



Adieu 16 EPA-PAK? Zeit für die Berücksichtigung von 40 Jahren PAK-Forschung

Jan T. Andersson (anderss@uni-muenster.de)

Die 16 EPA PAK haben einen fast gesetzesähnlichen Status erreicht, aber sie waren nicht für die toxikologische Einschätzung einer Umweltprobe gedacht. Ist es an der Zeit, die Nutzung dieser Liste neu zu überdenken und in vielen Fällen andere, besser geeignete Stoffe auszusuchen?

Unter den vielfältigen Verbindungen, die in der Umwelt und damit auch in Wasser auftreten, jedoch dort unerwünscht sind, finden sich auch die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, PAK. Durch die lang bekannte Toxizität mehrerer Vertreter dieser Stoffgruppe gehören sie zu den am häufigsten

studierten Chemikalien in der Umwelt. Der Gesetzgeber hat auf diese potentielle Bedrohung der menschlichen Gesundheit längst reagiert. Zum Beispiel darf die PAK-Konzentration in Trinkwasser einen Höchstwert von 0,10 µg/L nicht überschreiten (Summe der Konzentrationen von Benzo[*b*]fluoranthen (Alternativname: Benzo[*e*]acephenanthrylen), Benzo[*k*]fluoranthen, Benzo[*ghi*]perylen und Indeno[1,2,3-*cd*]pyren) (Abb. 1). Hier stehen die vier PAK-Substanzen also stellvertretend für die gesamte Stoffgruppe der PAK von hunderten Substanzen.

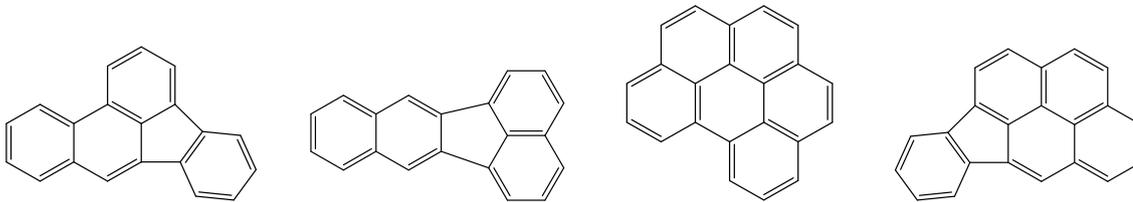


Abbildung 1. Die vier PAK, deren Konzentrationen in Trinkwasser geregelt sind: Benzo[*b*]fluoranthen, Benzo[*k*]fluoranthen, Benzo[*ghi*]perylen und Indeno[1,2,3-*cd*]pyren).

Dieses Beispiel zeigt exemplarisch das Nutzen einer Stellvertreterliste – anstatt sämtliche PAK zu messen, die durchaus in die Hunderte oder noch mehr gehen können, oder zumindest sämtliche bekanntermaßen toxischen PAK, werden die Untersuchungen auf einige wenige Stellvertreter begrenzt. Diese müssen in der Routine mit herkömmlichen analytischen Geräten gut analysierbar sein und im Idealfall das Vorkommen und die negativen (toxikologischen) Eigenschaften der ganzen Stoffgruppe abbilden, bzw. müssen diese von den Stellvertretersubstanzen ableitbar sein.

Die bekannteste Stellvertreterliste ist wohl die der 16 EPA-PAK, benannt nach der U.S. amerikanischen Umweltbehörde Environmental Protection Agency. Diese Behörde ließ 1976 die Liste bestehend aus 16 Vertretern erstellen, welche im Laufe der Zeit einen beinahe oder nicht selten auch tatsächlichen gesetzlichen Charakter erlangt hat. Dabei ist es von besonderer Bedeutung, die Entstehungsgeschichte der Liste zu studieren: Die Verbindungen wurden ausgewählt, u.a. weil sie im genannten Jahr als chemisch-analytischer Standard kommerziell verfügbar und mit Gaschromatographie (mit Flammenionisations- oder massenselektiver Detektion) analysierbar waren sowie (zum Teil) auf einer Liste von 65 Verbindungen standen, die im Trinkwasser von New Orleans gefunden worden waren und in einem Gerichtsurteil aufgeführt wurden (1). *Es war zu dieser Zeit also keineswegs das Ziel, karzinogene PAK auszuwählen sondern solche, die für den Nachweis einer industriellen*

Verschmutzung, besonders von Gewässern, genutzt werden konnten.

Die Liste wurde in den darauf folgenden Jahren weltweit aufgegriffen und zum Quasi-Standard erhoben. Hier stellt sich die wichtige Frage, welchem Zweck die Liste dienen soll und für welchen Zweck sie in der Realität benutzt wird. Sie stellt eine gute Auswahl von Substanzen für die Ausarbeitung von analytischen Methoden und Überprüfung der eigenen Analysemethoden dar, auch deswegen, weil sowohl Kalibrierlösungen, als auch Referenzmaterialien mit genau bestimmten Konzentrationen dieser 16 PAK in ganz unterschiedlichen Umweltmaterialien kommerziell erhältlich sind. Auch gibt sie Informationen zum Vorkommen von toxikologisch relevanten Verbindungen von industriellen oder Verbrennungsprozessen.

Probleme tauchen auf, wenn diese Liste für eine Abschätzung des toxischen Potentials von Umweltproben benutzt wird. Wie gerade angedeutet, hatte die Liste ursprünglich keineswegs diesen allgemeinen Zweck - einige Verbindungen sind nicht-toxisch und andere PAK, die in der Tat hochtoxisch sind und aus Umweltstudien bekannt sind, sind nicht vertreten. Trotzdem werden die Stoffe auf der Liste bis zum heutigen Tag als Zielsubstanzen bei zahlreichen Umweltanalysen aus den unterschiedlichsten Bereichen, einschließlich der toxikologischen Bewertung, angesehen und sind z. B. auch im Bundesbodenschutzgesetz enthalten.

Trotz dieser intensiven und vielfältigen Nutzung der 16 EPA-PAK mehren sich in den letzten Jahren die Anzeichen dafür, dass sie für viele Zwecke nicht mehr zeitgemäß sind. Auf der 23. Tagung der *International Society for Polycyclic Compounds* (ISPAC 23, Münster 2011) wurde darüber intensiv diskutiert und als Ergebnis wurde ein Sonderband der Zeitschrift *Polycyclic Aromatic Compounds* (Vol. 35, Nr. 2-4, 2015) mit Diskussionen über die Stellung der Liste in der Analyse und Bewertung verschiedener Umweltkompartimente herausgegeben. Erstmals wurde hier über die Möglichkeiten diskutiert, andere Verbindungen mit vielleicht größerer Aussagekraft auszuwählen.

Wesentliche Kritikpunkte sind besonders bisher völlig unberücksichtigte alkylierte PAK-Derivate und NSO-Heterozyklen, beides Stoffgruppen mit Vertretern, die eine dem Benzo[a]pyren ebenbürtige Toxizität aufweisen können und in vielen Umweltproben zahlreich vorliegen. Schließlich fehlen naturgemäß all die PAK, die in den Jahren seit 1976 als hochtoxisch eingestuft und in der Umwelt gefunden wurden; häufig größere Verbindungen. Als Beispiel dafür können einige Dibenzopyrene gelten, die ein zehnfaches toxisches Potential gegenüber Benzo[a]pyren besitzen (2).

In gewissen Fällen ist schon ein Abgehen von der EPA-PAK Liste zu verzeichnen. Im Jahr 2005 führte die Europäische Kommission eine modifizierte Liste von 15 + 1 PAK für die Lebensmitteluntersuchung ein, davon stehen acht auch auf der EPA Liste. Die zusätzlichen Verbindungen besitzen vier bis sechs aromatische Ringe und sind als Karzinogene bekannt. Mit Hilfe von dieser Aufstellung kann eine bessere Abschätzung des mutagenen und karzinogenen Potentials eines Lebensmittels erreicht werden als mit der EPA-PAK Liste.

Auch die EPA hat für spezielle Fälle andere Zusammenstellungen von Verbindungen eingeführt. Das Narkosemodell

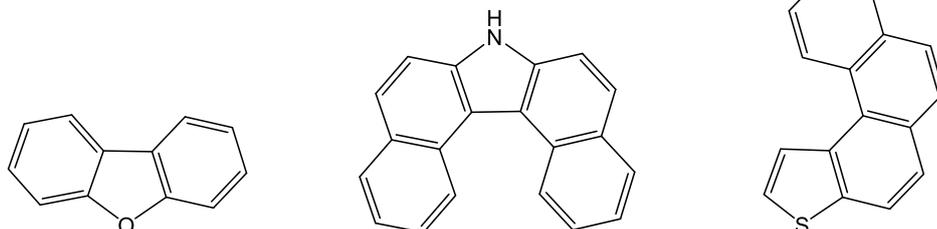


Abbildung 2: Beispiele für karzinogene/mutagene polyzyklische Heterozyklen: Dibenzofuran, Dibenzoc[6,7]carbazol, Phenanthro[3,4-b]thiophene.

Bei der Erstellung einer alternativen Liste von zu analysierenden PAK wird schließlich auch die wesentliche Frage nach der Analysierbarkeit ein limitierender Faktor. Für die Quantifizierung einer Substanz ist es zwingend erforderlich, dass sie chromatographisch von allen Störsubstanzen abgetrennt vorliegt. Dies ist heute für die 16 EPA-PAK leicht zu erreichen, aber sobald auch nur die methylierten Derivate Ziel der Analytik sind, treten beachtliche analytische Schwierigkeiten auf. Betrachten wir als Beispiel die Methylbenzo[a]-

für benthische (am Boden lebende) Organismen verlangt die Bestimmung von 18 PAK (16 EPA-PAK plus zwei zusätzliche Verbindungen) und 16 Gruppen von besonders zahlreich vorkommenden C₁- bis C₄-alkylsubstituierten PAK (EPA-34). Diese Alkylderivate sind besonders dann von größter Bedeutung, wenn es sich um eine Mineralöl-beeinflusste Probe handelt. Inzwischen liegt eine Vielzahl von Untersuchungen vor, die dieser Stoffgruppe eine beachtliche toxische Wirkung zuschreiben.

Die Zusammenstellung einer einzigen Liste, die für alle Zwecke brauchbar wäre, bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da die PAK-Zusammensetzung stark von der Emissionsquelle abhängt. Eine Verbrennung erzeugt hauptsächlich die unsubstituierten Grundkörper oder solche mit wenigen Alkylgruppen (pyrogenes Muster), ein Material jedoch, das bei moderaten Temperaturen entstanden ist, wie Erdöl, weist ein äußerst komplexes Muster aus alkylierten PAK auf (petrogenes Muster). Sollen die Verbindungen auf einer Liste auch noch die gesundheitlich relevantesten PAK umfassen, setzt dies voraus, dass umfangreiche Toxizitätstests unternommen wurden, sodass die entsprechenden Daten überhaupt vorliegen. Dies ist für zahlreiche unsubstituierte PAK inzwischen der Fall, jedoch nicht bzw. viel weniger für alkylierte oder heterozyklische Aromaten. Zusätzlich kommt der synthetische Aufwand dazu, da die Synthese vieler dieser Verbindungen noch nicht beschrieben ist.

Ähnliches gilt für die Heterozyklen, überwiegend für solche mit Stickstoff oder Schwefel als Heteroatom. Sie sind selten in Verbrennungsproben zu finden, jedoch zahlreich in petrogenen Materialien. Darüber hinaus können in Realproben viele mit Heteroatomen substituierte Aromaten, z.B. Nitroaromaten, Aminoaromaten, Chinone, etc., gefunden werden. Viele Vertreter dieser Stoffgruppen besitzen eine nachgewiesene Toxizität (3).

pyrene, wovon zwölf Isomere existieren. Zusätzlich kommen allerdings die Methylisomere aller anderen 15 Isomere von Grundkörpern, die mit Benzo[a]pyren isomer sind, z.B. Perylen oder Benzofluoranthene dazu. Insgesamt handelt es sich um 192 isomere Methylderivate, die die Bestimmung des ausgesuchten Methylbenzo[a]pyrens nicht stören dürfen. Auch wenn man davon ausgehen kann, dass nicht in jeder Probe alle diese Isomere vorliegen, bleibt es eine fast unlösbare analytische Aufgabe, selbst unter Nutzung der heute immer weiter

verbreiteten zweidimensionalen Gaschromatographie. Das Beispiel zeigt, wie wichtig es bei der Auswahl von Substanzen für jede Referenzliste ist, zuerst die Analysierbarkeit zu betrachten.

Trotz aller Einwände gegen die 16 EPA-PAK und gegen festgelegte Listen irgendeiner Art wäre es naiv zu glauben, dass wir ohne eine - wie auch immer - standardisierte Gruppe von Analyten auskämen. Die Frage bleibt jetzt, ob eine einzige Liste für alle Zwecke geeignet ist oder ob verschiedene Probenarten oder Untersuchungsziele verschieden zusammengestellte Standardsubstanzen verlangen, die dann auch die oben genannten – von der EPA Liste ausgeschlossenen Verbindungsgruppen – berücksichtigen.

Die Diskussion dieser Frage sollte nicht nur ein Anliegen für Wissenschaftler auf rein akademischer Ebene sein, sondern ganz besonders auch eines für Vertreter der Behörden und der Wirtschaft, die im Alltag mit Analysendaten und Risikobewertungen zu tun haben, die auf der EPA-PAK Liste beruhen und Entscheidungen zu treffen haben, die, wie wir heute wissen, nicht auf einer soliden wissenschaftlichen Grundlage fußen.

Referenzen:

- (1) L. H. Keith, The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35 (2015) 147-160.
- (2) J. T. Andersson, C. Achten, Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35 (2015) 330-354.
- (3) C. Achten, J. T. Andersson, Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC), *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35 (2015) 177-186.

Sonderpublikation zum 11. Langenauer Wasserforum, 11/2015, Zweckverband Landeswasserversorgung, S. 26-27 (Abdruck mit Genehmigung der Herausgeber)

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Jan T. Andersson
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Münster
Corrensstraße 30
48149 Münster