

Bewertung monocyclischer Nitroverbindungen und ihrer Abbauprodukte im Trinkwasser

Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit

Nitroverbindungen sind wichtige Industriechemikalien unterschiedlichster Herstellungs- und Anwendungsbereiche. Als polare Umweltkontaminanten können sie auch in Gewässer (Oberflächengewässer, Grundwasser) gelangen, die zu Trinkwasser aufbereitet bzw. direkt als solches genutzt werden.

In der Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch und der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001 werden Nitroverbindungen nicht betrachtet.

Etwas 70% derjenigen Nitroverbindungen, die 1–2 Phenylreste enthalten, sind als im Menschen (potenziell) krebserregend einzustufen. Ihr karzinogenes Potenzial ist vor allem das Ergebnis ihrer Umwandlung in die entsprechenden Amine und deren primäre Metaboliten (N-Hydroxylamine) im menschlichen Körper. Einige sind auch akut stark toxisch, weil die N-Hydroxylamine die oxidative Zerstörung des roten Blutfarbstoffs (Hämoglobin) katalysieren.

Mangels toxikologischer Daten bewertete das einstige Bundesgesundheitsamt (BGA) eine Reihe monocyclischer Nitroverbindungen 1980 zunächst unter Rückgriff auf die von Arbeitsplätzen her bekannte Kanzerogenität einiger aromatischer Amine. Auf dieser Grundlage empfahl es bis Anfang der 1990er-Jahre pauschal die Einhaltung eines Summen-Leitwerts von 0,1 µg/l für nitroaromatische Verbindungen in Roh- und Trinkwasser (zur Bewertungsgeschichte s. Wollin u. Dieter [1] und Schmidt et al. [2]).

Abkürzungen:

<i>CEL_{min}</i>	minimal Carcinogen Exposure Level (minimales karzinogenes Expositions-niveau). Das <i>CEL_{min}</i> ist i. d. R. eine Dosis im Tierversuch, die unter Abzug des Kontrollwertes in maximal 10% der entsprechend exponierten Tiere zu einer Krebserkrankung führte oder geführt hätte.
<i>LZR</i>	akzeptierbares Lebenszeit-Zusatzrisiko für die Möglichkeit, infolge lebenslanger Aufnahme eines gentoxischen Karzinogens an Krebs zu erkranken. Das <i>LZR</i> ist das Produkt aus dem stoffspezifischen UR in der Einheit [(mg/kgKM-d) ⁻¹] und der personspezifischen lebenslangen Exposition in der Einheit [mg/kgKM-d].
<i>EF</i>	Extrapolationsfaktoren [6, 8, 9] zur hilfsweisen Komplettierung von epidemiologischen Daten oder Tierversuchsdaten (<i>EF_a</i> , <i>EF_b</i>) und ihrer Übertragung auf den Menschen (<i>EF_c</i> , <i>EF_d</i>).
<i>IF_A</i>	Interpolationsfaktor für nicht oder schwach kumulierende Stoffe.
<i>kgKM</i>	Kilogramm Körpermasse.
<i>TDI</i>	Tolerable Daily Intake (Duldbare Tägliche Aufnahme).
<i>TrinkwV 2001</i>	Trinkwasserverordnung vom 21.5.2001 (BGBl 2001 I, Nr. 24, S. 959–980). <i>LW</i> Toxikologisch abgeleiteter Trinkwasserleitwert für die lebenslang gesundheitlich duldbare Aufnahme von Stoffen „mit Wirkungsschwelle“, oder für die lebenslang gesundheitlich akzeptierbare Aufnahme von Stoffen „ohne Wirkungsschwelle“ bei einer täglichen Trinkwasseraufnahme von 2 Litern pro 70 kgKM.
<i>UR</i>	Unit Risk Verhältnis der Zahl expositionsbedingt an Krebs erkrankter Personen zur Gesamtzahl der exponierten Personen infolge lebenslanger (70 Jahre) Exposition gegenüber 2 µg einer gentoxisch kanzerogenen Substanz in 2 Litern Trinkwasser pro Tag und 70 kg-Person. Die Dimension dieser Verhältniszahl ist demzufolge [(µg/l) ⁻¹]. Das entsprechende, auf die lebenslang täglich aufgenommene Körperdosis bezogene Zahlenverhältnis wird demgegenüber meist als Slope Factor bezeichnet und besitzt die Dimension [(mg/kg-d) ⁻¹]. In der Regel, so auch in dieser Empfehlung, wird bei Risikobewertungen kanzerogener Stoffe die Differenzierung in Unit Risk und Slope Factor nicht vorgenommen.
<i>UR+</i>	gemäß den Kriterien von Anlage 2 zu [10] als „eingeschränkt geeignet“ bewertetes UR bei der Risikobewertung (von Altlasten). Neben „UR+“ gibt es in [10] noch die Einstufungen „UR++“ (uneingeschränkt geeignet) und „UR–“ (ungeeignet).

Tabelle 1

TDI-basierte (Spalte 3) oder LZR-basierte (Spalte 5) Trinkwasserleitwerte (Spalte 6) und ästhetisch/organoleptisch ermittelte Höchstwerte (Spalte 6) für insgesamt 19 monocyclische Nitroverbindungen

Laufende Nr.	Stoff (aufsteigende CAS-Nr.)	TDI (Duldbare Tägliche Aufnahme) [8, 9] [$\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$]	Zur Ableitung des TDI eingesetzte Extrapolationsfaktoren ^a [8, 9]	akzeptable Körperdosis ^b [8, 9] Basis: CEL _{min} oder UR+ [$\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$]	TDI-basierter oder LZR-basierter LW oder ästhetisch/organoleptisch ^c ermittelter Höchstwert [1, 8] [$\mu\text{g}/\text{l}$]
1	Nitropenta (78–11–5)	3	$EF_b \cdot EF_d = 10 \cdot 10 = 100$	–	10
2	2-Nitrotoluol (88–72–2)	–	–	0,25 (CEL _{min})	1 ^d
3	Pikrinsäure (88–89–1)	0,06	$EF_b \cdot EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000$	–	0,2 ^e
4	Nitrobenzol (98–95–3)	2	$EF_b \cdot EF_c \cdot EF_d = 3 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 3000$	–	0,7 ^f
5	3-Nitrotoluol (99–08–1)	85	$EF_a \cdot EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000$	–	10 (300)
6	1,3,5-Trinitrobenzol (99–35–4)	30	$EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 10 = 100$	–	100
7	1,3-Dinitrobenzol (99–65–0)	1	$EF_a \cdot EF_c \cdot EF_d = 5 \cdot 10 \cdot 10 = 500$	–	0,3 ^f
8	4-Nitrotoluol (99–99–0)	15	$EF_a \cdot EF_b \cdot EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 10 = 3000$	–	3 (50)
9	2,4,6-Trinitrotoluol (118–96–7)	–	–	0,033 (UR+)	0,2 ^d
10	2,4-Dinitrotoluol (121–14–2)	–	–	0,00526 (UR+)	0,05 ^d
11	Hexogen (121–82–4)	3	$EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 10 = 100$	–	1 ^f
12	Diphenylamin (122–39–4)	20	$EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 10 = 100$	–	70
13	Hexyl (131–73–7)	–	–	0,25 (CEL _{min})	2 ^e
14	Tetryl (479–45–8)	15	$EF_a \cdot EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000$	–	5
15	2,6-Dinitrotoluol (606–20–2)	–	–	0,007 (UR+)	0,05 ^d
16	4-Nitro-diphenylamin (836–30–6)	40	$EF_a \cdot EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000$	–	140 ^e
17	Oktogen (2691–41–0)	50	$EF_a \cdot EF_c \cdot EF_d = 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000$	–	175
18	4-Amino-2,6-dinitrotoluol (19406–51–0)	Siehe 2,4,6-Trinitrotoluol			0,2 ^{d, e}
19	2-Amino-4,6-dinitrotoluol (35572–78–2)				0,2 ^{d, e}

Anmerkungen:

^a Nur die fett gedruckten EF stehen für die Berechnung eines IF_A in Analogie zur Vorgehensweise gem. Kommentar [6] zur „Maßnahmewertempfehlung“ des Umweltbundesamtes [5] zur Verfügung.

^b Für LZR=1:10⁶ vor Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern bis zu 10 Jahren Alter für gentoxische Kanzerogene. Wenn diese gem. [11] berücksichtigt wird (s. Text), beträgt das rechnerische LZR bei den hier angegebenen Körperdosen 5,86:10⁶.

^c Gesundheitlicher LW in Klammern.

^d LW enthält, anders als die in Spalte 5 angegebenen Körperdosen, einen zusätzlichen Risiko-Minderungsfaktor von 5,86 und korrespondiert deshalb rechnerisch mit LZR=1:10⁶ auch unter Berücksichtigung der besonderen Empfindlichkeit von Kindern bis zu 10 Jahren Alter für gentoxische Kanzerogene (s. Anmerkung b)

^e Vorläufiger LW.

^f LW enthält zur Berücksichtigung möglicher Kanzerogenität im Vergleich zum TDI einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor SF=10 (kein EF).

Seit Beginn der 1990er-Jahre basierten Bewertungen des BGA und später des Umweltbundesamtes (UBA) zunehmend auf toxikologisch belastbaren Daten zu Einzelsubstanzen.

Eine vorläufige Stellungnahme der Trinkwasserkommission erschien 1994 [3, 4]. Sie wird durch die vorliegende Empfehlung ersetzt. Auf der Datenbasis Ende 2004 werden jetzt je nach Stoff entweder ein toxikologisch abgeleiteter, lebenslang

gesundheitlich duldbarer Trinkwasserleitwert (LW) oder ein ästhetisch/organoleptisch abgeleiteter Höchstwert für insgesamt 19 trinkwassergefährdende monocyclische Nitroverbindungen¹ vorgeschlagen (Tabelle 1).

Das UBA empfiehlt, beim Nachweis einer oder mehrerer dieser 19 Verbindungen in Roh- und Trinkwasser die Leit- und Höchstwerte dieser Empfehlung als Bewertungsmaßstab heranzuziehen.

Die Gesamtbewertung der Situation kann unter dem Aspekt einer Schädigung der menschlichen Gesundheit im Sinne des § 6 (1), der Beachtung des Minimierungsgebotes nach § 6 (3), einer Veränderung der Beschaffenheit des Rohwassers nach § 14 (2), der allgemeinen Anforderungen an Genusstauglichkeit und Reinheit nach § 4 (1) oder der Einhaltung bestimmter Indikatorparameter nach § 7 TrinkwV 2001 vorgenommen werden.

Falls die Werte dieser Empfehlung in einem Trinkwasser nicht eingehalten sind, schlägt das UBA vor, analog zur Empfehlung des UBA zur Ableitung von Maßnahmewerten [5, 6] vorzugehen.

Zur Bewertung der Anwesenheit nicht oder nur teilbewertbarer Stoffe im Trinkwasser wird auf die entsprechende Empfehlung des UBA [7] verwiesen.

Methodische Hinweise zur Ableitung der Trinkwasser-Leitwerte [1, 8]:

Die auf der duldbaren täglichen Aufnahme (TDI) basierenden LW für nicht genotoxische/nicht kanzerogene Verbindungen „mit Wirkungsschwelle“ (Ifd. Nrr. 1, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 16, 17 in der **■ Tabelle 1**) wurden per Allokation von 10% des jeweiligen TDI-Wertes [9] auf 2 Liter Trinkwasser pro Tag und 70-kg-Person abgeleitet. Der TDI-Ansatz ist die derzeit am weitesten verbreitete Methodik zur Quantifizierung und Bewertung des Risikopotenzials von Stoffen „mit Wirkungsschwelle“ und gilt für die Ableitung gesundheitlicher Höchst- oder Leitwerte für den Menschen als hinreichend konservativ.

Die auf einem akzeptierten Lebenszeit-Zusatzrisiko (LZR) basierenden LW für die genotoxisch kanzerogenen Verbindungen „ohne Wirkungsschwelle“ (Ifd. Nrr. 2, 9, 10, 13, 15, 18, 19 in der **■ Tabelle 1**) korrespondieren jeweils mit einem rechnerischen LZR von $1:10^6$. Der Ableitung dieser risikobasierten LW liegt eine Schätzung

des Krebsrisikos infolge chronisch-oraler Aufnahme der jeweiligen Verbindung zugrunde. Ihr Ausgangspunkt ist

- entweder („UR+“) [10] die Bestimmung der akzeptablen Körperdosis auf Grundlage des Linearized Multistage (LMS) Modells für ein $LZR=1:10^6$ [9] oder
- hilfsweise $[CEL_{min}]$ ein Hunderttausendstel derjenigen Dosis, die in maximal 10% der Tiere einer experimentell entsprechend exponierten Tierversuchsgruppe zu expositionsbedingten Krebserkrankungen führte oder geführt hätte [8, 9].

Das LMS-Modell liefert die derzeit am weitesten verbreitete Methodik zur Ermittlung des Risikopotenzials kanzerogener Stoffe „ohne Wirkungsschwelle“. Es tendiert zur Überschätzung des Risikos sehr kleiner, für den Menschen jedoch typischer Expositionen.

Die Vorgabe eines akzeptierten LZR von $1:10^6$ folgt der Risikobewertung durch die Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG der Europäischen Union, sofern deren risikobasierte Parameterwerte numerisch auf entsprechende LW der WHO von 1993 zurückzuführen sind.

Einer konservativeren Rechnung zufolge [6] ist einem risikobasierten Parameterwert der EU jedoch ein LZR von $5,86:10^6$ zuzuordnen, wenn man der in [11] als plausibel belegten Annahme folgt, der menschliche Organismus reagiere während der ersten 10 Lebensjahre auf genotoxische Stoffe bis zu 10-mal empfindlicher als während der folgenden 60 Lebensjahre.

Die hier empfohlenen risikobasierten (und gerundeten) LW aus [1, 8] enthalten deshalb, anders als die in der Tabelle aufgeführten CEL_{min} -Werte aus [8, 9] oder ihre per „UR+“ [10] bewerteten akzeptablen Körperdosen aus [9], vorsorglich einen Risiko-Minderungsfaktor von 5,86. Er stellt sicher, dass das per LW akzeptierte rechnerische LZR für eine Expositionszeit von insgesamt 10+60 Jahren auch unter Berücksichtigung der in [11] als plausibel belegten höheren Empfindlichkeit von Kindern bis zum Alter von 10 Jahren für genotoxische Karzinogene zuverlässig höchstens $1:10^6$ beträgt.

Die ästhetisch/organoleptisch basierten Höchstwerte (Geruchs-/Geschmacksschwellen für die ästhetische Begründungsoption „genusstauglich und rein“)

nach Maßgabe des § 4 (1) TrinkwV 2001 und der Indikatorparameter 7 und 8 aus Anlage 3 (zu § 7) TrinkwV 2001 entstammenden gängigen Nachschlagewerken. Sie sind nur dann ausgewiesen, wenn sie unterhalb des niedrigsten toxikologisch basierten LW liegen (Ifd. Nrr. 5 und 8 der **■ Tabelle 1**).

Literatur

1. Wollin K-M, Dieter HH (2005) Neue Trinkwasser-Leitwerte für monocyclische Nitroverbindungen. Bundesgesundheitsbl Gesundheitsforsch Gesundheitsschutz 48(11): 1289–1295
2. Schmidt TC, Bütehorn U, Steinbach K et al. (2000) Use of the spectrometric sum parameter for aromatic amines in the monitoring of a former ammunition plant. Acta Hydrochim Hydrobiol 28(3): 117–122
3. Dieter HH (1994) Kriterien und Konzentrationsvorschläge zur gesundheitlichen Bewertung von 35 Sprengstoff-typischen Verbindungen und Abbauprodukten in Böden und Trinkwasser. WaBoLu-Hefte 7/1994:1–68, Institut für Wasser, Boden- und Luftthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin
4. Wollin K-M, Höring H, Dieter HH (1996) Kriterien zur toxikologischen Bewertung sprengstofftypischer Verbindungen (STV). UWSF – Z Umweltchem Ökotox 8: 261–266
5. Umweltbundesamt (2003) Maßnahmewerte (MW) für Stoffe im Trinkwasser während befristeter Grenzwert-Überschreitungen gem. § 9 Abs. 6–8 TrinkwV 2001. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission. Bundesgesundheitsbl Gesundheitsforsch Gesundheitsschutz 46(8): 707–710; einschließlich Erratum in 46(10): 915–916
6. Dieter HH, Henseling M (2003) Kommentar (zur) Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission: Maßnahmewerte (MW) für Stoffe im Trinkwasser während befristeter Grenzwert-Überschreitungen gem. § 9 Abs. 6–8 TrinkwV 2001. Bundesgesundheitsbl Gesundheitsforsch Gesundheitsschutz 46: 701–706
7. Umweltbundesamt (2003) Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission. Bundesgesundheitsbl Gesundheitsforsch Gesundheitsschutz 46(3): 249–251
8. Wollin K-M, Dieter HH (2005) Toxicological guidelines for monocyclic nitro-, amino- and aminonitroaromatics, nitroamines and nitrate esters in drinking water. Arch Environ Contamin Toxicol 49(1): 18–26
9. Schneider K, Oltmanns J, Hassauer M, Schuhmacher U (1999) Ermittlung von Prüfwerten für ausgewählte rüstungsaltenrelevante Schadstoffe. UFOPLAN Ref. No. 298 76 251. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG). Fördernde Institution: Umweltbundesamt, 14195 Berlin, Deutschland
10. Kalberlah F, Hassauer M, Schneider K (1999) Methodische Beschreibung des F+E-Vorhabens Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten. In: Eikmann, T, Heinrich U, Heinzow B, Konietzka R (Hrsg) Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen: Ergänzbares Handbuch toxikologischer Basiswerte und ihre Bewertung. Erich Schmidt, Berlin Bielefeld München, Kennz. B 010, Anlage 2
11. Schneider K (1999) Unterschiede in der Empfindlichkeit von Kindern gegenüber kreberzeugenden Stoffen im Vergleich zu Erwachsenen. Umweltmed Forsch Prax 3: 155–162

¹ Nitroaromaten, Aminonitroaromaten, Nitramine und Nitratester