

# **Bewertung von PAK-Belastungen in Innenräumen anhand von Toxizitätsequivalenten**

Dr. Norbert Weis, Michael Köhler, Dr. Christian Zorn,  
Bremer Umweltinstitut GmbH

## **1 Einleitung**

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (kurz PAK) sind ubiquitär vorkommende Stoffgemische, die aus bis zu mehreren hundert Verbindungen bestehen können. Die Toxizität der PAK-Gemische hängt entscheidend von ihrer Zusammensetzung ab, da die einzelnen Verbindungen unterschiedliche Toxizitäten aufweisen. Im Innenraum können in Abhängigkeit von der PAK-Quelle und den baulichen Gegebenheiten Belastungen mit eher leichtflüchtigen oder eher schwerflüchtigen PAK bestehen. Es ist jedoch auch möglich, dass PAK-Verbindungen aus dem gesamten Flüchtigkeitsspektrum in ähnlicher Größenordnung nachgewiesen werden. Dies gestaltet die vollständige Bewertung einer PAK-Belastung in Innenräumen schwierig.

Üblich ist zumeist die Erfassung der sogenannten 16 EPA-PAK, wobei als bewertungsrelevanter Leitparameter zumeist Benzo[a]pyren (BaP) hervorgehoben wird. Dieses aus Überlegungen des Umwelt- und Arbeitsschutzes entlehnte Vorgehen versagt jedoch insbesondere in den Fällen, in denen kein BaP als Emission einer Quelle nachgewiesen wird, obgleich die Quelle andere PAK emittiert.

Das Bremer Umweltinstitut schlägt daher ein Verfahren vor, welches alle 16 EPA-PAK, gewichtet nach toxikologischer Relevanz, in die Bewertung mit einschließt (vgl. auch Zorn et.al., 2005). Der Vorschlag stellt ein praxisnahes Konventionsverfahren dar.

## **2 Allgemeines zu PAK**

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (kurz PAK oder aus dem Englischen PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) sind ubiquitär vorkommende Stoffgemische, die aus bis zu mehreren hundert Verbindungen bestehen können. Sie bilden eine Stoffgruppe von organischen Verbindungen, die aus mindestens zwei miteinander verbundenen (annellierten) Benzolringen bestehen. Man spricht auch von kondensierten Ringsystemen.

Diese ringförmigen Kohlenwasserstoffe können zudem zusätzlich mit Substituenten (häufig Methylgruppen) versehen sein. Aber auch Derivate mit Heteroatomen (vorrangig Sauerstoff und Stickstoff) in Form von Aldehyd-, Keto-, Carboxyl- und Nitrogruppen aber auch Heteroaromaten zählt man zu den PAK. Dadurch ergibt sich ein großer Variantenreichtum innerhalb der Gruppe der PAK.

Wegen ihrer Persistenz, ihrer Toxizität und ihrer ubiquitären Verbreitung haben PAK eine große Bedeutung als Schadstoffe in der Umwelt.

PAK sind überwiegend neutrale, unpolare Feststoffe und bilden farblose, leicht gelbliche oder grüne Kristalle. Viele zeigen Fluoreszenz. PAK sind nur sehr gering wasserlöslich. Wegen der unterschiedlichen toxikologischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften werden PAK

häufig in niedermolekulare PAK (2-3 Ringe) und höhermolekulare PAK (4-6 Ringe) eingeteilt. Mit zunehmender Anzahl Ringe bzw. mit zunehmender Molekülgröße sind PAK schwerer flüchtig und schwerer löslich in Wasser.

Höhermolekulare PAK mit vier und mehr Ringen sind in der Innenraumluft ebenso wie in der Außenluft überwiegend bis vollständig an (Feinstaub-)Partikel gebunden und gelangen über deren Inhalation (Einatmung) oder Ingestion (Verschlucken) in den Körper. Die wichtigsten Vertreter mit 4 bis 6 Ringen haben einen Siedepunkt von 400 bis 550 °C. Niedermolekulare PAK mit zwei und drei Ringen liegen in der Luft hauptsächlich gasförmig vor.

Fast alle PAK, die aus mehr als vier Benzolringen bestehen, sind nachweislich karzinogen (krebserregend), da sie bei der Metabolisierung im Körper epoxidiert (zu Epoxiden oxidiert) werden und diese Epoxide mit der DNA reagieren können.

Naphthalin, ein bei Raumtemperatur weißer Feststoff, ist der einfachste Vertreter der PAK, der aus zwei annellierten Benzolmolekülen besteht. Weitere wichtige PAKs sind Anthracen und Benzo[a]pyren. Bereits in den 1980er Jahren hat die amerikanische Bundesumweltbehörde (EPA, 1984) aus den mehrere hundert zählenden PAK-Einzelverbindungen 16 Substanzen in die Liste der "Priority Pollutants" aufgenommen. Diese 16 "EPA-PAK" werden seitdem hauptsächlich und stellvertretend für die ganze Stoffgruppe bei der Bearbeitung umweltrelevanter und analytischer Fragestellungen betrachtet. Es sind: Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenzo(a,h,anthracen, Indeno(1,2,3-cd)pyren und Benzo(g,h,i)perylene.

Als Leitsubstanz für die Betrachtung der gesamten Stoffgruppe dient meist nur ein Vertreter, das Benzo[a]pyren.

### **3 Entstehung, Vorkommen und Verwendung**

PAK entstehen bei unvollständigen Verbrennungsprozessen von organischem Material (z.B. Kohle, Heizöl, Kraftstoff, Holz, Tabak) und sind deswegen weltweit ubiquitär nachzuweisen. Der überwiegende Anteil der PAK stammt heute aus anthropogenen Prozessen, wie z.B. dem motorisierten Straßenverkehr und dem Heizen mit fossilen Brennstoffen, sie können aber auch natürlichen Ursprungs sein (Waldbrände). Ein wichtiger Prozess in Hinblick auf die Altlastenproblematik ist die Gewinnung von Koks und Gas aus Steinkohle. Abfallprodukte von Kokereien und ehemaligen Gaswerken (Teer) können Ausgangspunkt schwerwiegender Grundwasserverunreinigungen sein. PAK werden außerdem durch Kondensations-Reaktionen aus Huminsäuren gebildet. In der Natur beobachtet man die Produktion von biologisch aktiven PAK durch Mikroorganismen, Pilzen, Pflanzen und Tieren.

PAK sind natürliche Bestandteile von Kohle und daher wesentliche Inhaltsstoffe von Steinkohleteerölprodukten. Bei der Erzeugung von Teer z.B. aus Steinkohle entstehen sehr viele PAK, während z.B. die schonende Aufarbeitung von Erdöl zu Bitumen und flüssig/festen Kohlenwasserstoffen nur zu einem geringen Anteil von PAK führt. Aus Bitumen und Teer wurden Kleber hergestellt, die entsprechend ihren unterschiedlichen Anteilen mehr oder weniger mit PAK verunreinigt sind. Die Verwendung dieser Kleber stellt eine wesentliche Ursache für Belastung des Innenraumes dar, da sie bis in die 70er Jahre beim Verkleben von Parkettböden verwendet wurden. PAK-haltiger Teer wird heute nicht mehr zur Klebstoffherstellung verwendet. Auch andere Teerprodukte (Anstriche, Teerpappen) sind potenzielle Quellen

für Innenraumluftbelastungen mit PAK (Köhler et.al., 2001; Preuss et.al., 2003). Bei Steinkohleölen handelt es sich z.B. um stark riechende Imprägnieröle, die teilweise in Holzschutzmitteln zum Schutz vor Pilz- und Insektenbefall im Außenbereich zum Einsatz kommen (häufig als Carbolineum bezeichnet).

PAK finden sich z.B. in:

- Steinkohlenteer, Bitumen, Asphalt, Otto- und Dieselkraftstoff bzw. Heizöl
- in Carbolineum, Teerfarben, -anstrichen (für Telegrafmasten oder Eisenbahnschwellen)
- in Teerpech- und Bitumenkleber (in älteren Parkettklebern)
- Asphalt-Fußbodenbelägen (Gussasphalt, Hochdruckplatten)
- Bitumierten Dichtungs- und Dachbahnen
- Bitumenlösungen, Bitumenvergussmassen, Bitumenlacken, Bitumenemulsionen
- als Produkte unvollständiger Verbrennung organischen Materials: Kfz-Abgase, Gebäudeheizung, Tabakrauch
- in geräucherten, gegrillten und gebratenen Fleischprodukten

Moderne Bitumenprodukte sind hierbei weitgehend PAK-arm, jedoch wurden in der Vergangenheit mit Teer verschnittene Bitumenbauprodukte eingesetzt. Da diese optisch nicht zu unterscheiden sind von reinen Bitumenprodukten einerseits oder reinen Teerprodukten andererseits hat sich der Begriff „bituminös“ eingebürgert, unter den alle diese Produkte fallen.

Für den Innenraum stellen Tabakrauch, Öl- oder Feststofföfen und offene Kamine, Kfz-Abgase und industrielle Emissionen mögliche Quellen dar. Hinzutreten können Belastungen ausgehend von Baustoffquellen, wie etwa PAK-haltige Kleber (bituminöse Kleber) oder Carbolineum-behandelte Hölzer.

Carbolineum ist ein Sammelbegriff für Steinkohleeröle, stark riechende, teerig-ölige Imprägnieröle. Sie schützen vor Insekten und Pilzbefall. Bei einem typischen Belastungsmuster von Hölzern mit PAK ist erfahrungsgemäß von Gehalten im Bereich von einigen hundert bis mehreren tausend mg/kg PAK auszugehen. Die für PAK-Belastungen häufig herangezogene Leitkomponente Benzo[a]pyren ist im Steinkohlenteer (Carbolineum) in Gewichtsanteilen von ca. 2% enthalten.

In den 1990er Jahren trat das Problem mit PAK-haltigen Klebern in das Blickfeld. In den von den alliierten Truppen übergebenen Wohnungen waren die Parkettfußböden mit einem Klebstoff auf Bitumenbasis, der stark PAK-haltig war, verlegt. Viele Wohnungen mussten daraufhin saniert werden.

Als weitere relevante PAK-Quellen im Innenraum wurden teerhaltige Pappen im Fußbodenaufbau, Teeranstriche unter der Putzschicht oder Asphaltfliesen in der Literatur bislang wenig beschrieben, können aber nach Untersuchungen des Bremer Umweltinstitut zu hohen Belastungen (mehrere 10.000 ng/m<sup>3</sup>) führen.

#### **4 Toxikologie und Krebsrisiko von luftgetragenen PAK**

Das kanzerogene Potenzial steht bei der toxikologischen Bewertung der PAK im Vordergrund.

#### 4.1 Kanzerogene Eigenschaften

Die meisten Erkenntnisse liegen über die Einzelsubstanz Benzo[a]pyren vor. Als Leitsubstanz wird unter anderem aus diesem Grund zur Zeit die Analyse von BaP in Monitoringprojekten und zur Bewertung herangezogen. Zur Wirkung wird folgender Mechanismus beschrieben:

BaP wird durch metabolische Veränderung, die das fast unlösliche BaP an ein lösliches Molekül bindet, zum Kanzerogen. Exkretionsfähig ist ein konjugierter, d. h. an ein gut wasserlösliches Molekül gebundener BaP-Metabolit, dem in einer vorgeschalteten Reaktion eine (oder mehrere) funktionelle Gruppe eingeführt wurden (Koss, 1997). In verschiedenen Studien konnte nachgewiesen werden, dass als Zwischenstufen das 7,8-Dihydrodiol von BaP als ultimales Kanzerogen und das 7,8-Diol-9,10-epoxid als Mutagen gebildet werden. Diese Verbindungen sind sehr reaktiv und können DNA-Addukte bilden, die zu fehlerhafter DNA-Replikation führen können (Boström et al., 2002).

Tumore entstehen nicht nur am Applikationsort, sondern können an verschiedenen Organen auftreten. Nach inhalativer Exposition gegenüber BaP traten bei Hamstern Tumore nicht nur an Nase, Rachen, Trachea und Kehlkopf auf, sondern auch in Speiseröhre und Vormagen (Pott und Heinrich, 1998).

PAK sind teilweise an Rußpartikel und Feinstäube adsorbiert, wobei die Partikel von  $< 3\mu\text{m}$  eine wichtige Rolle spielen, da sie mit abnehmender Größe zunehmend in den Lungenalveolen verbleiben. Daher muss bei der Messung neben dem gasförmigen auch der schwebstoffgebundene Anteil erfasst werden. Die auf der Bronchialschleimhaut oder in den Alveolen abgelagerten Partikel können (größenabhängig) innerhalb von Stunden aufgenommen werden. Die gleichfalls aufgenommenen PAK, müssen möglicherweise zunächst von den Partikeln desorbieren und werden dann resorbiert. Im Tierversuch fanden sich 20% des an Partikel gebundenen Aerosols in der Lunge, und für den nicht gebundenen Teil des Aerosols nur 10%. Es kann davon ausgegangen werden, dass 50% der inhalierten Schwebstäube in den Alveolen deponiert und diese zu 80-100% resorbiert werden (Norpoth, 1990).

Speziesabhängig werden nach inhalativer Exposition gegenüber Pyrolyseabgasen auch Lungentumore erzeugt. Die Untersuchungsergebnisse weisen auf eine Abhängigkeit von Konzentration und Expositionszeit sowie auf überadditive Wirkung von Ruß und Pechgas (PAK) hin (Pott und Heinrich, 1998). In Pyrolyseabgasen sind weitere Stoffe enthalten (z. B. Ruß in Dieselabgasen), die kanzerogen wirken. Daher ist der Anteil einzelner Bestandteile am Krebsgeschehen schwer zu quantifizieren.

Die kanzerogenen Eigenschaften erfordern eine Einstufung der PAK oder PAK-haltiger Produkte. Nach der "Senatskommission zur Prüfung gesundheitlicher Arbeitsstoffe" (DFG, 2004) werden u.a. Steinkohleteeröle als "Stoffe, die beim Menschen Krebs erzeugen und bei denen davon auszugehen ist, dass sie einen nennenswerten Beitrag zum Krebsrisiko leisten", eingestuft. Sie gehören in der MAK-Liste (Liste der maximal zulässigen Arbeitsplatzkonzentrationen) zur Gruppe III, Kategorie 1. Pyrolyseprodukte aus organischem Material, die PAK enthalten, sind eindeutig krebserzeugend im Tierexperiment und werden eingestuft in die Gruppe III, Kategorie 2. Im speziellen werden neben Gemischen auch einzelne PAK als krebserzeugend eingestuft. Die 16 EPA-PAK sind in Tab. 1 aufgelistet und hinsichtlich ihres kanzerogenen Potenzials in Anlehnung an die MAK-Liste (DFG, 2004) gekennzeichnet. Die Bewertung wird von unterschiedlichen Autoren nicht immer einheitlich vorgenommen. Auch weitere PAK könnten in der Zukunft als eindeutige Kanzerogene im Tierexperiment erkannt werden.

Tab. 1: Einstufung der 16 EPA-PAK hinsichtlich ihres kanzerogenen Potenzials, sortiert nach Siedepunkt; hellgrau unterlegt: kanzerogene PAK nach DFG: MAK-Werteliste.

PAK		MAK Liste III 1)	EWG <sup>2)</sup>	Ringe	Siede- Punkt [°C]	Einstufung
Naphthalin	NAP	2	K 3	2	218	rel. niedrig siedend
Acenaphthylen	ACY			3	275	
Acenaphthen	ACE			3	279	
Fluoren	FLU			3	295	mittelsiedend
Anthracen	ANT			3	340	
Phenanthren	PHE			3	340	
Fluoranthen <sup>3)</sup>	FLA			4	385	
Pyren <sup>3)</sup>	PYR			4	393	
Benzo[a]anthracen	BAA	2	K 2	4	435	rel. hochsiedend
Chrysen	CHR	2	K 2	4	448	
Benzo[k]fluoranthen	BkF	2	K 2	5	480	
Benzo[b]fluoranthen	BbF	2		5	481	
Benzo[a]pyren	BaP	2	K 2	5	495	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	IND	2		6	534	
Diben- zo[a,h]anthracen	DBA	2	K 2	5	535	
Benzo[g,h,i]perylen	BgP			6	542	

- 1) MAK-Werteliste der DFG, 2004. Es wird ergänzend empfohlen, Gemische, die einen der in Klasse 2 eingestuften PAK enthalten, als kanzerogen einzustufen.
- 2) RL 67/548/EWG Anhang I
- 3) mutagen (Moriske, 2002)

#### 4.2 Weitere toxische Eigenschaften

Neben der krebserzeugenden Wirkung sind eine Reihe von Symptomen bekannt, die durch die chronische Exposition über die wesentlichen Aufnahmepfade (oral, inhalativ, dermal oder intraperitoneal) durch PAK-Gemische ausgelöst werden können: Hautentzündungen, Hautschäden, Atembeschwerden, Störungen im ZNS, Kopfschmerzen, Erbrechen, Fieber, Nierenreizungen, Ohrensausen, Schwindel. Bei hoher Exposition können Veränderungen im Blutbild, sowie Nieren- und Leberschäden beobachtet werden. Weiterhin kann es zu Herzversagen kommen. Bei sehr hoher Naphthalin-Exposition (vor allem nach oraler Applikation) werden bei Hund, Katze oder Kaninchen Diarrhoe, Erbrechen, Mattigkeit, Ataxi, Anämie und Linsentrübung erkannt (BUA, 1989). PAK erwiesen sich als gentoxisch und einige Verbindungen auch als teratogen.

Alleine auf die inhalative Exposition bezogen, sind nur beschränkt Daten verfügbar. Kurzzeitstudien zur inhalativen Exposition gegenüber BaP, bei denen nichtkanzerogene Effekte beschrieben wurden, liegen nicht vor (Frijus-Plessen und Kalberlah, 1999). Eine epidemiologische Studie (5 Jahre dauernde Exposition für hohe Naphthalin-Dämpfe) wies bei Arbeitern signifikante Erhöhung von Augenkatarakten nach (BUA, 1989). Ob Linsentrübung bei niedrigerer Luftkonzentration von Bedeutung ist, kann aus den vorliegenden Daten nicht direkt abgeleitet werden. Tierexperimentell lassen sich Katarakte leichter nach oraler Applikation hervorrufen, als auf anderem Wege.

Aus Arbeiten zur inhalativen Toxizität von Naphthalin, das als Luftkontamination überwiegend gasförmig und wenig an Partikel gebunden auftritt, können hinreichend plausibel fol-

gende toxische Effekte abgeleitet werden: verminderte Gewichtszunahme, gesteigerte Respirationsrate, erhöhte Stoffwechselaktivität (BUA, 1989). Die beobachteten entzündlichen Reizwirkungen im Schleimhautbereich der Atemwege von Ratten ermöglichten auch die Ableitung von Richtwerten für Naphthalin (Sagunski, 2004). In höheren Konzentrationen und individuell uneinheitlich wird Naphthalin auch in Innenraumsituationen als geruchsbelästigend empfunden.

#### 4.3 Krebsrisiko durch PAK für den inhalativen Aufnahmepfad

Für bestimmte PAK-Gemische liegen Daten zur Abschätzung des Krebsrisikos unter Berücksichtigung der Leitsubstanz BaP vor (Tab 2). Der Länderausschuss für Immissionsschutz nennt z.B. einen unit-risk Wert durch PAK in der Außenluft von  $7 \cdot 10^{-5}$  pro ng BaP/m<sup>3</sup> Luft (LAI, 2002). Berücksichtigung findet hierbei - weil BaP als Einzelsubstanz natürlicherweise nicht auftritt - in der Wirkung das gesamte Spektrum der PAK aus einem Steinkohlenteer. Normiert wird auf 1 ng BaP/m<sup>3</sup> Luft. Dies bedeutet, dass bei einer lebenslangen Exposition gegenüber 1 ng/m<sup>3</sup> BaP mit einer Anzahl von 70 zusätzlichen Krebsfällen auf 100.000 Personen durch das PAK-Gemisch zu rechnen ist. Dies entspricht einem Risiko für eine Einzelperson von ca. 1:14.000. Für eine direkte Übertragung dieses Risikos auf Luftproben mit PAK-Kontaminationen anderer Herkunft als Steinkohlenteeremissionen muss bereits eine hinreichende Konstanz der PAK-Verhältnisse zueinander vorausgesetzt werden. Es ist anzunehmen, dass das Risiko zwischen Gemischen mit verschiedenartigen Anteilen von Kongeneren mit unterschiedlich starkem krebserzeugendem Potenzial variieren dürfte.

Tab 2: Unit-risk für die inhalative Exposition gegenüber BaP im PAK-Gemisch von Kokereigas (Entnommen und verändert nach Schneider et.al (2000).

Organisation	unit-risk (Risiko pro ng/m <sup>3</sup> BaP stellvertretend für das PAK-Gemisch)	Bemerkung
WHO, 1987 [EPA (1998)]	$8,7 \cdot 10^{-5}$	Die EPA schätzte ein unit-risk pro 1µg/m <sup>3</sup> benzol-löslicher Fraktion, das die WHO mit einem BaP-Anteil von 0,71% in der benzollöslichen Fraktion in die genannte Angabe transformierte.
	$5,9 \cdot 10^{-5}$	Pott (1985) und Heinrich et al. (1991) für Kokerei-emissionen
LAI, 2002	$7 \cdot 10^{-5}$	Ausgehend von der Schätzung von Pott (1985) und dem Vorschlag von Pott und Heinrich (1998), ihren und den WHO-Wert zu mitteln.
RIVM	$10 \cdot 10^{-5}$	Sloof et.al. (1989)

RIVM = Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Nationalinstitut für Volksgesundheit und Umwelt der Niederlande)

## **5 Bewertungsansätze**

Untersuchungen zur gesundheitlichen Auswirkungen von Belastungen mit PAK-Gemischen haben als relevante gesundheitsgefährdende Wirkung früh klare Hinweise auf die Förderung der Krebsentstehung ergeben. Dies resultiert aus epidemiologischen Untersuchungen an Arbeitsplätzen, an denen Arbeiter in der Regel sehr viel höheren PAK-Belastungen als im Innenraum ausgesetzt waren oder sind, also bspw. Kokereien, Teer-verarbeitende Industrie und Schornsteinfeger.

Für den Innenraum gibt es bislang keine hinreichenden toxikologisch begründeten Bewertungsmaßstäbe für luftgetragene PAK-Belastungen.

Einen ersten Bewertungsansatz gibt es in Form des Richtwertkonzeptes für Naphthalin durch die adhoc-Arbeitsgruppe der Innenraumluft-Hygienekommission des UBA mit einem Richtwert II von  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und einem RW I von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Sagunski, 2004).

Aufgrund der hohen und gut untersuchten kanzerogenen Wirkung beim Menschen ist BaP als Monitoring-Marker zur Bewertung von PAK-Belastungen gewählt worden. Sofern der Anteil der Wirkung des BaP an der beobachteten Gesamtwirkung (hier: Krebs erzeugung) des PAK-Gemisches bekannt und konstant ist, ist ein derartiges Konzept u.E. anwendbar.

Zentrale Voraussetzung ist hierbei eine hinreichende Konstanz des zu bewertenden Gemisches. Im Falle der Zusammensetzung von Luftproben wie sie in Innenräumen vorliegen, ist jedoch diese Konstanz meist nicht gegeben (Ohura et.al. 2004).

Toxikologische Untersuchungen und Tierversuche haben gezeigt, dass das Potenzial der PAK zur Krebs erzeugung unterschiedlich ist. Bereits die 16 PAK nach EPA, die in der Praxis häufig analysiert wurden, sind nicht alle in gleichem Maße krebserregend - vielmehr gibt es Unterschiede in der Wirksamkeit von mehreren Größenordnungen. Durch verschiedene Studien wurde deutlich, dass es möglich ist, die krebserregende Wirkung der einzelnen PAK im Vergleich zu BaP zu gewichten und einen Umrechnungsfaktor festzulegen. Diese Faktoren werden als Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren (TEF) bezeichnet. Wir greifen für unsere Ableitung auf dieses Konzept der TEF zurück, weil ein Vergleich von Gemischen auf BaP-Basis eine proportionale Anwesenheit von BaP im Gemisch erfordert - BaP in der Innenraumluft jedoch häufig nicht angetroffen wird.

### **5.1 Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (TEF) für Einzel-PAK**

Im Auftrag des UBA führten Schneider et al. (2000) eine umfangreiche und bewertende Literaturstudie zur Kanzerogenität von PAK-Gemischen durch. Ziel war die Ableitung einer Bewertungsgrundlage für PAK in Böden. In diesem Zusammenhang wurden auch Ergebnisse und Bewertungsmöglichkeiten zur Inhalationstoxikologie kritisch betrachtet. Neben in vivo Daten wurden auch in vitro Daten zur DNA-Bindung berücksichtigt. Ein Ansatz versucht einzelne PAK anhand ihres relativen Wirkpotenzials gegenüber dem BaP zu bewerten und sie mit Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren (TEF) zu versehen. Daraus kann dann über Summation ein Gesamtpotenzial berechnet werden. Ein anderer Ansatz geht von einem Vergleich von bekannten Gemischen aus und führt einen Faktor für diese Gemische ein. Mehrere Autorengruppen gelangen zu ähnlichen Einschätzungen über die kanzerogenen Wirkstärke einer umfangreichen Liste von PAK und geben TEF an. In Tabelle 3 sind die TEFs der EPA-PAK von

zwei Autorengruppen (Nisbet und La Goy, 1992 sowie Malcom und Dobson 1994) vorgestellt.

Nicht-karzinogene PAK werden bei diesem Ansatz mit einem Faktor von 0,001 versehen, um zumindest genotoxische Effekte zu berücksichtigen. Andere Autoren sprechen von Wirkungsäquivalenten (Jacob und Seidel, 2002), da im allgemeinen nicht die "Gesamttoxizität", sondern die karzinogene, evtl. auch noch die mutagene Wirkung verglichen wurde. Dieses Vorgehen wird auch von Collins et al. (1998) vorgeschlagen und die Autoren sprechen von PEF (potency equivalency factor for cancer induction relative to benzo[a]pyrene). Sowohl Jacob und Seidel (2002) als auch Collins et al. (1998) schlagen auch für andere als die 16 EPA PAK Äquivalenzfaktoren vor, die in Tab. 3 ebenfalls genannt werden.

Tab. 3: Äquivalenzfaktoren einzelner PAK zur Umrechnung ihrer karzinogenen Wirkungsstärke im Vergleich zu BaP mit der Wirkungsstärke 1.

PAK	Kürzel	toxicity equivalency factor TEF <sup>1)</sup>	TEF <sup>2)</sup>	potency equivalency factor PEF <sup>3)</sup>
Naphthalin	NAP	0,001		
Acenaphthylen	ACY	0,001		
Acenaphthen	ACE	0,001		
Fluoren	FLU	0,001		
Phenanthren	PHE	0,001	0,0005	
Anthracen	ANT	0,01	0,0005	
Fluoranthren	FLA	0,001	0,05	
Pyren	PYR	0,001	0,005	
Chrysen	CHR	0,01	0,03	
Benzo[a]anthracen	BAA	0,1	0,005	
Benzo[b]fluoranthren	BbF	0,1	0,1	
Benzo[k]fluoranthren	BkF	0,1	0,05	0,1
Benzo[a]pyren	BaP	1	1	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	IND	0,1	0,1	
Dibenzo[a,h]anthracen	DBA	5;1 <sup>5)</sup>	1,1	
Benzo[g,h,i]perylen	BgP	0,01	0,02	
Dibenzo[a,h]pyren	DBP			10
Dibenzo[a,e]pyren				1
Dibenzo[a,l]pyren				10, 100 <sup>4)</sup>
Dibenzo[a,i]pyren				10

- 1) In Anlehnung an Nisbet und La Goy (1992) sowie Malcom und Dobson (1994) zitiert in: Schneider et al. (2000)
- 2) Nach Larsen und Larsen (1998)
- 3) Nach Collins et al. (1998)
- 4) Nach Jacob und Seidel (2002)
- 5) Faktor 1 wurde bei hohen Konzentrationen, Faktor 5 bei Umweltkonzentrationen gefunden

Unterschiedliche Faktoren für dieselbe Substanz kommen u.a. auch dadurch zustande, dass die Autoren in ihren Einschätzungen bei Mangel an konkreten Daten unterschiedlich restriktiv vorgehen. Ferner werden unterschiedliche Expositionsmodelle eingesetzt, die eine Übertragung auf andere Aufnahmepfade nicht ohne weiteres zulassen (Schneider et al., 2002). Als das gefährlichste der derzeit regelmäßig untersuchten 16 EPA-PAK wurde häufig das Benzo[a]pyren BaP angesehen. Seit einiger Zeit werden Dibenzo[a,h]anthracen und Dibenzo[a,x]pyren-Kongenere (vgl. Tabelle 3) als gefährlicher eingestuft (Collins et al., 1998). Diese Befunde lassen es zukünftig ratsam erscheinen, die noch potenteren z.T. vollständigen



Kanzerogene in den Untersuchungsumfang regelmäßiger Überwachungen sowie spezieller Messtätigkeiten zu integrieren.

## 5.2 Berechnung der Kanzerogenitäts-Äquivalentsumme ( $KE_{\Sigma}$ ) für PAK-Belastungen

Die TEF Werte sollen für eine Risikobewertung herangezogen werden. Dafür werden die PAK-Konzentrationen ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) mit den entsprechenden TEF multipliziert und ergeben für jedes PAK einen Wert, der als BaP-Kanzerogenitäts-Äquivalent ( $KE_n$ ) definiert wird. Diese werden zur Kanzerogenitäts-Äquivalentsumme ( $KE_{\Sigma}$ ) aufsummiert. Schema 1 zeigt die Vorgehensweise.

**Schema 1: Berechnung des kanzerogenen Potenzials (Gesamtkrebsrisiko  $KE_{\Sigma}$ ) einer Luftprobe (gasförmig und partikelgebundene PAK) anhand von Äquivalenzfaktoren. Berücksichtigt werden z.B. die 16 EPA-PAK.**

$[\text{PAK}_n]_{n=1}$	*	$\text{TEF}_n_{n=1}$	=	$\text{KE}_n_{n=1}$
bis...		bis...		bis...
$[\text{PAK}_n]_{n=16}$	*	$\text{TEF}_n_{n=16}$	=	$\text{KE}_n_{n=16}$
<hr/>				
<b>Summe aller <math>KE</math> (<math>n = 1 \dots 16</math>)</b>			=	<b><math>KE_{\Sigma}</math></b>

Zunächst werden alle 16 EPA-PAK bestimmt. Jede einzelne Konzentration  $[\text{PAK}_n]$  eines PAK in einem Luftgemisch ergibt durch Multiplikation mit seinem TEF durch das Produkt  $KE_n$  den zusätzliche Beitrag der PAK zur krebserzeugenden Wirkung auf dem inhalativen Pfad.

## 5.3 Risikoabschätzung für luftgetragene PAK-Belastungen

Das gesamte zusätzliche Krebsrisiko einer gemessenen Luftkonzentration bei angenommener lebenslanger Exposition wird durch die Höhe der  $KE_{\Sigma}$  repräsentiert. Um diese dimensionslose Zahl einem Krebsrisiko zuordnen zu können, wird ein bekanntes Risiko - der unit-risk-Wert für BaP im Kokereigemisch - als Bezugsgröße herangezogen. Konkret wird abgeleitet, dass bei der Exposition über Kokereiabgase mit einer Benzo[a]pyren-Konzentration von  $1 \text{ ng}/\text{m}^3$  ein zusätzliches Krebsrisiko von  $7 \cdot 10^{-5}$  besteht (Tab. 1). Zur Zusammensetzung des Koke-reigases liegen Werte vor, die von Björseth und Becher (1994) in einer zusammenfassenden Arbeit publiziert wurden. Die Autoren legen Meßprofile von 31 PAK vor, von denen 13 zu den EPA-PAK gehören. Es fehlen Daten zu Indeno[1,2,3-c,d]pyren, Benzo[b]fluoranthren und Dibenz[a,h]anthracen. Da die Zusammensetzung von Kokereigemischen (bezüglich der unterschiedlichen PAK) als weitgehend konstant angesehen wird, kann auf Grundlage der Daten ein  $KE_{\Sigma(\text{norm})}$  von 1,360 für Kokereigas mit  $1 \text{ ng}/\text{m}^3$  BaP berechnet werden (Tab. 4) .

**Tab. 4. Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) von 13 EPA-PAK in der Atmosphäre von 2 Kokereien (Arbeitsplatz A und B)**

Nach Bjørseth & Becher (1984). Anteil Partikel in den Proben: A:  $5,76\text{mg}/\text{m}^3$ , B:  $7,21\text{mg}/\text{m}^3$ ; hellgrau unterlegt: kanzerogene PAK nach DFG (2004).

PAK		TEF	A [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	B [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Gemittelt TEF · [PAK] <sub>n</sub> [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ]	normiert auf 1 ng BaP [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ]	% an KE $_{\Sigma}$
Naphthalin	NAP	0,001	294,46	459,91	377	0,033	2,5
Acenaphthylen	ACY	0,001	47,55	113,14	80	0,007	0,5
Acenaphthen	ACE	0,001	10,86	25,19	18	0,002	0,1
Fluoren	FLU	0,001	24,92	37,14	31	0,003	0,2
Phenanthren	PHE	0,001	82,63	131,22	107	0,009	0,7
Anthracen	ANT	0,01	18,61	44,49	316	0,028	2,1
Fluoranthen	FLA	0,001	39,98	72,91	56	0,005	0,4
Pyren	PYR	0,001	28,85	52,33	41	0,004	0,3
Chrysen	CHR	0,01	14,49	35,55	250	0,022	1,6
Benzo[a]anthracen	BAA	0,1	11,32	31,09	2.121	0,188	13,8
Benzo[k]fluoranthen	BKF	0,1	4,7	7,2	595	0,053	3,9
Benzo[a]pyren	BAP	1	8,02	14,51	11.265	1,000	73,6
Benzo[g,h,i]perylen	BGP	0,01	4,2	7,53	59	0,005	0,4
<b>Summe KE<math>_{\Sigma}</math> (Kokereigas)</b>					<b>15.315</b>	<b>1,360</b>	

Vorausgesetzt, dass aufgrund von gleichartigen Mechanismen alle Gemische über die additive Wirkungen der Kongenere richtig beschrieben werden können, besitzen Gemische bei gleichem KE $_{\Sigma}$  (Gemisch) auch gleichstarkes kanzerogenes Potenzial. Umgekehrt kann jetzt für beliebige Gemische über den KE $_{\Sigma}$  (Gemisch) auch bei abweichender PAK-Zusammensetzung das latente statistische zusätzliche Krebsrisiko durch den Bezug auf das Risiko zum Kokereigas angegeben werden. Dafür wird eine Rechnung gemäß Schema 2 durchgeführt:

**Schema 2: Berechnung des inhalativen Krebsrisikos PAK-belasteter Luftproben mit Hilfe von KE-Werten.**

Ausgehend von der durchschnittlichen Zusammensetzung von Kokereiabgasen wird ein KE-Wert, normiert auf 1 ng BaP/m<sup>3</sup> Luft errechnet:

$$(1) \text{KE}_{\Sigma\text{norm}} (\text{Kokereigas}) = 1,360$$

Für das Kokereigemisch ist für 1 ng BaP/m<sup>3</sup> als Leitsubstanz ein unit-risk definiert:

$$(2) [\text{unit-risk}]_{(\text{Kokereigas})} = 7 \cdot 10^{-5}$$

Daraus folgt:

$$(3) \text{KE}_{\Sigma\text{norm}} (\text{Kokereigas}) = [\text{unit-risk}]_{(\text{Kokereigas})}$$

Für ein Luftgemisch wird durch PAK-Messung der KE-Wert ermittelt und das Risiko bestimmt nach:

$(4) \text{ Risiko}_{(\text{Gemisch})} = [\text{unit-risk}]_{(\text{Kokereigas})} / \text{KE}_{\Sigma \text{norm} (\text{Kokereigas})} \cdot \text{KE}_{\Sigma(\text{Gemisch})}$ <p style="margin-top: 10px;">→ <b>Risiko</b> <sub>(Gemisch)</sub> = ( <math>7 \cdot 10^{-5} / 1,360</math> ) · <b>KE</b><sub>Σ(Gemisch)</sub></p>
--

Die Luftbelastungen mit PAK-Gemischen lassen sich nun unter den genannten Vereinfachungen in ihrer Wirkungsstärke oder dem Krebsrisiko vergleichen.

**6 Sanierungszielwert:**

Es muss zunächst entschieden werden, welches zusätzliche kanzerogene Risiko hinnehmbar erscheint. Als akzeptiertes Risiko für kanzerogene Substanzen wird von der amerikanischen Umweltbehörde (US EPA) ein zusätzliches lebenslanges Krebsrisiko zwischen 1 zu 10.000 ( $1 \cdot 10^{-4}$ ) bis 1 zu 1.000.000 ( $1 \cdot 10^{-6}$ ) diskutiert (Wichmann und Ihme, 2000). Das bedeutet, dass bei lebenslanger Exposition (70 Jahre) gegenüber der zu bewertenden Substanz auf 10.000 bzw. 1.000.000 Personen ein zusätzlicher Krebsfall bedingt durch den Schadstoff zu erwarten ist.

Diejenige Konzentration, die lediglich zu einem zusätzlichen Risiko von 1 zu  $10^{-6}$  führt, wird als praktisch sichere Dosis (**virtually safe dose**) bezeichnet. Zum Risiko dieser virtually safe dose korrespondiert für PAK ein **KE<sub>Σ</sub> von 0,019**. Ein **akzeptiertes Risiko** von  $1 \cdot 10^{-4}$  führt zu **KE<sub>Σ</sub> = 1,94**. Im Altlastenbereich wird häufig ein Lebenszeitrisiko von 5:100.000 als Eckpunkt für weitere Prüfungen angesehen. Dies entspräche einem KE von 0,39. Als eine **eindeutige Gefahr** wird häufig ein Lebenszeitrisiko von 1:1.000 angesehen, dies entspräche einem KE von **19,4**.

Das "allgemeine Krebsrisiko" durch die PAK-Belastung der Außenluft liegt nach Messungen des Bremer Umweltinstitutes (n= 47) bei durchschnittlich  $7 \cdot 10^{-5}$  (vgl. Konzentrationen der Außenluft bei Zorn et.al. 2005). Dieser Wert liegt um fast zwei Größenordnungen über dem von der EPA als praktisch sichere Dosis angenommenen Wert und schöpft das akzeptierte Risiko zu 70% aus.

Die Außenluft kann damit in ungünstigen Fällen bereits PAK-Belastungen aufweisen, die eine als praktisch sicher geltende Konzentration nicht gewährleistet. Daher kann diese kein generelles Sanierungsziel darstellen. Dagegen kann ein „akzeptiertes Risiko“ von  $10^{-4}$  auch für die Außenluft vorhersehbar eingehalten werden. Diesem Risiko entspricht ein **KE<sub>Gemisch</sub> von 2**.

**6.1 Bewertungsschema des Bremer Umweltinstitutes für PAK-Belastungen**

Das Bremer Umweltinstitut schlägt für die Bewertung von luftgetragenen PAK-Belastungen folgendes Schema (3) vor:

**Schema 3: Bewertungsschema für PAK-Innenraumlufbelastungen**

KE <sub>Σ(Innenraumluft)</sub>	Zusätzliches Krebsrisiko	Bewertung
<b>2,0</b>	$1 \cdot 10^{-4}$	<b>Sanierungsleitwert</b> Bei Unterschreitung des Sanierungsleitwertes KE <sub>Gemisch</sub> von 2,0 liegt ein noch akzeptables Risiko einer zusätzlichen Krebserkrankung vor. Das Risiko wird gegenüber bestehenden Krebserkrankungsrisiken als

		vernachlässigbar angesehen.
<b>10</b>	$5 \cdot 10^{-4}$	<b>Interventionswert</b> Bei einer Überschreitung des $KE_{\text{Gemisch}}$ von 10 wird ein relevantes zusätzliches Risiko angenommen. Eine Aussetzung der Nutzung der betreffenden Räume ist in der Regel anzustreben. Eine Sanierung/Minderung wird vor einer weiteren dauerhaften Nutzung als notwendig betrachtet.
Im Bereich zwischen einem $KE_{\Sigma(\text{Innenraumluft})}$ zwischen 2 und 10 ist aus gesundheitsvorsorgenden Überlegungen eine Minderung der Belastung anzustreben.		

**Im Einzelfall ist unter Abwägung der Sachlage (betroffene Personenkreise, Nutzungsform, Nutzungsdauer) u.a. Faktoren hinsichtlich einer Minderung bzw. Sanierung zu entscheiden.**

Es muss festgestellt werden, dass basierend auf oben dargestellten Überlegungen ein Sanierungsleitwert im Bereich der üblichen Sicherheitsmaßstäbe des Altlastenbereichs nicht möglich ist. Es wurde daher ein Interventionswert gebildet, der nur den Faktor 5 vom Sanierungsleitwert verschieden ist. Dem Interventionswert von einer  $KE_{\Sigma(\text{Innenraumluft})}$  10 entspricht ein Risiko, ab dem wir eine Sanierung von Daueraufenthaltsräumen für notwendig und durchführbar erachten, wenn die Belastung von Baumaterialien ausgeht. Er schöpft die Konzentration zur eindeutigen Gefahr (Lebenszeitrisiko 1:1000) bereits zur Hälfte aus.

Abb. 1 zeigt die Verteilung der errechneten Kanzerogenitäts-Äquivalentsummen von 182 durch das Bremer Umweltinstitut untersuchten Räume (Angaben zu Konzentrationen siehe Zorn et.al., 2005).

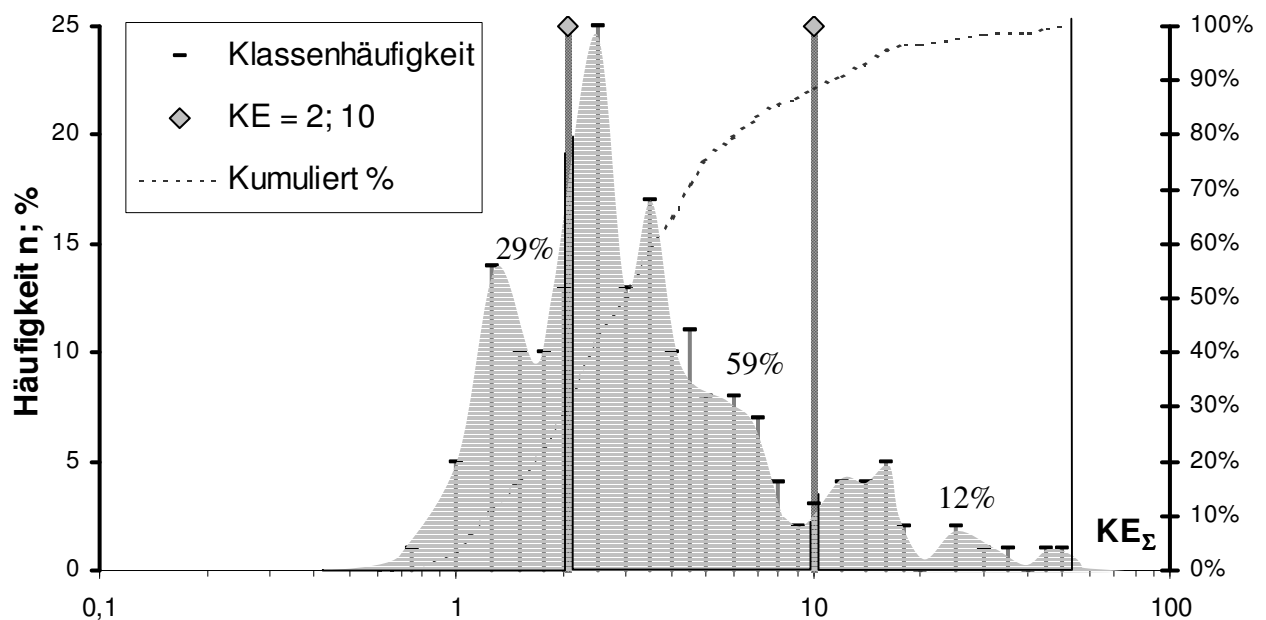


Abb. 1: Verteilungsfunktion der Kanzerogenitäts-Äquivalentsummen  $KE_{\Sigma(\text{Innenraumluft})}$  potenziell belasteter Räumlichkeiten ( $n = 182$ ); Grenzen:  $KE_{\Sigma} = 2$  bzw.  $= 10$

So lassen sich für die vom Bremer Umweltinstitut durchgeführten 182 Messungen die Räume in potenziell belasteten Gebäuden mit Verdacht auf PAK-Belastungen folgendermaßen unterteilen:

In 29% der Objekte liegen die Belastungen **unter** dem Sanierungszielwert von  $KE_{\Sigma} = 2$ .

59% der verdächtigen Räume weisen KE-Werte **zwischen** diesen beiden Grenzen auf, wobei 64% der verdächtigen Räume **weniger als das doppelte** des Sanierungszielwertes aufweisen. 12% der Belastungen liegen **über** dem Interventionswert von  $KE_{\Sigma} = 10$ .

## 7 Fallbeispiele

Nachfolgend werden in Tab. 5 einige Beispiele aufgeführt, die die Variabilität der Belastungssituationen mit PAK in Innenräumen veranschaulichen. Deutlich sichtbar ist der Einfluss der Toxizitätsequivalentfaktoren auf die Berechnung der Summe des Kanzerogenitätsequivalentes  $KE_{\text{Gemisch}}$ .

**Tab. 5:** PAK-Konzentrationen und Kanzerogenitätsequivalente an 5 Beispielen; NG: Nachweisgrenze

PAK Konzentration [ng/m <sup>3</sup> ]	1	2	3a	3b	4	5
Naphthalen	8.500	500	7.100	12.000	7.300	19.200
Acenaphthylen	97	2.5	2	200	51	5.600
Acenaphthen	240	20	230	740	13.000	150
Fluoren	460	20	47	260	2.600	1.000
Anthracen	440	85	51	110	4.300	1.400
Phenanthren	47	9.2	2	7.9	310	200
Fluoranthen	38	20	2	11	170	200
Pyren	15	16	1	8.3	80	140
Chrysen	1.7	5.9	<NG	<NG	2.7	1.9
Benzo[a]anthracen	2.3	6.4	<NG	0.9	4.1	2.6
Benzo[b]fluoranthen	1.1	13	<NG	<NG	2.7	1.8
Benzo[k]fluoranthen	0.8	4.1	<NG	<NG	1.2	<NG
Benzo[a]pyren	1.4	9.3	<NG	<NG	1.5	1.1
Indeno[1.2.3-cd]pyren	0.9	< NG	<NG	<NG	1.5	<NG
Dibenzo[a.h]anthracen	0.2	11	<NG	<NG	1.1	1.0
Benzo[g.h.i]perylen	1.4	7.1	<NG	<NG	1.8	<NG
<b>PAK<sub>Summe</sub></b>	<b>9.800</b>	<b>730</b>	<b>7.400</b>	<b>13.338</b>	<b>27.828</b>	<b>27.900</b>
<b>KE<sub>Gemisch</sub></b>	<b>12.4</b>	<b>23.6</b>	<b>7.5</b>	<b>18.5</b>	<b>34.2</b>	<b>32.3</b>

**Fall 1:** Überwiegend gasgetragene Kontamination durch Kresosot, Teeröl.

In einem dreistöckigen Bürohaus sollten die Ursache und die gesundheitliche Relevanz einer Geruchsbeeinträchtigung geklärt werden. Die höchste PAK Belastung wurde in einem einzelnen Büro und in den umgebenden Flurbereichen erhalten. Über ein Raster von Luftprüfungen konnte ein Konzentrationsgradient in Richtung zu der Emissionsquelle ermittelt werden: Ein kleiner Teil eines hölzernen Tragbalkens hinter der abgehängten Decke war durch ein verschüttetes Teerölpräparat verschmutzt. Die resultierende Emission konnte nur durch kompletten Ausbau dieses Balkens beseitigt werden (Zorn et al. 2005).

**Fall 2:** Überwiegend Staubgetragene Kontamination durch unsachgemäße Entnahme eines Teeranstrichs

In einem antiken Wasserschloss, das sich in Behörden-Nutzung befand, fanden intensive Sanierungsmaßnahmen statt. Das Ziel war die Beseitigung einer teerhaltigen Wandbeschichtung, die in hohen Mengen schwerflüchtige PAK enthielt und regellos als Anstrich auf den Innen-

wänden aufgetragen war (Köhler et al. 2001). Die erste Entfernung der Schicht – vor Erkennen der PAK-Problematik - war mit hoher Staubbefreiung verbunden. Als erforderliche Schutzmaßnahmen waren Feinstaubkontrolle, geregelte Luftführung und Spezialreinigungen erforderlich.

**Fall 3:** Gasgetragene Kontamination ausgehend von einem **A) Teer-Kleber** und **B) heißverklebten Bitumenbahnen**

In einem Bürohaus wurde unter dem Parkett-Fußboden ein teerhaltiger Kleber identifiziert. Eine Innenraum-Luftanalyse zeigte bedeutende Emissionen von Naphthalin auf. Vorbeugend wurde der Kleber im Rahmen einer Sanierung entfernt (3a). Irrtümlich wurden im Anschluss Bitumenbahnen zur Abdichtung heiß verklebt, was zu einem bemerkenswerten Anstieg der Konzentrationen leichter-siedender PAK führte (3b). Nach dem Ausbau der Bitumenbahnen sanken die Belastungen sofort wieder auf nach dem Schema des Bremer Umweltinstituts vertretbare Werte.

**Fall 4:** Staub- und gasgetragene Kontamination beim Ausbau von Asphalt-Fliesen

In einem Schulgebäude waren die Böden der Arbeitsräume mit Asphaltfliesen gepflastert. Bei der Beseitigung herrschte eine charakteristische Mischung von staub- und gasgetragenen Kontaminationen vor. Die Gesamt-Luftbelastung ist in der Tabelle dargelegt – die Sanierung fand bei intensiver Feinstaubkontrolle und fortlaufender Reinigungstätigkeit statt.

**Fall 5:** Staub- und Gasgetragene Kontamination durch Brandschaden

Ein Beispiel der möglichen PAK-Freisetzung durch einen größeren Brandschaden wird hier gezeigt. Relevante Anteile schwerflüchtiger PAK wurden gebildet und ein typischer Brandgeruch herrschte vor.

## **8 Diskussion**

Wie die Praxis der Innenraumuntersuchungen zeigt, ist ein frühes Warnsignal für das Bestehen einer PAK-Problematik oft eine geruchliche Wahrnehmung. Hier steht sicherlich das Naphthalin zunächst im Vordergrund der Betrachtungen. Aber über das Bestreben, den olfaktorisch initiierten Symptomen und Befindlichkeiten zu begegnen, muss auch einer gesundheitlichen Bewertung eines ggf. messbaren PAK-Spektrums insgesamt Rechnung getragen werden.

Zur Risikobewertung von PAK-Luftgemischen hinsichtlich ihres kanzerogenen und gentoxischen Potenzials auf dem inhalativen Pfad halten wir den Einsatz von Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (TEF) für einen Weg, der gegenüber anderen Bewertungsmöglichkeiten deutliche Vorteile bietet. TEF werden hier eingesetzt als Vergleichsmaß der Wirkung ausgewählter PAK gegenüber dem BaP und dessen krebserzeugender Potenz. Der Ansatz ist zukünftigen Veränderungen, ausgehend z.B. von einer fortentwickelten toxikologischen Datenbasis, durch seine leicht anzupassende Struktur gut zugänglich.

Die reale Zusammensetzung von Innenraum-Luftproben lässt u.E. eine Beschränkung der Bewertung auf die Leitsubstanz BaP nicht zu, da häufig mit vertretbarem analytischem Aufwand kein BaP in der Luft nachweisbar ist, während andere PAK in relevanten Konzentration vorkommen und somit die Existenz von relevanten PAK-Quellen belegen. Der Beitrag von BaP am KE-Wert liegt für die Kokereiabgase noch bei 74 %. In der Außenluft hat BaP einen durchschnittlichen KE-Anteil von 29 %, in der Innenraumluft trägt BaP nur noch mit 22 % zum potenziellen Krebsrisiko bei (lt. Untersuchungen des Bremer Umweltinstitutes, vgl. Zorn

et.al., 2005) Dagegen ist in der Innenraumluft nunmehr trotz des niedrigen TEF durch Naphthalin ein Beitrag von 35 % zum Krebsrisiko der Gesamtbelastung zuzurechnen gegenüber einem Anteil von 10 % in der Außenluft. Dies spiegelt sich nach Erfahrungen des Bremer Umweltinstitutes nicht in den substanziellen Materialbelastungen der jeweiligen Quellen wider, sondern ist vorrangig durch die Flüchtigkeit des Naphthalin bedingt (siehe Tabelle 1). Bei einer angenommenen um 3 Größenordnungen niedrigeren Toxizität von Naphthalin, Phenanthren u.a. (TEF: 0,001) gegenüber BaP ist für diese Stoffe in Innenraumproben eine zum Teil ebenfalls um Größenordnungen höhere Luftkonzentration zu beobachten, die diesen Unterschied wieder aufwiegen kann. So ist theoretisch z.B. bei einer allein durch Naphthalin bedingten Kanzerogenität in der Luftprobe ein zusätzliches akzeptiertes Risiko von  $1 \cdot 10^{-4}$  (Sanierungsleitwert von  $KE_{\Sigma} = 2$ ) bereits mit einer Konzentration von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Naphthalin - dem Richtwert I der adhoc-Kommission (Sagunski, 2004) - verknüpft. Dem Eingreifwert entspricht somit eine Belastung von  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Naphthalin, was als anhaltende Langzeitbelastung in der Praxis schon hinsichtlich der zu befürchtenden Geruchswahrnehmung problematisch ist.

Weiterhin sollte bei Überlegungen zur Parameterauswahl bei Human-Biomonitoring Vorhaben beachtet werden, dass in potenziell PAK-belasteten Innenräumen mit einer luftgetragenen Belastung im Verhältnis Benzo[a]pyren:Pyren:Phenanthren:Naphthalin von ca. 1:10:240:1400 zu rechnen ist (beim 90-Perzentil von 182 Untersuchungen des Bremer Umweltinstitutes). Wenn der Hauptaufnahmepfad inhalativ und nicht z.B. über oral inkorporierte Bodenstäube aus primärbelastetem Material stattfindet (Heudorf, 2000), ist bei einem Bezug auf die beim Monitoring üblicherweise nur verwendeten Abbauprodukte der schwerer flüchtigen PAK eine deutliche Fehlbeurteilung der erwarteten PAK-Gesamtaufnahme möglich (Obenland, 2004).

Bisher wurden bevorzugt die 16 EPA-PAK gemessen und bewertet. Damit bleiben viele PAK in Gemischen unberücksichtigt. Es ist davon auszugehen, dass zukünftig die Anzahl sicher messbarer PAK auch in Routineanalysen ausgedehnt wird und mit neuen Erkenntnissen hinsichtlich ihrer kanzerogener Wirkung gerechnet werden muss. Hier sollte insbesondere auf eine 10fach gegenüber BaP erhöhte Potenz von 3 Dibenzo[a,x]pyrenen (siehe Tabelle 3) hingewiesen werden. Dibenzo[a,l]pyren trat z.B. in kalifornischer Luft in relevanten Konzentrationen auf und trug zu einem 4-fach höheren Risiko bei als der Anteil von BaP in der Luft (Collins et.al., 1998). Dibenzo(a,l)pyren wurde zudem mit einer Konzentration von  $>0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in Kokereigemischen bestimmt (Bjørseth und Becher, 1984). Da nach Collins et al. (1998) der PEF für Dibenzo(a,l)pyren 10, nach Jacob und Seidel (2002) sogar 100 beträgt, kann es in der Berechnung von KE Werten damit bis zu 25% oder mehr des Krebsrisikos betragen, welches alleine durch BaP aus den Kokereigemischen hervorgeht.

Weiterhin ist die kanzerogene Potenz des Naphthalin (jetzt MAK III 2) zu prüfen, das bisher mit einem TEF von 0,001 berücksichtigt wird, der nur einen undefinierten genotoxischen Einfluss einbeziehen soll. Auch für Dibenzo[a,h]anthracen und Fluoranthen ist eine Anhebung des TEF in der Diskussion. Aufgrund der deutlichen Dominanz in Innenraumluft ist z.B. die Beurteilung empfindlich von der toxikologischen Bewertung besonders von Naphthalin und Phenanthren aber auch Fluoranthen und Acenaphthen abhängig. In solchen Situationen einer von gasförmigen Komponenten dominierten Belastung führen alternative TEFs zu weiteren Unterschieden.

Das vorgestellte Bewertungskonzept hat also hinsichtlich der absoluten Risikoquantifizierung noch vorläufigen Charakter. Neuere Einschätzungen zeigen insbesondere auf, dass die Expositionspfad-spezifische Generierung von Wirkungsäquivalenten von zentraler Bedeutung ist

und bei bisherigen Ableitungen im Studiendesign nicht einheitlich durchgeführt wurde. Für die Wirkungsstärke von PAK-Gemischen ist gegenüber den theoretisch berechneten Wirkungen zudem eine Unterschätzung zu beobachten (Schneider et.al., 2000). Bezüglich der kanzerogenen Potenz einzelner EPA-PAK und weiterer PAK muss auf die Vorläufigkeit dieses Schemas gegenüber neuen Erkenntnissen hingewiesen werden. Hinsichtlich neuerer Erkenntnisse über die abgeleiteten Toxizitäts-Äquivalentfaktoren (TEF) lässt die Flexibilität des Modell jedoch eine fließende Anpassung zu.

Da im Konzept eine Reihe von Annahmen, Unschärfen und Vereinfachungen vorgenommen werden mussten, um zu handhabbaren Zahlen zu gelangen, ist mit diesem Bewertungsschema keinesfalls die Diskussion um Sanierungswerte abgeschlossen, sondern neue Erkenntnisse und aktuelle Ergebnisse aus der toxikologischen Forschung sollten zu Anpassungen führen.

Das Bremer Umweltinstitut wendet das hier vorgestellte Bewertungskonzept bereits seit einigen Jahren erfolgreich an (Zorn et.al., 2005). Der hier vorgestellte, gesundheitlich orientierte Zielwert ist in der Praxis erreichbar und kann mit vertretbarem Aufwand umgesetzt werden.

## **9 Literatur:**

Björseth A, Becher G (1984): PAH in work atmospheres: occurrence and determination. CRC Press Boca Raton; S 117-139

Boström, CE, Gerde P, Hanberg A, Jernström B, Johansson C, Kyrklund T, Rannug A, Törnqvist M, Victorin K, Westerholm R (2002): Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons. In the ambient air Environ Health Persp 110: 451-488

BUA Beratergremium umweltrelevanter Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg): (1989) Naphthalin BUA-Stoffbericht 39. VCH Weinheim

Collins JF, Brown JP, Alexeeff GV, Salom AG (1998): Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. Regul Toxicol Pharmacol 28: 45-54

DFG - Deutsche Forschungsgemeinschaft (2004): MAK- und BAT-Werte-Liste 2001 Wiley-VCH, Weinheim

EPA - United states environmental protection agency (1984): Polynuclear hydrocarbons 10

Frijus-Plessen N, Kalberlah F (1999): Benz(a)pyren. In: Eikmann, T; Heinrich, U; Heinzow, B; Konietzka, R (Hrsg): Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen Loseblattsammlung, Kennziffer D 815, Berlin, 2004

Heinrich U, Pott F, Roller M (1991): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – Tierexperimentelle Ergebnisse und epidemiologische Befunde zur Risikoabschätzung,. In: Krebserzeugende Stoffe. In der Umwelt – Herkunft, Messung, Risiko, Minimierung – S 71-92 VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1991

Heudorf U Angerer J (2000): Humanbiomonitoring auf PAK-Metaboliten im Urin von Kindern aus Wohnungen mit PAK-haltigem Parkettkleber. Umweltmedizin in Forschung und Praxis 4: 218-226

Jacob J , Seidel A (2002): Zur Problematik der Verwendung von Benzo[a]pyren als Leitkomponente für das PAH-bedingte karzinogene Potential. In: Umweltmatrices Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 62 (6): S 239-246

Köhler M, Hörnes U, Zorn C (2001): PAK-Belastungen durch Teeranstriche und ihre Sanierung. In : Umwelt, Gebäude und Gesundheit, AGÖF - 6 Fachkongress 2001: S 241-250

Köhler M, Weis N, Zorn C (2004): Luftgetragene PAK-Belastungen. In Innenräumen – Vorkommen, Quellen und Bewertung AGÖF - 7 Fachkongress 2004: S 156-165



Koss, G (1997): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. In: Marquart H, Schäfer SG (Hrsg) Lehrbuch der Toxikologie: S 384

Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) (1992): Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen Entwicklung von "Beurteilungsmaßstäben für kanzerogene Luftverunreinigungen" im Auftrag der Umweltministerkonferenz Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen Düsseldorf

Larsen JC und Larsen PB (1998): Chemical carcinogens. In: Hester RE und Harrison RM (Hrsg) Air Pollution and Health. The royal Society of Chemistry, Cambridge UK, S. 33-56

Malcom HM, Dobson S (1994): The Calculation of an Environmental Assessment Level (EAL) for Atmospheric PAHs Using Relative Potencies. Department of the Environment, London

Moriske H J (2002): Chemische Luftverunreinigungen, Außenlufthygiene III-31. In: Moriske HJ, Turowski E (Hrsg): Handbuch für Bioklima und Lufthygiene Ecomed Verlag, Landsberg

Nisbet ICT, La Goy PK (1992): Toxicity equivalence factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regul Toxicol Pharm 16: 290-300

Norpoth, K (1990): Systemische Kanzerogenese durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe Arbeitsmedizin, Sozialmedizin, Umweltmedizin 25: 59-64

Obenland H (2004): US-Housings – Fünf Jahre danach - Rückblick auf ein unrühmliches Kapitel der amtlichen Risikoabschätzung. AGÖF - 7 Fachkongress 2004: 177-202

Ohura T, Amagai, T, Fusya M, Matsushita H (2004): Polycyclic aromatic hydrocarbons. In indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations Environ Sci, Technol 38: 77-83

Pott F (1985): Pyrolysegase, PAH und Lungenkrebsrisiko – Daten und Bewertung Staub Reinhaltung der Luft, Vol 45, S 369-379

Pott F, Heinrich U (1998): Staub und Staubinhaltsstoffe/Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). In: Wichmann et al (Hrsg): Handbuch der Umweltmedizin Ecomed Verlag, Landsberg

Preuss R, Angerer J, Drexler H (2003): Naphthalene - an environmental and occupational toxicant. International Archives of Occupational and Environmental Health 76: 556 –576

Sagunski H (2004): Richtwerte der Innenraumluft: Naphthalin Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz 47:705-712

Schneider K; Schumacher US; Oltmanns J; Kalberlah F; Roller M (2000): PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). In: Eikmann, T; Heinrich, U; Heinzow B; Konietzka R (Hrsg): Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen Loseblattsammlung, Kennziffer D 815, Berlin

Slooff W, Janus JA, Matthijsen AJCM, Montziaan GK, Ros JPM (1989): Integrated Criteria Document PAHs. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM) 758474011:1-19, Bilthoven

World Health Organization (1987): WHO European series - Air quality guidelines for Europe WHO. Regional Bureau Copenhagen

Wichmann HE, Ihme W (2000): Quantitative Risikoabschätzung. In: Wichmann HE, Schlipkötter HW, Fülgraff G (Hrsg) Handbuch der Umweltmedizin. Toxikologie - Epidemiologie - Hygiene - Belastungen - Wirkungen - Diagnostik – Prophylaxe III – 15. Loseblattwerk Ecomed Verlag

Zorn, C.; Köhler, M.; Weis, N.; Scharenberg, W (2005): Proposal for Assessment of Indoor Air polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH). 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate. Beijing, China