

Allgemeine Betrachtungen zur Verwendung von Ergebniskenngrößen bei PCDD/F Bestimmungen

Die Substanzklassen der polychlorierten Dibenz(o)p-dioxine (PCDD) und polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) umfassen insgesamt 210 Einzelverbindungen (Kongenere). Aus toxikologischer Sicht werden heutzutage jedoch nur noch die 17 Verbindungen mit 2,3,7,8-Chlorsubstitutionsmuster als relevant betrachtet. Gesetzliche Regelungen beziehen sich daher in jüngerer Zeit ausschließlich auf diese Komponenten. Entsprechend besteht der Mindestumfang einer „Dioxinanalyse“ aus der Bestimmung der 17 Kongenere mit 2,3,7,8-Substitution. Der Bestimmung der übrigen PCDD/F (als Summe der Homologen) kommt nur noch informeller Charakter zu. Homologenverteilungen können Hinweise auf die Quelle oder die Bildungsart einer PCDD/F-Belastung geben.

Das dioxintoxische Potential der einzelnen 2,3,7,8-Kongenere ist sehr unterschiedlich (Faktor 1 – 0,0001). In der Regel nimmt die Toxizität von den tetrachlorierten zu den octachlorierten Verbindungen hin stark ab. Dadurch wird die Beurteilung der Gesamt-Toxizität einer Mischung der 17 Kongenere problematisch. In der Anfangszeit hat man dieser Tatsache zum Teil dadurch Rechnung getragen, dass man Konzentrationsgrenzwerte für einzelne Verbindungen oder für Gruppen dieser 17 Kongenere aufgestellt hat. In jüngerer Zeit beziehen sich gesetzliche Regelungen ausschließlich auf gewichtete TEQ-Konzentrationen (TEQ = Toxizitätsäquivalent). Diese werden dadurch erhalten, dass man die analytisch bestimmte Konzentration jeder einzelnen der 17 Verbindungen mit einem substanzspezifischen Wichtungsfaktor multipliziert (Toxizitätsäquivalentfaktor = TEF) und die so erhaltenen Produkte zum so genannten TEQ-Wert aufaddiert. Da der am stärksten toxischen Verbindung, dem 2,3,7,8-TCDD zusätzlich auch noch eine kanzerogene Wirkung zugeschrieben wird, betrachtet man diese Komponente teils auch nochmals gesondert von dem nicht kanzerogenen Potential aller 17 Kongenere.

TEF-Modelle

Die ersten Systeme von Toxizitätsäquivalentfaktoren wurden in den 1980er Jahren meist noch auf nationaler Basis entwickelt (BGA UBA 1985 oder Nordic 1989). Seit Beginn der 1990er Jahre hat sich auf europäisch/transatlantischer Ebene das NATO/CCMS-Modell (I-TEQ) durchgesetzt. In den Jahren 1997/1998 wurde auf der Basis neuerer Erkenntnisse von der Weltgesundheitsorganisation (WHO 1997) ein leicht veränderter Vorschlag für TEF veröffentlicht, der mittlerweile weltweit akzeptiert ist und angewandt wird. Im Zuge dieses Vorschlages wurden auch 12 dioxinähnliche PCB (dl-PCB) mit in das TEF-Modell aufgenommen, so dass eine Gesamtbetrachtung der durch Dioxine/Furane und dl-PCB verursachten „Dioxintoxizität“ möglich wurde. Dieses Modell erfuhr im Jahre 2005 eine Revision, wobei einige TE-Faktoren den neuesten wissenschaftlichen Erkenntnissen angepasst wurden (WHO 2005).

Diese historische Entwicklung bedingte, dass in gesetzlichen Regelungen jeweils das zum Zeitpunkt der Etablierung der Regelung aktuell angewandte TEF-Modell verankert wurde. Sofern es später keine Novellierung der Regelung gegeben hat, ist damit auch heute noch das entsprechende alte TEF-Schema gültig bzw. für die TEQ-Berechnung anzuwenden. Dies hat dazu geführt dass zurzeit verschiedenste gesetzliche Regelungen existieren, die in Bezug auf TEQ-Grenzwerte auf unterschiedliche TEF-Modelle zurückgreifen. Aktuell sind beispielsweise PCDD/F-Emissionsgrenzwerte auf der Basis der I-TEF (NATO/CCMS) etabliert, Futtermittelgrenzwerte auf der Basis der WHO-TEF von 1997 und Lebensmittelgrenzwerte auf die TEF der WHO aus 2005 bezogen. Dies bedeutet, dass sich der für die Beurteilung der PCDD/F-Belastung einer Matrix jeweils heran zu ziehende TEQ-Wert durch die Festlegungen der entsprechenden gesetzlichen Regelung ergibt.

Konzentrationsgrenzwerte und TEQ-Grenzwerte

Wie zuvor bereits ausgeführt, gibt es einige ältere gesetzliche Regelungen, in denen PCDD/F-Grenzwerte in Bezug auf die ungewichtete Konzentration einzelner oder mehrerer Kongenere mit 2,3,7,8-Substitution festgelegt sind. Dazu zählen insbesondere die deutsche Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbV), die das Inverkehrbringen von gefährlichen Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen regelt, die Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB), welche die Beförderung gefährlicher Güter regelt und die TRGS 557, welche für Tätigkeiten mit Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen, die PCDD/F enthalten, gilt. Sonstige gesetzliche Regelungen beziehen sich in der Regel auf gewichtete Konzentrationen, d.h. TEQ-Werte.

Konzentrationsunter- und -obergrenzen

Bei Summen- oder TEQ-Grenzwerten besteht die Problematik, dass im Fall des Nachweises nur eines Teils der betrachteten Kongenere oder keine der Verbindungen, eine sichere Aussage zur Einhaltung eines solchen Grenzwertes nur unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenzen der nicht nachgewiesenen Kongenere gemacht werden kann. Liegt z.B. die Konzentration von 6 aus zwölf zu erfassenden Verbindungen knapp unter einem Grenzwert (Wert „exkl. Bestimmungsgrenze“ oder sog. Konzentrations**unter**grenze), so kann es sein, dass beim addieren der Bestimmungsgrenzen der nicht nachgewiesenen 6 Verbindungen der Summenwert deutlich über dem Grenzwert liegt. Damit ist die Einhaltung des Grenzwertes nicht gesichert, da die nicht nachgewiesenen Kongenere theoretisch allesamt Werte leicht unter der Bestimmungsgrenze aufweisen könnten und eine empfindlichere Analyse dazu geführt hätte, dass bei Nachweis aller 12 Verbindungen der Summengrenzwert überschritten worden wäre. Dies gilt insbesondere für gewichtete TEQ-Werte. Erst wenn gezeigt werden kann dass der Wert „inkl. Bestimmungsgrenze“ (sog. Konzentrations**ober**grenze) unterhalb des Summen- oder TEQ-Grenzwertes liegt, kann eine gesicherte Aussage über die Einhaltung des Grenzwertes gemacht werden (Messunsicherheit vernachlässigt).

Auch hier gibt es die Situation, dass die Vorgehensweise beim Grenzwertvergleich nur vereinzelt geregelt ist. So sind in neueren Verordnungen z.B. im Futter- und Lebensmittelbereich für die Grenzwerteinhaltung immer die Konzentration**ober**grenzen („Werte inkl. Bestimmungsgrenze“) maßgeblich, d.h. man hat dort einen „worst case“ Ansatz gewählt. In älteren gesetzlichen Regelungen gibt es dazu meist keine Aussage.