblichen Maus, die (nach Aufrundung von 26 / mg/kg x d unter Einschluss des Vertrauensbereichs der vorgefundenen Daten nach Umrechnung auf eine humanäquivalente Dosis) der Risikoquantifizierung zu Grunde gelegt wurden.

Ein slope-Faktor von 30 / mg/kg x d kann auch als „slope factor“ von 0,03 pro $\mu\text{g}/\text{kg} \times \text{d}$ oder 3×10^{-5} / ng/kg x d ausgedrückt werden. Dies entspricht einem Risiko von 1×10^{-5} (Zielrisiko beim sk-Wert) bei einem Drittel dieses Wertes: 0,33 ng/kg x d. Diese Dosis von Trichlorpropan wird erreicht bei $0,33 \times 60 / 2$ ng/l im Trinkwasser = 10 ng/l (Standardkonventionen unterstellt: 2 L Trinkwasserkonsum/Tag und Körpergewicht von 60 kg).

Der oben abgeleitete sk-Wert ist demnach begründet und wird bestätigt.

3.3 Diskussion

Der Wert erscheint sehr niedrig, wenn er mit dem ökotoxikologisch begründeten PNEC in Höhe von 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ verglichen wird (Faktor 2000; Benennung von diesem PNEC durch Dr. Wenger, BAFU). Der Stoff sei nur „schwach wassergefährdend“. Ferner gibt es verschiedene Messungen, bei denen 1,2,3-Trichlorpropan den oben genannten Wert im Grund- oder Oberflächenwasser überschritt. Das BAFU nennt hier Werte in europäischen Flüssen von bis zu 2,2 $\mu\text{g}/\text{l}$. Es wurde daher die Position vertreten, dass für die Ableitung eines sk-Werts „eine Gesamtbeurteilung“ erforderlich sei. Hierzu ist anzumerken:

- Es kommt häufig vor, dass der PNEC mit einem deutlich höheren tolerablen Grundwasserwert aus ökotoxikologischer Sicht verbunden ist, wenn bei der humantoxikologischen Bewertung ein krebserzeugendes Potenzial zu berücksichtigen ist. Hier liefern weder PNEC noch Wassergefährdungsklasse irgendwelche Informationen, um den vorgeschlagenen sk-Wert einzuordnen. In die ökotoxikologische Bewertung geht ebenso wie in die Akutbewertung der Toxizität die krebserzeugende Wirkung nach chronischer Exposition nicht ein.
- Trichlorpropan wird tatsächlich bisweilen in Oberflächengewässern vorgefunden, häufig jedoch aber auch nicht (vgl. z.B. <http://ediss.sub.uni-hamburg.de/volltexte/2002/614/pdf/dissertation.pdf>). Und auch im Grundwasser der Schweiz konnte die Substanz laut Ergebnissen der Beobachtungen in den Jahren 2004 bis 2006 nicht nachgewiesen werden (BAFU, 2009; Bestimmungsgrenze zwischen 0,013 und 0,2 $\mu\text{g}/\text{l}$). Der Nachweis des Vorkommens in Belastungsgebieten ohne begleitende epidemiologische Krebsstudien besitzt in der Regel keinen Hinweischarakter für oder gegen ein erhöhtes Krebsrisiko.
- Bei der vorgenommenen Bewertung wurde keine isolierte Bewertung oder eine Außenseitermeinung herangezogen, sondern die sehr aktuelle Bewertung der U.S. EPA, die auf einer anerkannten NTP-Studie basiert und bei der moderne Modellierungstechniken (Benchmarkmethode) eingesetzt wurden. Die Auswertung wurde von einem Fachgremium begleitet. Die Verwendung von slope-Faktoren der U.S.EPA ist fester Bestandteil der

Methodik für die Ableitung von k-Werten oder sk-Werten in der Schweiz (siehe FoBiG, 2010b).

- Im Rahmen einer Kurzbewertung, wie sie einer sk-Wert-Ableitung zugrunde liegt, kann nicht erwartet werden, dass diese besser fundiert wäre als diejenige der U.S.EPA. Für eine kritische und gründliche Analyse anhand von Originaldaten wäre ein völlig anderer Begutachtungsrahmen bereitzustellen.
- Dennoch ist in dieser hier vorgenommenen nachträglichen Analyse aufgefallen, dass der betrachtete Endpunkt: Plattenepithelkarzinome des Magen-/Darmtrakts bei der weiblichen Maus möglicherweise eine konservative Bewertung beinhaltet. Bei der Ratte und bei der männlichen Maus wurden „slope factors“ ermittelt, die ein um ca. 1 Größenordnung niedrigeres Risiko erbringen würden (z.B. männliche Ratte: 3,1 / mg/kg x d). Damit würde z.B. ein sk-Wert von ca. 100 ng/l resultieren. Da der Grundsatz existiert, dass die Krebslokalisierung mit dem höchsten humanrelevanten Risiko bei der Risikoextrapolation beachtet werden muss, beinhaltet diese Diskrepanz jedoch eine Unsicherheit, die nicht leichthin als Risikoüberschätzung gewertet werden darf, wenn die EPA die vorsichtigere Abschätzung heranzieht.
- Auch die Bewertung der Industrie, die kürzlich ein Registrierungs-dossier (ECHA, 2011) zu der Substanz eingereicht hat, nennt ein niedrigeres Krebsrisiko mit einer T25 von 5,6 mg/kg x d (Basis: Mammakarzinome, weibliche Ratte), ebenfalls auf Basis der NTP-Studie. Daraus würde sich nach Umrechnung auf ein Risiko von $1:10^5$ eine Dosis von $5,6 / 25000 = 0,2 \mu\text{g}/\text{kg} \times \text{d}$ oder ein sk-Wert von 6 $\mu\text{g}/\text{l}$ ergeben. Ferner liegt in der Literatur ein T25-Wert von 1,2 mg/kg x d vor (Dybing et al., 1997; Sanner et al., 2001). Auf dieser Basis ließe sich ein sk-Wert von 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ rechtfertigen. Alle diese abgeleiteten Werte basieren auf der identischen NTP-Studie (jedoch der unempfindlicheren Spezies Ratte und Tumorklassifikationen, die mit einem geringeren Krebsrisiko verbunden ist als die kritische EPA-Schätzung). Die Differenz zwischen der EPA-Bewertung und den letztgenannten Werten (Basis: T25) wird darüber hinaus durch zwei Ursachen bedingt sein:
 - Durch die Verwendung der Benchmarkanalyse (mit BMDL statt BMD, also der Einbeziehung des Vertrauensbereichs) ergeben sich bei der EPA relevante Abweichungen gegenüber der linearen Betrachtung mit einfacher Dreisatzbetrachtung ohne Vertrauensbereich bei dem T25-Ansatz.
 - Die T25-Angabe des REACH-Registrierungsdokuments (IUCRID 5, 2011) beinhaltet soweit nachvollziehbar (inkorrektweise) keine Interspeziesextrapolation. Ausgehend von der Ratte müsste ein Faktor ca. 4 (und bei der Maus ein Faktor 7) berücksichtigt werden, um eine humanäquivalente Dosis zu berechnen.

Nach Beachtung dieser Faktoren rücken die Schätzungen der EPA für die Ratte und die Industrieberechnung bzw. die Abschätzung von Sanner und Dybing dicht zusammen.

3.4 Gesamtbetrachtung und mögliche abweichende Ableitung eines höheren sk-Werts

Eine gewünschte Plausibilitätsbetrachtung des vorgeschlagenen sk-Werts über PNEC-Daten, Wassergefährdungsklasse, Nachweis in Oberflächengewässern etc.

ist nicht möglich. Die Berücksichtigung dieser Daten würde nicht zu einer „Gesamtbetrachtung“ beitragen, weil eine Kanzerogenitätsbewertung davon unabhängig zu sehen ist.

Allerdings erscheint uns die Herangehensweise der U.S.EPA in mehreren Schritten konservativ (Berücksichtigung des Vertrauensbereichs bei der Dosis-/Wirkungsmodellierung; Wahl einer Tumorlokalisierung, die mit deutlich höherem Risiko für Krebserkrankungen verknüpft ist als alle anderen Lokalisationen). Die Originaldaten der NTP-Studie und deren Diskussion durch das EPA-Fachgremium wären im Einzelnen zu analysieren, ob hier hinreichende Hinweise bestehen, die ein Abweichen vom EPA-Ansatz rechtfertigen würden. Dies kann ggf. nur auf gehobenem Bewertungsniveau mit deutlich erhöhtem Aufwand geleistet werden. Möglicherweise wäre auf diese Weise ein höherer sk-Wert im Bereich von 0,1 – 1 µg/l begründbar.

3.5 Fazit

Wie bereits unter 3.1 deutlich gemacht wurde, bestätigen wir den zuvor ausgewiesenen **sk-Wert von 10 ng/l** für 1,2,3-Trichlorpropan. Dieser Wert ist ein vorsorglich gewählter Wert auf Basis international anerkannter Quellen und der dort enthaltenen konservativen Bewertungen. Eine ausführlichere Einzelstoffanalyse zu 1,2,3-Trichlorpropan könnte, wie unter 3.4 geschildert, möglicherweise zu einem weniger konservativen Schluss gelangen. Im vorliegenden Projektrahmen war die Sichtung und Bewertung der Originaldaten jedoch nicht durchführbar.

4 Strontium und 2,5-Dichloranilin

In Absprache mit Herrn Dr. Auckenthaler, Amt für Umweltschutz und Energie, Liestal, wurde an dieser Stelle darauf verzichtet, die abgeleiteten Werte zu kommentieren.

5 Oxadixyl

5.1 Hintergrund

Zu Oxadixyl (CAS-Nr. 77732-09-3) lag bisher kein Vorschlag für einen sk-Wert vor. Die Substanz spielte jedoch im Zusammenhang mit dem Brand in Schweizerhalle 1986 eine wichtige Rolle. Da es sich um ein Pflanzenschutzmittel handelt, gibt es einen (konservativen, unspezifischen) Toleranzwert von 0,1 µg/l (GSchV, 1998). Aufgabe dieses Abschnitts ist es, einen sk-Wert vorzuschlagen.

5.2 Einstufung

Eine Legaleinstufung in der EU ist uns nicht bekannt.

Die Substanz war früher in entsprechenden Listen von Pflanzenschutzmitteln z.B. des Deutschen Instituts für Risikobewertung (BfR) genannt, ist jedoch derzeit in der EU nicht zugelassen. Es liegt eine Vorregistrierung nach REACH vor (jedoch (noch?) keine Registrierung).

Die Substanz wurde von der U.S. EPA als möglicherweise krebserzeugend eingestuft („possible human carcinogen“) Office of Pesticide Programs (1996; vgl. Auswertung von EPA, 2006).

5.3 Exposition

Es liegen nur wenige Expositionsdaten vor, da die Substanz offensichtlich in der EU nicht (mehr) zugelassen ist.

Dem Bericht der nationalen Grundwasserbeobachtung von 2009 (BAFU, ; Beprobungsjahre 2004, 2005 und 2006) kann entnommen werden, dass Oxadixyl der Anforderungswert der GSchV von 0,1 µg/l im Untersuchungszeitraum mindestens einmal überschritten war. Die Bestimmungsgrenze für Oxadixyl ist mit 0,001 bis 0,05 µg/l angegeben. Bei 44 Messungen fand sich Oxadixyl in 4 Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die identifizierten Konzentrationen reichen von 0,002 µg/l bis hin zu 0,19 µg/l und waren an einer Messstelle über den Anforderungswert der GSchV.

In Gemüse (Rucola, Lollo Rosso/Bianco) wurden nur in seltenen Einzelfällen kritisch erhöhte Konzentrationen gefunden (deutsches Lebensmittel-Monitoring; BVL, 2005; 2007; 2011).

5.4 Ableitung eines sk-Werts

Wie oben ausgeführt, gibt es einen Hinweis auf mögliche krebserzeugende Wirkung aus dem Tierexperiment. Dabei wurde in einer älteren Studie beim paarweisen Vergleich von Han-Wistar-Ratten (Männchen und Weibchen) ein Trend für hepatozelluläre Adenome (gutartige Tumoren) gefunden, bei höchster Dosis signifikant. Bei einer Zweitauswertung wurden diese Tumoren als überwiegend maligne Tumoren eingeordnet. Bei Mäusen konnte kein entsprechender Effekt beobachtet werden. Die Gentoxizität war negativ (EPA, 1992).

Angesichts der negativen Befunde in den Tests auf Gentoxizität sowie der fehlenden Bestätigung der krebserzeugenden Wirkung in einer zweiten Spezies erfordert es die Methodik der Ableitung von sk-Werten bei Krebsverdachtsstoffen nicht, diesen Krebsverdacht quantitativ zu erfassen.

Obwohl somit als nicht erforderlich angesehen, wurde ein von der U.S. EPA abgeleiteter slope factor geprüft und daraus orientierend ein konservativer sk-Wert auf Basis krebserzeugender Effekte abgeleitet. Dieser läge bei 0,6 µg/l bei einem slope-factor von 0,05 pro mg/kg x d (lineare Extrapolation wie bei einem gentoxischen Kanzerogen).

Die amerikanische Umweltbehörde leitete auf Basis der chronischen Rattenstudie eine Referenzdosis (RfD) in Höhe von 0,11 mg/kg x d ab. Diese kann in einen Trinkwasserwert umgewandelt werden:

- Humanäquivalent: bereits enthalten, da Interspeziesfaktor von 10 berücksichtigt
- Humangewicht: 60 kg
- 2 Liter Wasserkonsum
- Keine Quotierung erforderlich

Es ergäbe sich ein sk-Wert von 3 mg/l.

Andere Organisationen leiteten jedoch z.T. niedrigere „acceptable daily intake“-Werte ab. Die Begründungsdokumente konnten nicht ermittelt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass wegen des Krebsverdachts ein Faktor 10 (vgl. Vanadium, in dieser Stellungnahme) auf den RfD ohne Krebsverdacht zusätzlich angesetzt wurde. Damit wären die bestehenden ADI-Werte vergleichbar. Neue Daten liegen nach unseren Informationen darüber hinaus nicht vor, die in einem niedrigeren RfD-Wert resultieren würden.

Quelle	Wert	Bezeichnung
Australian Government, (2005; „ADI List“)	0,01 mg/kg x d	ADI
BfR (2008) und früher	0,05 mg/kg x d	ADI
EFSA (2007)	0,01 mg/kg x d	ADI, ARfD
PRC (2004)	0,11 mg/kg x d	ADI (in Originalquelle – PSD, 1995 – nicht bestätigt gefunden, jedoch identisch zu RfD, EPA)

Auf diesem Hintergrund wird vorgeschlagen, von dem niedrigsten genannten ADI-Wert auszugehen, der zu einem

sk-Wert von 300 µg/l

führt. Es kann angenommen werden, dass dieser Wert auch aus Vorsorge der krebserzeugenden Wirkung (nichtgentoxisches Kanzerogen, nur Verdachtsebene) Rechnung trägt.

6 Literatur

AltIV, Altlasten-Verordnung (1998)

Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten (Altlasten-Verordnung, AltIV) vom 26. August 1998 (Stand am 1. Januar 2009). SR 814.680

online: http://www.admin.ch/ch/d/sr/c814_680.html

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2009)

Toxicological Profile for Vanadium. Draft for Public Comment

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service

Australian Government (2005)

ADI LIST. Acceptable Daily Intakes for Agricultural and Veterinary Chemicals. Current as of 31 March 2011

Commonwealth of Australia, Department of Health and Ageing

[http://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/content/E8F4D2F95D616584CA2573D700770C2A/\\$File/ADI-report-march11.pdf](http://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/content/E8F4D2F95D616584CA2573D700770C2A/$File/ADI-report-march11.pdf)

BAFU, Bundesamt für Umwelt (2009)

Ergebnisse der Grundwasserbeobachtung Schweiz (NAQUA). Zustand und Entwicklung 2004-2006. Umwelt-Zustand Nr. 0903

Bundesamt für Umwelt, Bern

BfR, Bundesinstitut für Risikobewertung (2008)

Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 019/2008 des BfR vom 4. Dezember 2002

BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2005)

Brichte zur Lebensmittelsicherheit 2004. Ergebnisse des bundesweiten Lebensmittel-Monitorings

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Pressestelle, Bonn

BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2007)

Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2006

Birkhäuser Verlag, Basel - Boston - Berlin

BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2011)

Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2009. Lebensmittel-Monitoring
Springer Basel AG

Dybing, E.; Sanner, T.; Roelfzema, H.; Kroese, D.; Tennant, R.W. (1997)

T25: a simplified carcinogenic potency index: description of the system and study of correlations between carcinogenic potency and species/site specificity and mutagenicity

Pharmacology & Toxicology, 80, 272-279

EC, European Commission (2011)

European Chemical Substances Information System (ESIS)

online: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>

ECHA, European Chemicals Agency (2011)

Information on Registered Substances (Dissemination Database). DNEL Ableitung der herstellenden Industrie

Online: <http://apps.echa.europa.eu/registered/registered-sub.aspx#search>,
Druckdatum 01.04.2011

EFSA, European Food Safety Authority (2007)

Reasoned Opinion on the Potential Chronic and Acute Risk to Consumers' Health Arising from Proposed Temporary EU MRLs - 15/03/2007

online: <http://www.efsa.europa.eu/it/efsajournal/doc/32r.pdf>, Abfragedatum
02.05.2011

EPA, Environmental Protection Agency (1992)

Pesticide Fact Sheet. Oxadixyl. PB92-238492

U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC

EPA, Environmental Protection Agency (2006)

Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs

<http://www.fluoridealert.org/pesticides/pesticides.cancer.potential.2006.pdf>

EPA, Environmental Protection Agency (2009)

Toxicological Review of 1,2,3-Trichloropropane. EPA/635/R-08/010F

U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC

<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0200tr.pdf>

FIV, Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (1995)

Verordnung des EDI über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, FIV) vom 26. Juni 1995 (Stand am 15. April 2010). SR 817.021.23

online: http://www.admin.ch/ch/d/sr/c817_021_23.html

FoBiG, Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (2010a)

Ermittlung und Überprüfung von Konzentrationswerten (k-Werten) für die Deponie Feldreben in Muttenz

Im Auftrag des Amtes für Umweltschutz und Energie, Liestal

FoBiG, Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (2010b)

Herleitung von spezifischen Konzentrationswerten (Grundwasser) für Sanierungen in Altlasten - Methodikkonzept -

Im Auftrag des Amtes für Umweltschutz und Energie, Liestal, Ressort Gewässer und Altlasten. Kanton Basel-Landschaft

Greim, H. (2006)

Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, Loseblattsammlung, 41. Lfg

DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, WILEY-VCH Verlag Weinheim

GSchV, Gewässerschutzverordnung (1998)

Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998. SR 814.201

online: http://www.admin.ch/ch/d/sr/c814_201.html

Hassauer, M.; Kalberlah, F.; Griem, P. (2003)

Vanadium und Verbindungen

In: Eikmann, T.; Heinrich, U.; Heinzow, B.; Konietzka, R., Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung, Kennziffer D 966, 8. Erg.-Lfg. 10/03, Erich Schmidt Verlag Berlin,

IARC, International Agency for Research on Cancer (2006)

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 86. Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide

WHO World Health Organization Lyon France

LfU, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Immissionswerte für Vanadium und seine Verbindungen. Bericht des Unterausschusses „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Referat Arbeitsschutz/Chemikalien, Karlsruhe

PRC, Pesticide Residues Committee (2004)

Pesticide Residues Monitoring Report. Second Quarter Report 2004, April to June 2004

http://www.pesticides.gov.uk/uploadedfiles/Web_Assets/PRC/PRC_2004_Q2_Report_amend.pdf

Sanner, T.; Dybing, E.; Willems, M.I.; Kroese, E.D. (2001)

A simple method for quantitative risk assessment of non-threshold carcinogens based on the dose descriptor T25

Pharmacology & Toxicology, 88, 331-341

SLMB, Schweizerisches Lebensmittelbuch (2010)

online: <http://www.slmb.bag.admin.ch/slmb/index.html>

WHO, World Health Organization (2001)

Concise International Chemical Assessment Document No. 29. Vanadium Pentoxide and other Inorganic Vanadium Compounds

Geneva

