
PAK – Monitoring mittels standardisierter Graskulturen

**Richard Öhlinger, CC Cluster Chemie Linz,
Workshop „Biomonitoring mit Höheren Pflanzen“
in Linz, 27./28.11.2008**

PAK-Monitoring mittels Graskulturen



Inhalt

- **PAK-Regelungen (Auswahl)**
- **PAK-Biomonitoring mit Pflanzen (praktische Durchführung)**
- **Referenzdaten aus OÖ und Beispiele**
- **Zusammenfassung/Offene Fragen**

PAK – Regelungen, Schrifttum (Auswahl)



- **1975, 1982: U.S. Environmental Protection Agency (EPA) formuliert 16 PAK-Leitverbindungen** (chem.-physik. Aspekte im Vordergrund)

Benz(a)anthracen (BaA)	Fluoranthen (F)
Benzo(b)fluoranthen (BbF)	Pyren
Benzo(k)fluoranthen (BkF)	Anthracen (A)
Benzo(g,h,i)perylene (BgPe)	Phenanthren
Benzo(a)pyren (BaP)	<i>Naphthalin (N)</i>
Chrysen (CHR)	<i>Acenaphthen</i>
Dibenz(ah)anthracen (DhA)	<i>Fluoren</i>
Indeno(1,2,3-cd)pyren ((IcP)	<i>Acenaphthylen</i>

PAK – Regelungen (Auswahl)

Matrix	Regelung für	Quelle
Lebensmittel (Öle, Fette, geräuch. Fleisch/Fisch, Krebstiere, Schalentiere,..)	BaP	VO (EG) 1881/2006
Wasser für den menschlichen Gebrauch	BaP und die Summe von BbF, BkF, BgPe, IcP	Richtlinie 98/83/EG TrinkwasserVO 304/2001)
Düngemittel, Bodenhilfsstoffe, Kultursubstrate, Pflanzenhilfsmittel	Summe von BaP, F, BbF, BkF, BgPe, IcP	DüngemittelVO 100/2004
Müllkompost, bestimmte Zuschlagstoffe	16 EPA-PAK	KompostVO 292/2001

PAK – Regelungen (Auswahl)

Matrix	Regelung für	Quelle
Luft (Immissionen)	BaP (Leitsubstanz); weitere BaA, BbF, BkF, BjF, IcP, DhA	Richtlinie 2004/107/EG (Zielwerte für Immissionen)
Luft (Emissionen)	BaP, BbF, BkF, IcP	VO (EG) 850/2004 (für Emissionsregister)
Luft, Gewässer, Boden	A, N, F, BaP, BbF, BkF, IcP	VO (EG) 166/2006 (Schwellenwerte für Freisetzung)

PAK – Regelungen, Schrifttum (Auswahl)



EU priority PAKs

- **2002: Stellungnahme des wissenschaftlichen Ausschusses „Lebensmittel“ (SCF) zu PAKs; Formulierung von 15 zum Teil neuen Leitverbindungen (gesundheitliche Aspekte stehen im Vordergrund)**
- **2005: Empfehlung der Kommission 2005/108/EG, über die genauere Ermittlung der Mengen von PAKs in bestimmten Lebensmitteln (15 EU PAKs)**
- **Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln (enthält auch „offiziellen“ Hinweis auf die JECFA Empfehlung, Benzo(c)fluoren zusätzlich zu den 15 EU priority PAKs zu analysieren)**

EU priority PAKs (15 EU + 1 JECFA) **(kanzerogene und/oder genotoxische PAKs)**



Benz(a)anthracen (BaA)

Benzo(b)fluoranthen (BbF)

Benzo(k)fluoranthen (BkF)

Benzo(g,h,i)perylene (BgPe)

Benzo(a)pyren (BaP)

Chrysen (CHR)

Dibenz(ah)anthracen (DhA)

Indeno(1,2,3-cd)pyren (IcP)

Benzo(c)fluoren (BcL) (JECFA)

Benzo(j)fluoranthen (BjF)

Cyclopenta(c,d)pyren (CPP)

Dibenzo(a,e)pyren (DeP)

Dibenzo(a,h)pyren (DhP)

Dibenzo(a,i)pyren (DiP)

Dibenzo(a,l)pyren (DlP)

5-Methylchrysen (5MC)

EU PAK – EFSA (aktualisierte Auswertung 6/2008) kurze Zusammenfassung



- **BaP war nur bei 50% von rd. 10 000 Ergebnissen nachweisbar. In etwa 30% der Daten, die ein negatives Ergebnis hinsichtlich BaP lieferten, waren jedoch andere kanzerogene/genotoxische PAK nachweisbar. Chrysen zeigte dabei die höchsten Gehalte.**
- **Besondere Aufmerksamkeit galt den acht karzinogenen und genotoxischen PAK, die in den bei Karzinogenitätsstudien verwendeten Steinkohlenteergemischen gemessen wurden.**

EU PAK – EFSA (aktualisierte Auswertung 6/2008) kurze Zusammenfassung



- **PAK 8: Benzo(a)pyren, Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Chrysen, Dibenzo(ah)anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren**
- **Weiters wurden die Summen von PAK 4 (Benzo(a)pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen und Benzo(b)fluoranthen) sowie die Summe von PAK 2 (Benzo(a)pyren und Chrysen) berechnet und bewertet.**

EU PAK – EFSA (aktualisierte Auswertung 6/2008) kurze Zusammenfassung



- **Ein Ansatz mittels Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) ist aufgrund des Mangels an Daten aus den Toxizitätsstudien, ihrer verschiedenen Wirkmechanismen sowie der offensichtliche schlechten Vorhersagbarkeit der karzinogenen Potenz von PAK-Gemischen wissenschaftlich nicht haltbar.**
- **Das CONTAM-Panel kam zu dem Schluss, dass BaP kein geeigneter Indikator für das Vorkommen von PAKs in Lebensmitteln ist.**
- **Die geeignetesten Indikatoren sind PAK 4 sowie PAK 8, wobei PAK 8 gegenüber PAK 4 keinen wesentlichen zusätzlichen Nutzen erbringt.**

PAK – Aktives Biomonitoring

Exposition der standardisierten Graskulturen gem. VDI

- **Anzucht von Weidelgras im Glashaus**
- **Graskulturen werden für 28 Tage in der zu untersuchenden Fläche exponiert und dann getauscht**
- **Analyse der Grasproben**



PAK-Biomonitoring Analyse (AGES)



- **Verarbeitung der naturfeuchten Probe (zerkleinern, mischen, Einwaage in mit Petrolether gespülte Schraubverschlussgläser, ev. Einfrieren der Probe bei späterer Analyse)**
- **Homogenisation in methanolischer KOH mittels Ultraturrax**
- **Verseifung mit methanolischer KOH (4 h bei 80 °C)**
- **Extraktion mit Cyclohexan**
- **clean up mittels SPE**
- **HPLC mit FLD**

PAK 8 – Kenndaten (AGES)

PAK	LOD µg/kg FM	LOQ µg/kg FM	% MU	% Rec.
BaA	0,1	0,3	40	75
CHR	0,05	0,15	25	73
BbF	0,05	0,15	15	74
BkF	0,05	0,15	15	74
BaP	0,01	0,05	15	74
DhA	0,05	0,15	15	72
BgPe	0,02	0,05	20	69
IcP	0,03	0,1	20	70

Aktives Biomonitoring

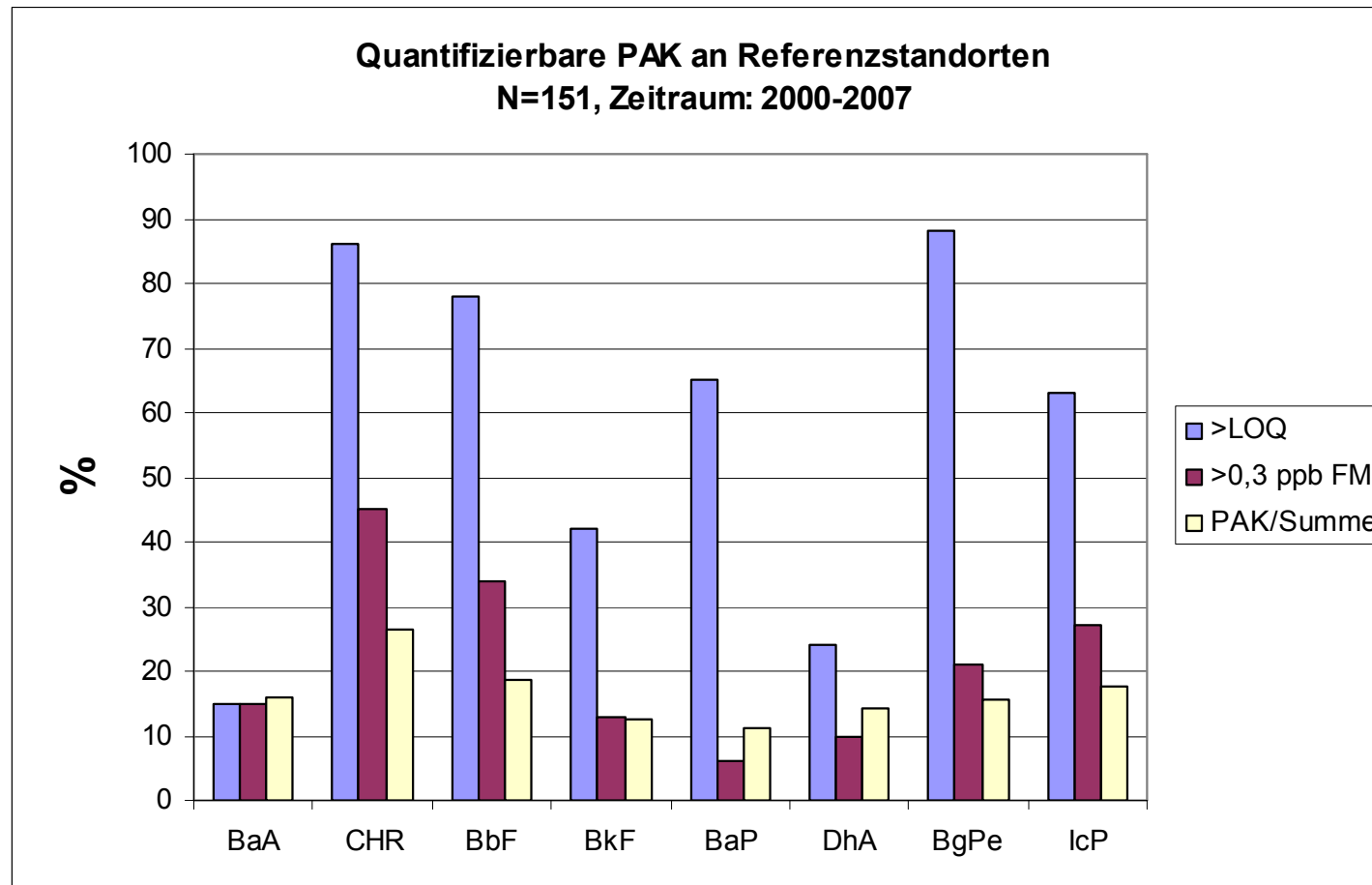
Auswertungen zu EFSA-PAK 8



Vorbemerkungen

- **PAK 8: Benzo(a)pyren (BaP), Benz(a)anthracen (BaA), Benzo(b)fluoranthen (BbF), Benzo(k)fluoranthen (BkF), Benzo(ghi)perylene (BgPe), Chrysen (CHR), Dibenzo(ah)anthracen (DhA) und Indeno(1,2,3-cd)pyren (IcP)**
- **PAK 8 decken die meisten Regelungen ab**
- **PAK 8-Biomonitoring ermöglicht wirkungsbezogen Aussagen zum Gefährdungspotential hinsichtlich Kanzerogenität / Genotoxizität (?)**

Aktives Biomonitoring PAK 8 an OÖ Referenzstandorten



Aktives Biomonitoring PAK 8 an Referenzstandorten

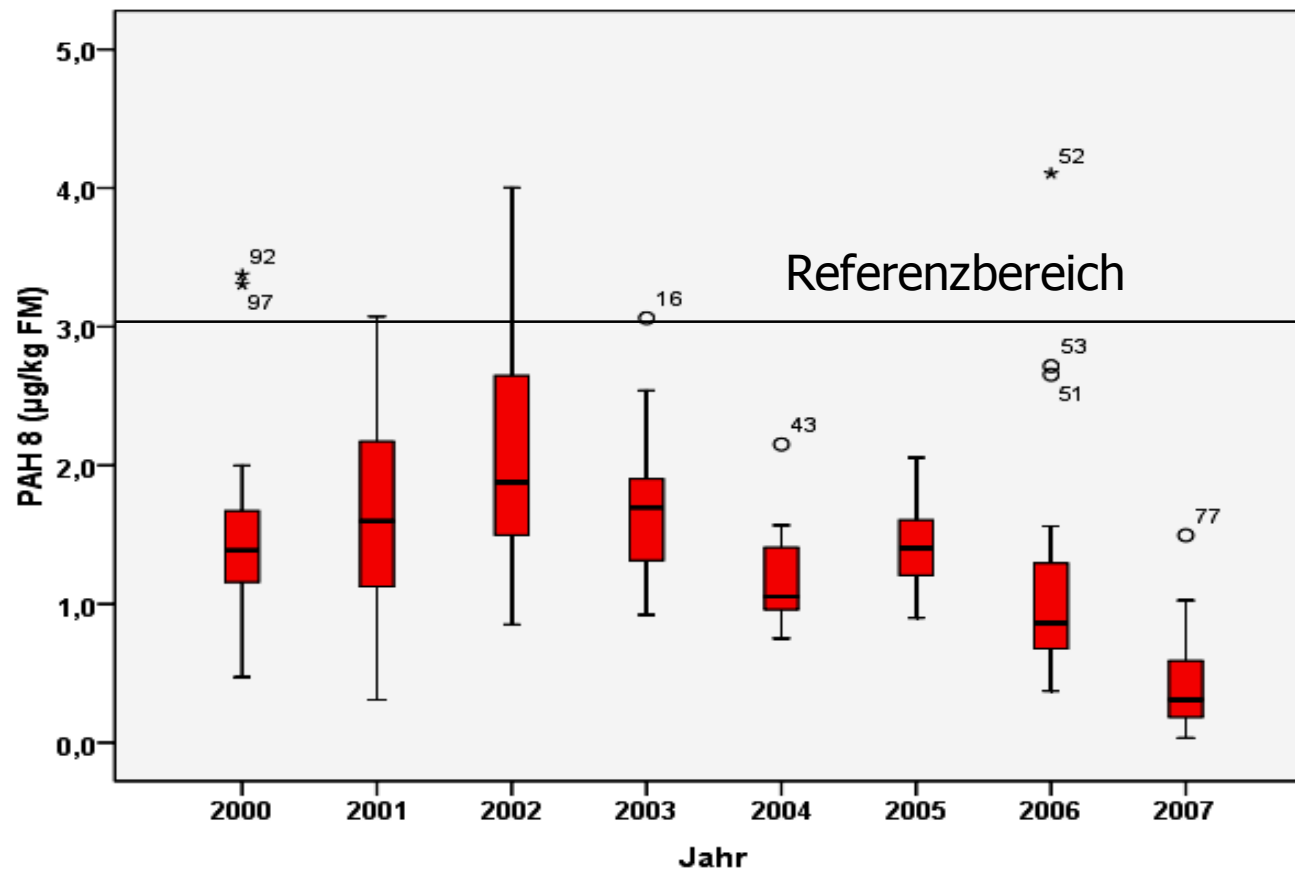


Richtwert (Vorschlag) für PAK 8

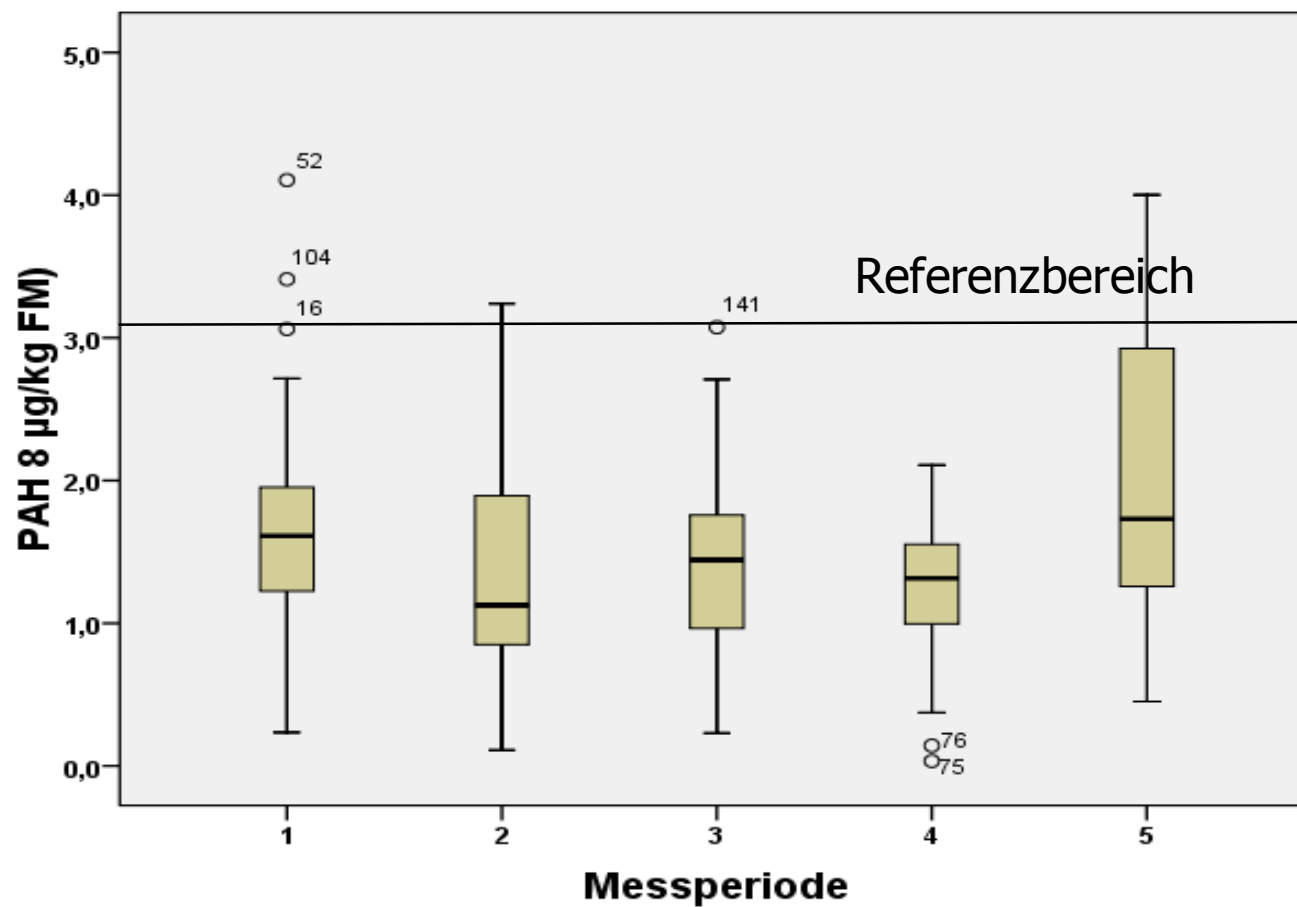
N=151, Zeitraum: 2000-2007, Standorte: 3-6

- **95% Pzt.: 3,1 µg/kg FM**
- **75% Pzt. + 1,5 IQR: 3,3 µg/kg FM**

PAK 8 – Aktives Biomonitoring Referenzstandorte

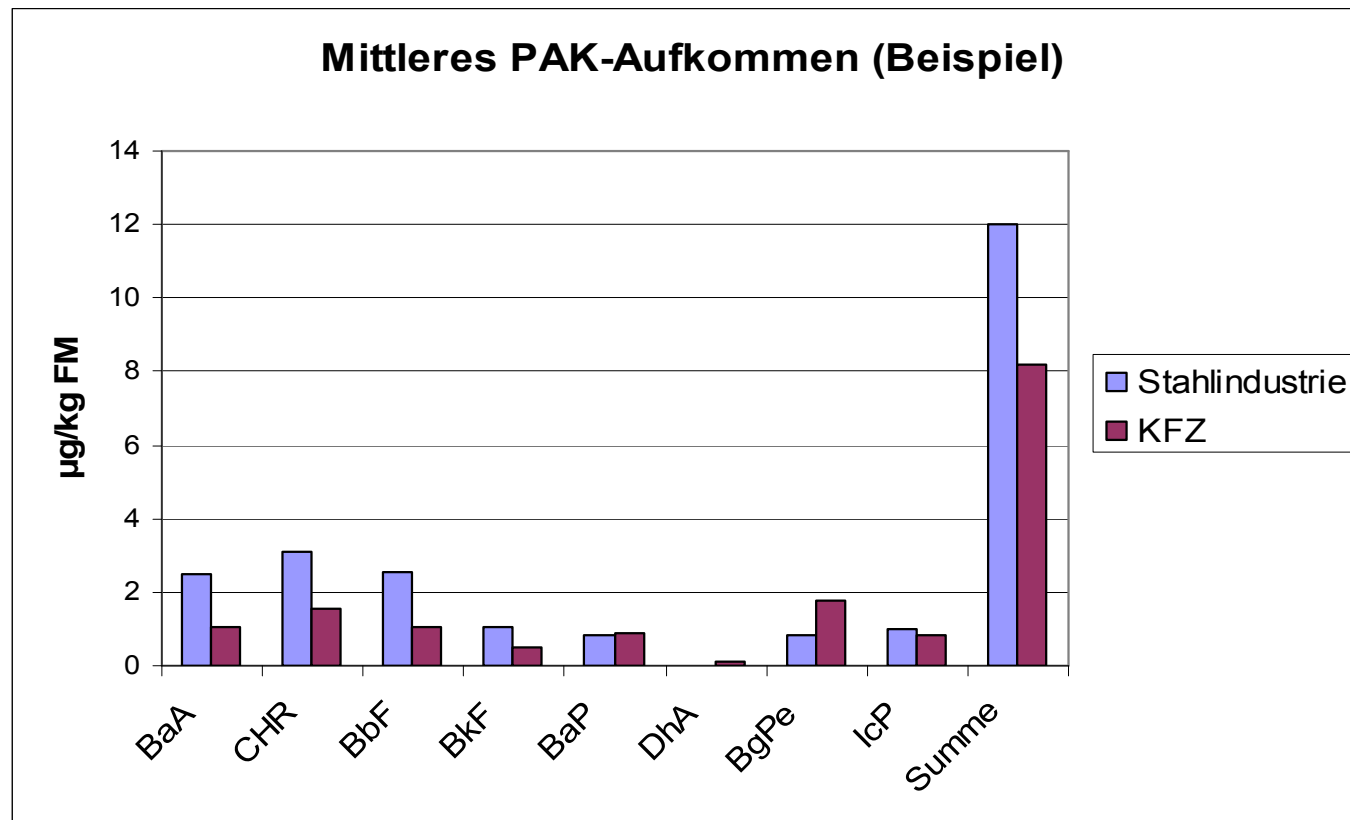


PAK 8 – Aktives Biomonitoring Referenzstandorte



Aktives Biomonitoring

PAK 8



PAK-Aktives Biomonitoring Zusammenfassung/Fragen



- **Weidelgras-Biomonitoring als PAK-Indikator gut bewährt - Luftqualitätskontrolle**
- **Eine wirkungsbezogene Bewertung wäre/ist möglich**
- **Welche PAK sollen erfasst werden? – Vorschlag PAK 8 (EFSA Bewertung von 2008)**
- **Richt-/Höchstwertregelung !?**

PAK – Monitoring mittels standardisierter Graskulturen



**Dank dem AGES-Biomonitoring- und
Analytikteam: Sageder, Leonhardsberger,
Huber, Klafböck, Rössler**

Danke für Ihre die Aufmerksamkeit