

TEXTE

15/2016

# Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen zur weiteren Fortschreibung des Anhangs 1 der BBodSchV



TEXTE 15/2016

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3712 74 228  
UBA-FB 002169

## **Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen zur weiteren Fortschreibung des Anhangs 1 der BBodSchV**

von

Dr. Dietmar Barkowski, Gerald Krüger, Monika Machtolf  
IFUA-Projekt GmbH, Bielefeld

Dr. Kerstin Derz  
IME Fraunhofer Institut, Schmallenberg

Dr. Frank Küchler  
UPC, Rehfelde

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
info@umweltbundesamt.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

IFUA-Projekt GmbH  
Milser Str. 37  
33729 Bielefeld

**Abschlussdatum:**

Juni 2015

**Redaktion:**

Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes  
Prof. Dr. Konstantin Terytze

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/untersuchungen-zur-resorptionsverfuegbarkeit-von>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Februar 2016

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3712 74 228 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.



## **Kurzbeschreibung**

Überschreiten die Gesamtgehalte an Schadstoffen die Prüfwerte der BBodSchV in Bezug auf den Wirkungspfad Boden-Mensch (Direktpfad), sind gemäß genannter Verordnung weitere Sachverhaltsermittlungen vorgesehen. Im Rahmen dieser weiteren Sachverhaltsermittlungen stellt die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von bodengebundenen Schadstoffen ein adäquates Verfahren dar. Dabei wird im Labor bestimmt, inwieweit oral aufgenommene Schadstoffe im Magen-Darmtrakt freigesetzt werden, um über die Schleimhäute in den Stoffwechsel aufgenommen werden zu können. Das Verfahren ist in der DIN 19738 (2004-07) geregelt.

Im Rahmen des Vorhabens wurde der Einfluss wesentlicher Verfahrensparameter auf die Resorptionsverfügbarkeit durch experimentelle Untersuchungen (Robustheitsuntersuchungen) überprüft und bewertet. Letztlich wird das Ziel verfolgt, die Vorgaben der Norm anzupassen, zu präzisieren und zu modifizieren, um verlässlichere Ergebnisse zu bekommen.

Im Anhang zu dem vorliegenden Bericht ist ein kommentierter Entwurf zur Überarbeitung der DIN 19738 beigefügt, in den die im Zuge der Projektbearbeitung gewonnenen Erkenntnisse eingearbeitet sind.

Weiterhin wird auf den geplanten Ringversuch zur Validierung des überarbeiteten Verfahrens eingegangen.

Aufgrund des besonderen Interesses der Bundesländer wurde auch der Frage nachgegangen, inwieweit das in Böden mit Hintergrundbelastung vorkommende Benzo(a)pyren resorptionsverfügbar ist.

Die Bearbeitung des Projektes inklusive der Auswahl zu betrachtender Verfahrensparameter und Schadstoffe erfolgte in enger Abstimmung mit dem zuständigen DIN Arbeitskreis Bioverfügbarkeit (NA 119-01-02-02-01).

## **Abstract**

If the overall levels of pollutants exceed the trigger values of the BBodSchV (Federal Soil Protection Ordinance) in regard to the pathway soil – human being (direct path), further investigations of facts are required. As part of these further investigations the determination of bioaccessibility of soil-bound pollutants represents an adequate procedure. How far pollutants, ingested by contaminated soil through oral intake, are released into the gastrointestinal tract and becoming absorbed into the metabolism through mucous membranes is determined at the laboratory. This procedure is regulated by DIN 19738 (2004-07).

Within the scope of the proposition, the impact of essential process parameters on the bioaccessibility by experimental studies (robustness evaluations) was tested and assessed. The final focus is to adjust the specifications to the rule, to define the specifications more precisely and to modify them to acquire more reliable results.

The appendix attached to this report contains a commented draft on the revision of DIN 19738 in which the knowledge that has been gained in the process of the project was worked into.

Furthermore, this report deals with the planned ring trial (round robin test) for the validation of the revised procedure.

Due to the particular interest of the federal states, the study pursued the question as to what extent benzopyrene present in soils within background values is connected with its bioaccessibility.

The handling of the project including the selection of the process parameters and pollutants that had to be considered, was developed in close cooperation with the DIN workgroup "bioavailabilty" (NA 119-01-02-02-01) responsible for the project.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	8
Tabellenverzeichnis.....	9
Abkürzungsverzeichnis.....	10
Zusammenfassung .....	11
Summary .....	14
1 Anlass.....	17
2 Fachlicher Hintergrund .....	19
3 Fragestellungen hinsichtlich des Verfahrens zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit .....	22
3.1 Aktualisierungsbedarf der DIN 19738 .....	22
3.1.1 Probennahme, Konservierung, Lagerung .....	22
3.1.2 Reagenzien und Prüfeinrichtungen .....	22
3.1.3 Prüfsystem.....	23
3.1.4 Probenvorbereitung.....	23
3.1.5 Mobilisierung.....	24
3.1.6 Abtrennung.....	24
3.1.7 Quantitative Bestimmung.....	24
3.2 Fazit und prioritär zu untersuchende Schadstoffe .....	25
3.3 Fragestellung der Länder.....	26
4 Methodik.....	27
4.1 Durchführung von Robustheitsuntersuchungen .....	27
4.2 Vorgaben zur Durchführung eines Ringversuchs .....	27
5 Probennahme .....	29
5.1 Probenmaterial für den Ringversuch .....	29
5.1.1 Probentrocknung und -lagerung .....	29
5.1.2 Probenfraktionierung.....	29
5.1.3 Probenkonfektionierung .....	29
5.2 Länderproben.....	29
6 Analytik.....	34
7 Auswertung der Analytik.....	35
7.1 Robustheitsuntersuchungen .....	35
7.1.1 Organische Schadstoffe (am Beispiel Benzo(a)pyren).....	35
7.1.2 Anorganische Schadstoffe (am Beispiel Arsen, Blei und Cadmium).....	40

7.2	Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben.....	44
8	Fazit und Ausblick .....	47
8.1	Fazit der Robustheitsuntersuchungen und verbleibender Klärungsbedarf .....	47
8.2	Vorschlag für eine Aktualisierung der DIN 19738 .....	48
8.3	Hinweise im Zusammenhang mit Aktualisierung des Prüfwertes für Benzo(a)pyren.....	49
9	Quellenverzeichnis.....	51

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Prozesse im Vorfeld der Resorption am Beispiel Cadmium verunreinigter Bodenpartikel.....	20
Abbildung 2:	Resorptionsverfügbarer Anteil an Benzo(a)pyren (Variantenvergleich) ...	36
Abbildung 3:	Wiederfindung von Benzo(a)pyren (Variantenvergleich) .....	37
Abbildung 4:	Resorptionsverfügbarer Anteil an Arsen und Blei (Variantenvergleich) ...	41
Abbildung 5:	Einfluss der Filtration auf die Konzentration von Arsen, Cadmium und Blei im Mobilisat .....	44

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersichtstabelle Länderproben (Angaben UPC).....	31
Tabelle 2:	Übersichtstabelle Standorte Länderproben (Quelle UPC).....	31
Tabelle 3:	Ersatz des Milchpulvers durch Kälbermilchpulver und Kondensmilch.....	38
Tabelle 4:	Verringerung der Zugabemengen an Milchpulver bzw. Kondensmilch bei gleichzeitiger Variation der Enzymkonzentrationen von Pepsin, Trypsin und Pankreatin .....	39
Tabelle 5:	Resorptionsverfügbare Anteile nach Standard (ohne/mit Vollmilchpulver).....	40
Tabelle 6:	Resorptionsverfügbare Anteile an Blei mit Verkürzung Darmphase von 3 Stunden (Erstmessung, Wiederholungsmessung, Messung der 50 Tage gelagerten Probe).....	43
Tabelle 7:	Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben (Analytik gemäß DIN 19738 2007-04; mit Vollmilch).....	45
Tabelle 8:	Zusammenfassende Statistik zur Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben (Analytik gemäß DIN 19738 2007-04; mit Vollmilch) .....	46
Tabelle 9:	Quantile zur Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben (Analytik gemäß DIN 19738 2007-04; mit Vollmilch) .....	46
Tabelle 10:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (RV) von Benzo(a)pyren (Länderproben vs. Datensammlung Duisburg) .....	49

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abs</b>	Absatz
<b>ALA</b>	Ausschuss Altlasten des LABO
<b>As</b>	Arsen
<b>BaP</b>	Benzo(a)pyren
<b>BBodSchG</b>	Bundes-Bodenschutzgesetz
<b>BBodSchV</b>	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
<b>BG</b>	Bestimmungsgrenze
<b>Cd</b>	Cadmium
<b>dI-PCB</b>	dioxinähnliche PCB (s.u.)
<b>GPC</b>	Gel-Permeations-Chromatographie
<b>HPLC</b>	High Performance Liquid Chromatography
<b>HW</b>	Hochwert (Y-Koordinate)
<b>ICP</b>	Inductively Coupled Plasma (Induktiv Gekoppeltes Plasma)
<b>LABO</b>	Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz
<b>n</b>	Anzahl
<b>OES</b>	Optical Emission Spectrometry (Optische Emissionsspektrometrie)
<b>PAK</b>	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
<b>Pb</b>	Blei
<b>PCB</b>	Polychlorierte Biphenyle
<b>PCDD/F</b>	Polychlorierte Dibenzodioxine und Polychlorierte Dibenzofurane (Dioxine)
<b>pH</b>	pH Wert
<b>PN</b>	Probennahme
<b>RV</b>	Resorptionsverfügbarkeit, resorptionsverfügbar
<b>RW</b>	Rechtswert (X-Koordinate)
<b>SPE</b>	Solid Phase Extraction
<b>STV</b>	sprengstofftypische Verbindungen
<b>TM</b>	Trockenmasse
<b>TNT</b>	2,4,6-Trinitrotoluol
<b>WDF</b>	Wiederfindung in [%]

## Zusammenfassung

Überschreiten die Gesamtgehalte an organischen und anorganischen Schadstoffen die Prüfwerte der BBodSchV in Bezug auf den Wirkungspfad Boden-Mensch (Direktpfad), sind gemäß genannter Verordnung weitere Sachverhaltsermittlungen zur Verfügbarkeit dieser Schadstoffe vorgesehen. Im Rahmen dieser weiteren Sachverhaltsermittlungen stellt die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von bodengebundenen Schadstoffen ein zielführendes Verfahren dar. Dabei wird im Labor bestimmt, inwieweit oral aufgenommene Schadstoffe im Magen-Darmtrakt freigesetzt werden, um über die Schleimhäute in den Stoffwechsel aufgenommen werden zu können. Geregelt ist das Verfahren in der DIN 19738 (2004-07): **Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial**. Damit sollen die Verhältnisse im Verdauungstrakt unter Laborbedingungen mit Hilfe synthetischer Verdauungssäfte physiologienah simuliert werden. Grundlage ist die Erkenntnis, dass von dem an den Bodenpartikeln anhaftenden oder in die Bodenmatrix eingebundenen Schadstoffinventar im Verdauungstrakt nur ein gewisser Anteil durch Lösungs- oder Desorptionsprozesse freigesetzt wird und so für eine anschließende Resorption überhaupt zur Verfügung steht.

Im Rahmen des Vorhabens wurde der Einfluss wesentlicher Verfahrensparameter auf die Resorptionsverfügbarkeit durch experimentelle Untersuchungen (Robustheitsuntersuchungen) überprüft und bewertet. Letztlich wurde das Ziel verfolgt, die Vorgaben der Norm anzupassen, zu präzisieren und zu modifizieren, um verlässlichere Ergebnisse zu bekommen.

Die experimentellen Untersuchungen wurden vom Fraunhofer IME durchgeführt. Dabei standen folgende Fragestellungen im Fokus, die im Vorfeld mit den Beteiligten abgestimmt wurden:

- ▶ Notwendigkeit des Einsatzes von Vollmilchpulver bzw. Möglichkeiten dessen Ersatzes bzw. Verringerung der zugegebenen Menge,
- ▶ Standardisierungen im Einsatz proteolytischer Enzyme,
- ▶ Dauer der Simulation der Darmphase als wesentlicher Punkt der Arbeitsorganisation und
- ▶ Notwendigkeit der Filtration der Mobilisate und Art der Filter.

Die Untersuchungen erfolgten dabei exemplarisch für Arsen, Blei und Cadmium als Vertreter der anorganischen Schadstoffe sowie für Benzo(a)pyren als Vertreter der organischen Schadstoffe.

In Bezug auf Benzo(a)pyren lassen sich aus den durchgeführten Untersuchungen die folgenden Schlüsse ziehen:

- ▶ Proben mit Vollmilchpulverzugabe sind robust gegenüber einer Verkürzung der Darmstufe sowie der Zugabeform der Enzyme.
- ▶ Unverdautes Milchpulver infolge einer zu geringen Zugabe an Enzymen führt zu Minderbefunden des resorptionsverfügbaren Anteils (evtl. durch inhomogenes Mobilisat oder Coaten des Bodens); demnach ist die ausreichende Zufuhr an Enzymen wichtig für den Abbau des Milchpulvers.
- ▶ Kondensmilch ist in Handhabung und Ergebnis ähnlich, jedoch gibt es Unterschiede in der Konsistenz des Sediments (längere Zentrifugation nötig); bei Zugabe von Nahrungssurrogaten ist (bei lipophilen Substanzen wie PAK) der Fettgehalt ein entscheidender Faktor.
- ▶ Durch die Menge an eingesetzter Milch wird der resorptionsverfügbare Anteil von Benzo(a)pyren stark beeinflusst (verringerte Zugabemengen führen zu verminderten resorptionsverfügbaren Anteilen bzw. Gehalten).

- ▶ Bei der Verwendung von reduzierten Milchpulver- bzw. Kondensmilchkonzentrationen erweist sich das Testsystem als robust gegenüber Variationen der Enzymkonzentration bei gleichzeitigen merklichen Minderbefunden gegenüber dem Standard.

Die durchgeführten experimentellen Arbeiten im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen in Bezug auf Arsen, Blei und Cadmium lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ▶ Ein Zusatz von Vollmilchpulver erhöht wie im Fall Benzo(a)pyren die Resorptionsverfügbarkeit der Metalle.
- ▶ Ein Ersatz des Vollmilchpulvers durch Kondensmilch ergab je nach betrachtetem Parameter leicht erhöhte (Arsen) bzw. verringerte mobilisierbare Anteile (Blei und Cadmium).
- ▶ Eine reduzierte Vollmilchpulverzugabe verringert bei allen untersuchten Metallen den mobilisierbaren Anteil und dies z.T. beträchtlich.
- ▶ Eine Verkürzung der Darmstufe von 6 h auf 3 h erhöht die Resorptionsverfügbarkeit der untersuchten Metalle bei Vollmilchpulverzugabe im untersuchten Boden z.T. deutlich; allerdings besteht hier weiterer Untersuchungsbedarf.
- ▶ Wiederholungsmessungen weisen auf einen kritischen Arbeitsschritt bei der praktischen Durchführung im Zusammenhang mit der Einstellung des pH-Wertes hin; dieser kritische Punkt sollte im Rahmen weiterer Untersuchungen identifiziert und anschließend genau beschrieben werden, um eine Fehleinschätzung des resorptionsverfügbaren Anteils zu vermeiden.
- ▶ Eine Filtration des Mobilisats beeinflusst die Ergebnisse für die Resorptionsverfügbarkeit nicht wesentlich.

Im Rahmen des Vorhabens wurden darüber hinaus zehn von den Bundesländern vorgeschlagene Flächen mit Benzo(a)pyren Gehalten auf dem Niveau der regionalen Hintergrundbelastung beprobt sowie eine Fläche im Bereich einer Asche-Phenolhalde. Die Gesamtgehalte an Benzo(a)pyren lagen zwischen  $< 0,03$  und  $2,62$  mg/kg. Die resorptionsverfügbaren Gehalte lagen bei einem Mittelwert von  $0,17$  mg/kg zwischen  $0,12$  mg/kg und  $0,28$  mg/kg, die dazugehörigen resorptionsverfügbaren Anteile nahmen Werte zwischen  $10,6$  % und  $30,6$  % (Mittelwert  $20,8$  %) an. Das 90. bzw. 95-Perzentil des resorptionsverfügbaren Anteils entsprach dabei dem Maximum. Es zeigte sich, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit lediglich  $1/3$  des Gesamtgehalts an Benzo(a)pyren resorptionsverfügbar ist. Auf Basis der vorhandenen Daten heißt dies im Umkehrschluss, dass in Böden mit Gesamtgehalten an Benzo(a)pyren zwischen  $1$  mg/kg und  $2$  mg/kg in der Regel ein resorptionsverfügbarer Gehalt unterhalb von  $1$  mg/kg zu erwarten ist.

Ziel des Projektes ist letztlich eine sachgerechte Aktualisierung der bestehenden DIN 19738 (2004-07). Der aktuelle Entwurf hierzu (Stand 29.09.2014) ist dem Bericht als Anlage 1 beigelegt. Die darin vorgenommenen Änderungen bzw. Ergänzungen erfolgten dabei auf Grundlage vorangegangener Forschungsvorhaben (insbesondere "Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Daten zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden und Bodenmaterialien / FKZ 360 13 018), der Erkenntnisse des DIN-Arbeitskreises "Bioverfügbarkeit" hinsichtlich der DIN 19738 (NA 119-01-02-02-01) sowie der Arbeiten, die im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen durchgeführt wurden. Als zentrale Punkte der Überarbeitung wären zu nennen:

- ▶ Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit an der Bodenfraktion  $\leq 2$  mm (Angleichung an die Vorgaben der BBodSchV),
- ▶ Verzicht auf die bisher fakultative Speichelstufe,
- ▶ obligater Zusatz von Vollmilchpulver,

- ▶ Präzisierung der Vorgaben zur Erstellung der synthetischen Verdauungssäfte,
- ▶ obligatorische Bestimmung der nicht resorptionsverfügbaren Gehalte im Sediment und
- ▶ Präzisierung der Vorgaben im Rahmen der Qualitätssicherung.

## Summary

If the overall levels of organic and anorganic pollutants exceed the trigger values of the BBodSchV (Federal Soil Protection Ordinance) in regard to the pathway soil – human being (direct path), further investigations of facts for the bioaccessibility of these pollutants in accordance with the BBodSchV are required. As part of these further investigations the determination of bioaccessibility of soil-bound pollutants represents a purposeful procedure. How far pollutants, ingested by contaminated soil through oral intake, are released into the gastrointestinal tract and becoming absorbed into the metabolism through mucous membranes is determined at the laboratory. This procedure is regulated by DIN 19738 (2004-07): **Soil quality - bioaccessibility of organic and anorganic pollutants from contaminated soil**. The intention is to use synthetic digestive juices (gastric and intestinal juices) and simulate the conditions within the gastrointestinal tract with a physiologically-based testing system under laboratory conditions. The driving idea is that only a certain part of the pollutants adhering to soil particles or bound in the soil matrix can be set free by solution or desorption processes and therefore only that part will be available for a subsequent absorption.

Within the scope of the proposition, the impact of essential process parameters on the bioaccessibility by experimental studies (robustness evaluations) was tested and assessed. The final focus is to adjust the specifications to the rule, to define the specifications more precisely and to modify them to acquire more reliable results.

The experimental studies were conducted by the Fraunhofer IME. Here, the following questions, which were coordinated with the participants in advance, were focused on:

- ▶ Necessity of the application of milk powder or the possibility of a substitute for milk powder or the reduction of the applied quantity of milk powder,
- ▶ Standardisations in the use of proteolytic enzymes,
- ▶ Duration of the simulation of the intestinal stage as an important point for the organization as well as the
- ▶ Necessity of the percolation of the mobilized particles and type of filter.

As an example of this study, arsenic, lead and cadmium represent the anorganic pollutants, while benzopyrene represents the organic pollutants.

In terms of benzopyrene, the following conclusions can be drawn from the conducted examinations:

- ▶ Samples with the addition of milk powder are robust with respect to the shortening of the intestine stage as well as to the way enzymes are added.
- ▶ Undigested milk powder, as a result of the insufficient addition of enzymes, lead to too low results of the part of the absorption / bioaccessibility (poss. due to inhomogeneous particles or coating of the soil). According to this, the sufficient supply of enzymes is important for the depletion of milk powder.
- ▶ Concentrated milk is similar in handling and result, however there are differences in the texture of the sediments (a longer centrifugation is required). With the addition of nutritional replacements the fat rate is a critical factor (e.g. with lipophilic substances like PAK).
- ▶ By the amount of milk deployed, the part of benzopyrene for absorption / bioaccessibility is heavily affected (reduced dosages lead to decreased parts for absorption / bioaccessibility or concentrations, respectively).

- ▶ When using reduced milk powder or concentrated milk, respectively, the testing system proves to be robust with respect to the variations of the enzyme concentration while simultaneously showing noticeable misquantifications towards the standard.

The experimental work carried out within the scope of the robustness evaluations in regard to arsenic, lead and cadmium may be summarised as follows:

- ▶ The addition of milk powder increases, as in the case of benzopyrene, the absorption / bioaccessibility of these metals.
- ▶ A replacement of the whole milk powder by concentrated milk resulted in slightly increased (arsenic) and decreased mobilizable parts (lead and cadmium), respectively, depending on the observed parameter.
- ▶ A reduced additive of whole milk powder decreases the mobilizable part in all examined metals and this to some extent substantially.
- ▶ A shortening of the intestinal stage from 6 hours to 3 hours raises the absorption / bioaccessibility of the examined metals noticeably by simultaneous addition of whole milk powder. Nevertheless, there is also a need for further investigations.
- ▶ Repeated measurements show a crucial work step in regard to the practical implementation in connection with the setup of the pH-value. Within the scope of further investigations, this critical point should be identified and later be described precisely to avoid a misjudgement of the resorptive / bioaccessibility part.
- ▶ A percolation of the particles does not affect the results of the absorption / bioaccessibility substantially.

Additionally to the initial scope of the proposition ten areas, proposed by the federal states, as well as one area next to an ash and phenol dump were sampled showing contents of benzopyrene on the level of the ubiquitous background presence. The overall levels of benzopyrene were to be found between < 0.03 and 2.62 mg/kg. The resorptive / bioaccessibility concentrations were to be found between 0.12 mg/kg and 0.28 mg/kg with an average value of 0.17 mg/kg. The associated absorption / bioaccessibility parts showed values between 10.6 % and 30.6 % (average value: 20.8 %). The 90th or 95th percentile, respectively, of the absorption / bioaccessibility part was equivalent to the maximum. As a result of this examination, most likely only 1/3 of the overall level of benzopyrene is resorptive / bioaccessibility. On the basis of existing data this means by implication that within soils with an overall level of benzopyrene between 1 mg/kg und 2 mg/kg, generally a resorptive / bioaccessibility concentration of 1 mg/kg is to be expected.

Eventually, the objective of this project is an appropriate update of the existing DIN 19738 (2004-07). The current draft on this update (Effective 29.09.2014) is attached in appendix 1 to this report. The changes and amendments, respectively that have been made are checked on the basis of the previous research projects (especially on "Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Daten zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden und Bodenmaterialien / FKZ 360 13 018"), the knowledge of the workgroup "bioavailability" of the DIN-standards committee regarding DIN 19738 (NA 119-01-02-02-01) as well as the tests, which were realized within the scope of the robustness evaluations. Key points of the revision here are:

- ▶ Determination of the absorption / bioaccessibility of the residuum  $\leq 2$  mm (adjustment to the defaults of the BBodSchV),
- ▶ Abandonment of the heretofore facultative saliva stage,
- ▶ Obligate additive of whole milk powder,

- ▶ Specification of the directives on the preparation of synthetic digestive juices,
- ▶ Mandatory determination of the non-resorptive / bioaccessability concentrations in the sediment and
- ▶ Specification of the directives in the scope of quality control.

## 1 Anlass

Mit Schreiben vom 10.07.2012 beauftragte das Umweltbundesamt (UBA), Dessau, die IFUA-Projekt-GmbH, Bielefeld, mit der Bearbeitung des Vorhabens "Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen zur weiteren Fortschreibung des Anhangs 1 der BBodSchV" (FKZ 37 12 74 228).

Als Kooperationspartner wurden

- ▶ das Fraunhofer IME (Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie) – Bereich Angewandte Ökologie, Schmallenberg, sowie
- ▶ die Umwelt Projekt Consult GmbH (UPC), Rehfelde,

eingebunden.

Das Gesamtvorhaben gliederte sich in fünf aufeinander aufbauende Arbeitspakete. Diese beinhalteten Folgendes:

- ▶ Bewertung der Unzulänglichkeiten des Untersuchungsverfahrens und Vorschlag für prioritäre Schadstoffe
- ▶ Probennahme und Vorbereitung kontaminierter Böden sowie Überprüfung der Robustheit des Verfahrens
- ▶ Vorbereitung der Ringuntersuchung zur Resorptionsverfügbarkeit
- ▶ Untersuchung ausgewählter Länderproben zur Resorptionsverfügbarkeit von Benzo(a)pyren (BaP)
- ▶ Vorschlag zur Aktualisierung der Norm DIN 19738

Zunächst wurden aufbauend auf Auswertungen verschiedener Forschungsvorhaben und Befragungen akkreditierter Laboratorien sowie umfangreichen eigenen Erfahrungen die erkannten Unzulänglichkeiten des Untersuchungsverfahrens nach DIN 19738 zusammengestellt. Diese wurden im DIN-Arbeitskreis "Bioverfügbarkeit" hinsichtlich der DIN 19738 (NA 119-01-02-02-01) am 24.10.2012 präsentiert, umfangreich diskutiert und einvernehmlich abgestimmt.

Aus den Ergebnissen der fachlichen Abstimmung mit dem DIN-Arbeitskreis "Bioverfügbarkeit" (NA 119-01-02-02-01) (s.o.) wurden die Grundlagen der vorgesehenen experimentellen Untersuchungen abgeleitet. Aufgrund des besonderen Interesses der Länder an der Resorptionsverfügbarkeit üblicher siedlungsbedingter Hintergrundbelastungen von Benzo(a)pyren (bzw. der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe) im Zusammenhang mit der Novellierung der BBodSchV wurde eine entsprechende Fragestellung abgeleitet und in das Vorhaben integriert.

Der vorliegende Bericht beinhaltet zunächst die Erläuterungen zum fachlichen Hintergrund der Resorptionsverfügbarkeit (Kapitel 2) und zu den sich ergebenden offenen Fragen (Kapitel 3). Diese ergaben sich aus Auswertungen verschiedener Forschungsvorhaben und Befragungen akkreditierter Laboratorien sowie umfangreichen eigenen Erfahrungen in Hinblick auf die erkannten Unzulänglichkeiten des Untersuchungsverfahrens nach DIN 19738. Es folgen die methodischen Vorgaben zur Durchführung der Untersuchungen (Robustheitsuntersuchung bzw. Ringversuch; Kapitel 4), deren Ergebnisse und Auswertung (Kapitel 7) sowie - als Fazit - deren Konsequenzen für die Fortschreibung der DIN 19738 (derzeit gültig in der Fassung DIN 19738: 2004-07) bzw. die Prüfwertableitung für Benzo(a)pyren (Kapitel 8). Die Dokumentation der im Zusammenhang mit dem Projekt erfolgten Probennahme von Bodenmaterial bzw. Analytik von Bodenproben vervollständigen als Kapitel 5 bzw. Kapitel 6 diesen Abschlussbericht.

Die Bearbeitung des Projektes wurde vom DIN-Arbeitskreis "Bioverfügbarkeit" hinsichtlich der DIN 19738 (NA 119-01-02-02-01) begleitet. Die Ergebnisse bzw. Zwischenergebnisse der Bearbeitung wurden dort im Rahmen mehrerer Termine<sup>1</sup> vorgestellt und das weitere Vorgehen abgestimmt.

---

<sup>1</sup> Termine am 24.10.2012 (4. Sitzung), 06.09.2013 (5. Sitzung), 16.05.2014 (6. Sitzung), 27.02.2015 (7. Sitzung)

## 2 Fachlicher Hintergrund

Gesetzliche Grundlage für die Untersuchung und Bewertung von Verdachtsflächen und schädlichen Bodenveränderungen sind das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) vom 17. März 1998 sowie die auf den Ermächtigungen dieses Gesetzes basierende Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 16. Juni 1999.

Gemäß Ermächtigung zum Erlass von Vorschriften über die Untersuchung und Bewertung der zuvor genannten Flächen in § 8 Abs. 1 BBodSchG hat die Bundesregierung Beurteilungsmaßstäbe festgelegt. Dies sind insbesondere

**Prüfwerte** = *"Werte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt" (§ 8 Abs. 1 Nr. 1 BBodSchG)*

und

**Maßnahmenwerte** = *"Werte für Einwirkungen oder Belastungen, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der jeweiligen Bodennutzung in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen erforderlich sind" (§ 8 Abs. 1 Nr. 2 BBodSchG)*

Überschreitungen von Prüfwerten erfordern somit grundsätzlich eine einzelfallbezogene Prüfung. Diese, so ist in § 9 Abs. 1 des BBodSchG ausgeführt, soll *"insbesondere Art und Konzentration der Schadstoffe, die Möglichkeit ihrer Ausbreitung in die Umwelt und ihrer Aufnahme durch Menschen, Tiere und Pflanzen sowie die Nutzung des Grundstücks nach § 4 Abs. 4 ... berücksichtigen"*.

Die BBodSchV sieht für diese einzelfallbezogene Prüfung in der Regel Detailuntersuchungen vor (§ 3 Abs. 4), von denen nur dann abgesehen werden kann, *"wenn die von den schädlichen Bodenveränderungen oder Altlasten ausgehenden Gefahren, erheblichen Nachteile oder erheblichen Belästigungen nach Feststellung der zuständigen Behörde mit einfachen Mitteln abgewehrt oder sonst beseitigt werden können"* (§ 3 Abs. 5). Auf der Grundlage der Ergebnisse der Detailuntersuchung erfolgt schließlich die abschließende Gefahrenbeurteilung des betrachteten Standortes.

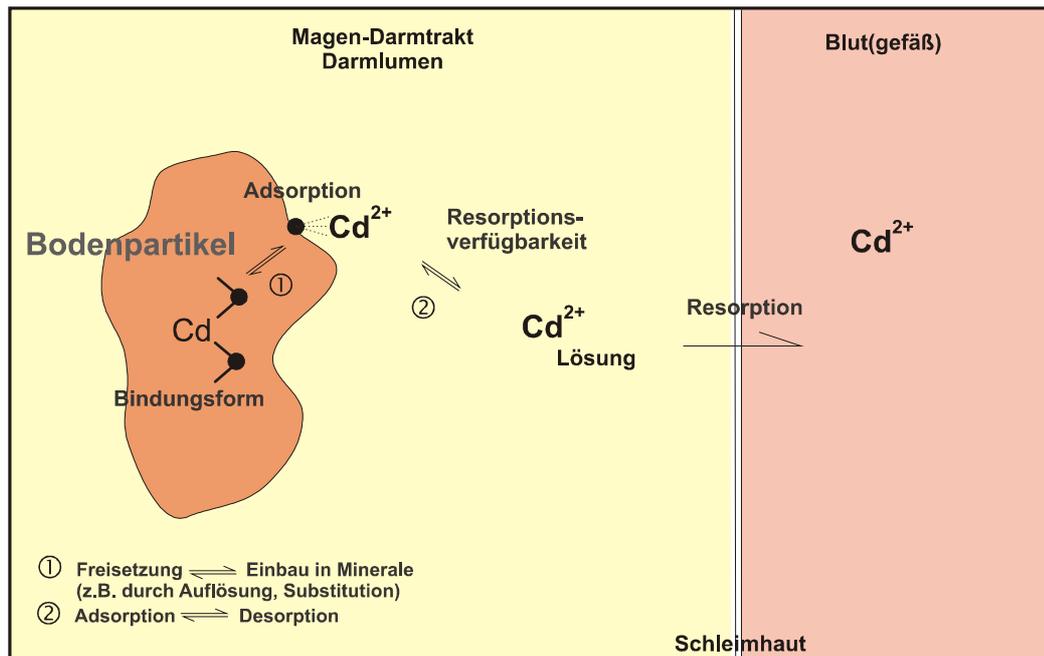
Zur Beantwortung der Frage nach den mobilen oder mobilisierbaren Schadstoffanteilen aus verschlucktem Boden (orale Aufnahme) ist in Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Mensch ein Verfahren zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit entwickelt und normiert worden:

### **DIN 19738 (2004-07): Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial.**

Dieses Verfahren ist für diejenigen Parameter von Bedeutung, bei denen die orale Aufnahme entscheidend für die Festlegung des Prüfwertes ist. Bei der standardgemäßen Ableitung der Prüfwerte, die zur Bewertung der Untersuchungsbefunde im Rahmen der Orientierungsuntersuchung herangezogen werden, wurde grundsätzlich angenommen, dass die mit dem Boden aufgenommenen Schadstoffe zu 100 % im Magen-Darm-Trakt verfügbar sind (Resorptionsverfügbarkeit 100 %).

Diese Annahme zu konkretisieren, ist Ziel der Anwendung der DIN 19738 in der Detailuntersuchung. Mit dem Verfahren sollen die Verhältnisse im (Mund)-Magen-Darmtrakt unter Laborbedingungen mit Hilfe synthetischer Verdauungssäfte (Speichel<sup>2</sup>, Magensaft und Darmsaft) physiologienah simuliert werden. Grundlage ist die Erkenntnis, dass von dem an den Bodenpartikeln anhaftenden oder in die Bodenmatrix eingebundenen Schadstoffinventar im Verdauungstrakt nur ein gewisser Anteil durch Lösungs- oder Desorptionsprozesse freigesetzt wird und so für eine anschließende Resorption überhaupt zur Verfügung steht. Dies illustriert folgende Abbildung 1.

Abbildung 1: Prozesse im Vorfeld der Resorption am Beispiel Cadmium verunreinigter Bodenpartikel



(© IFUA)

Vom resorptionsverfügbaren Anteil eines Schadstoffes kann nur ein gewisser Teil resorbiert werden, also die Darmwand passieren, und somit in Organe, Gewebe, Blut oder andere Körperflüssigkeiten gelangen, um dort – nun bioverfügbar genannt – seine schädliche Wirkung zu entfalten. Bei der Ableitung der stoffspezifischen Prüfwerte wurde im Rahmen der toxikologischen Bewertung der Prozess der Resorption berücksichtigt.

Bei Anwendung der DIN 19738 wird zusammengefasst in der Regel methodisch so verfahren, dass im ersten Schritt 2 g Feinboden (im Allgemeinen in der Fraktion  $< 1 \text{ mm}$ ) mit 100 ml synthetischem Magensaft sowie Vollmilchpulver als Lebensmittelzusatz<sup>3</sup> versetzt und für zwei Stunden bei einer Temperatur von  $37^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 2 extrahiert werden.

<sup>2</sup> Aufgrund des geringen Einflusses des Speichels auf die Mobilisierung der Parameter beschränkt sich das Verfahren in der Praxis häufig auf die Simulation der Magen- und Darmassage. Hierzu die DIN 19738 2004-07: "Der Speichel hat im Vergleich zum Magen- und Darmsaft nur einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Höhe der Mobilisierung. Deshalb ist es in der Regel ausreichend, die Überprüfung der Schadstoffmobilisierung mit synthetischem Magen- und Darmsaft vorzunehmen."

<sup>3</sup> Hierzu die DIN 19738 2004-07: "Zur Berücksichtigung des Einflusses von Lebensmitteln auf die Mobilisierung von Schadstoffen wird dem Prüfsystem Vollmilchpulver zugesetzt."

Im nächsten Schritt werden 100 ml synthetischer Darmsaft zugefügt. Die Extraktion dauert bei einer Temperatur von 37°C und einem pH-Wert von 7,5 sechs Stunden. Es folgen die Abtrennung von Extrakt (auch Mobilisat genannt) und festem Rückstand (auch Sediment genannt) durch Zentrifugation sowie die Bestimmung der jeweiligen Schadstoffgehalte im Extrakt und - mit Blick auf die Bilanzierung und Qualitätssicherung - im Sediment. Wenn auch die Mundpassage simuliert werden soll, ist der Mobilisierung durch den Magen- und den Darmtrakt eine entsprechende Stufe vorzuschalten (Extraktion in 30 ml synthetisch hergestelltem Speichel).

Im Zuge der Diskussionen zur Novellierung der BBodSchV liegt ein Prüfwertvorschlag bezüglich Benzo(a)pyren für Kinderspielflächen, Wohngebiete sowie Park- und Freizeitanlagen von einheitlich 1 mg/kg vor. Dieser Wert liegt in der Größenordnung siedlungsbedingter Hintergrundkonzentrationen urbaner Räume, wie z. B. Auswertungen aus Nordrhein-Westfalen gezeigt haben (LUA NRW 2006). Ursächlich sind hierbei insbesondere Hausbrand, Straßenverkehr und andere siedlungsbedingte Emissionsquellen zu nennen.

Vor diesem Hintergrund hat sich der "Gesprächskreis Schadstoffbewertung" des ständigen "Ausschusses Altlasten" (ALA) der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) mit der Thematik befasst. Es wurde für die weiteren fachlichen Abstimmungen zur Novellierung der BBodSchV als zielführend angesehen, Bodenproben solcher Siedlungsgebiete mit diffusen Hintergrundbelastungen an PAK hinsichtlich ihrer Resorptionsverfügbarkeit zu untersuchen und näher zu charakterisieren.

## 3 Fragestellungen hinsichtlich des Verfahrens zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit

### 3.1 Aktualisierungsbedarf der DIN 19738

Innerhalb des Vorhabens wurden bisher vorhandene Daten zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen nach dem Untersuchungsverfahren DIN 19738 ausgewertet und methodische Probleme und Unzulänglichkeiten aufgezeigt sowie ein Vorschlag für prioritär zu untersuchende Schadstoffe unterbreitet.

Offene Fragestellungen, Vorschläge sowie die Relevanz wichtiger Parameter wurden im Rahmen der Sitzungen des DIN AK "Bioverfügbarkeit" (NA 119-01-02-02-01) mit dem Ziel diskutiert, welche Untersuchungen im Rahmen einer Robustheitsuntersuchung innerhalb des Vorhabens erforderlich wären.

#### 3.1.1 Probennahme, Konservierung, Lagerung

Diskussionspunkt war die zeitliche Differenz der einzelnen Untersuchungen zum einen für die Orientierende Untersuchung (Gesamtgehalte) und zum anderen für die Detailuntersuchung (resorptionsverfügbare Gehalte). Die (eventuell eingeschränkte) Stabilität der Probe muss bei der Probennahme- und Analysestrategie bedacht werden. Folgende Vorgehensweisen wurden vorgeschlagen:

- ▶ Die Untersuchung der Resorptionsverfügbarkeit wird während der Orientierenden Untersuchung mit in Auftrag gegeben, so dass Gesamtgehalte und resorptionsverfügbare Gehalte mit der gleichen Probe gleichzeitig bzw. zeitnah bestimmt werden können. So kann eine Veränderung der Probe und dadurch evtl. resultierende veränderte Resorptionsverfügbarkeit vermieden werden.
- ▶ Alternativ können die Proben eingefroren werden. DIN 19747 gibt Vorgaben, wie lange welche Schadstoffe bei bestimmten Lagerbedingungen als stabil gelten.
- ▶ Liegen Orientierende Untersuchung und Detailuntersuchung zeitlich lange auseinander, muss für die Bestimmung der resorptionsverfügbaren Anteile eine erneute Probennahme erfolgen. Der Gesamtgehalt der neuen Probe muss für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit neu bestimmt werden. In der DIN 19738 sollte ein Hinweis auf die Lagerfähigkeit der Proben, auf DIN 19747 und eine Lagerdauer als Richtwert aufgenommen werden (oder Verweis auf DIN 19747), damit die Notwendigkeit einer erneuten Probennahme erkannt und dementsprechend geplant werden kann.

Die Prüfung der Probenstabilität im Forschungsvorhaben wurde diskutiert. So wurde z.B. eine Stabilitätsprüfung nach einem 1/2 Jahr bei unterschiedlichen Lagerbedingungen vorgeschlagen. Da jedoch schon eine Norm für die Lagerung von Proben existiert (DIN 19747), wurde entschieden, auf eine Überprüfung der Stabilität zu verzichten.

#### 3.1.2 Reagenzien und Prüfeinrichtungen

##### Verwendung von Enzymen

Der Einsatz von Verdauungsenzymen zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit ist vor allem bei Proben mit Milchpulver zu überprüfen. Vorgeschlagen wurde die Überprüfung des Einflusses der proteinspaltenden Enzyme Pepsin und Trypsin sowohl für organische als auch für anorganische Kontaminanten z.B. durch Verwendung verschiedener Konzentrationen im Probenansatz. Galle wird dagegen durch ihre emulgierende Wirkung bei lipophilen Substanzen als unverzichtbar bei der Bestimmung der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile angesehen. Sie trägt zudem zur Neutralisierung nach der Magenpassage bei.

Die eingesetzten Enzyme müssen in ihrer Aktivität vergleichbar sein. Deshalb ist auf eine korrekte Angabe für die eingesetzten Mengen (in enzyme units U oder katal (kat)) bzw. bei der Beschreibung der Enzyme (z.B. U/mg) in der DIN 19738 zu achten. Abweichende Vorgehensweisen bei der Rekonstitution der Enzyme und generell beim Ansatz der künstlichen Verdauungssäfte können zu schwankenden Messergebnissen führen. Deshalb wurde vorgeschlagen, ein konkretes Pippettierschema in die DIN aufzunehmen, damit der Ansatz der künstlichen Verdauungssäfte stärker standardisiert erfolgen kann. Als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines solchen Pippettierschemas wurde die Arbeitsanweisung des Labors EUROFINS vorgeschlagen.

Des Weiteren wurde vorgeschlagen, Proteine als Ammoniumsulfat-Lösungen zu verwenden, damit der Arbeitsschritt der Protein-Rekonstituierung wegfallen kann.

### **Verwendung von Vollmilchpulver**

Da Vollmilchpulver im Testsystem zu großen Schwierigkeiten u.a. bei der Analytik führt, wurden Alternativen des Nahrungssurrogats diskutiert, und es wurde beschlossen, diese im Vorhaben zu testen. Vorgeschlagen wurden Zusätze, die nicht vorher gefriergetrocknet wurden und rekonstituiert werden müssen und die zudem in ihrer Zusammensetzung stark standardisiert sind (z.B. Kondensmilch oder H-Sahne). Als weitere Nahrungsmittelzusätze werden bei anderen Methoden zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit auch Babynahrung, Füllstoffe und/oder Olivenöl zugesetzt. Da Ergebnisse mit Nahrungssurrogaten z.B. bei der BARGE-Methode vorliegen, wäre es sinnvoll, für den Test von alternativen Nahrungssurrogaten BARGE-Referenzmaterial heranzuziehen. So können die gewonnenen Ergebnisse auch in Hinblick auf die bei der BARGE-Methode verwendeten Nahrungssurrogate verglichen werden.

Überdies wäre es sinnvoll zu prüfen, ob die eingesetzte Menge an Vollmilchpulver bzw. Nahrungssurrogat angemessen ist. Sie orientiert sich am durchschnittlich täglichen Nahrungsbedarf, sollte jedoch einer aufgenommenen Mahlzeit entsprechen, um realistische Verhältnisse im Verdauungstrakt widerspiegeln zu können.

### **Verwendung eines Autotitrationssystems**

Um die Gegebenheiten der Labore zu berücksichtigen, sollte die Verwendung eines Autotitrationssystems in der DIN weiterhin als optional angegeben werden.

### **Verwendung einer leistungsstarken Zentrifuge**

Die Anwendung von einheitlichen Zentrifugationsbedingungen wie z.B. die g-Zahl wird für die Bestimmung der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile als essentiell angesehen. Es wurde diskutiert, ob die Zentrifugationsbedingungen generell überprüft werden sollten, beispielsweise ob ähnliche Ergebnisse für den resorptionsverfügbaren Schadstoffanteil durch längere Zentrifugationszeiten bei geringerer g-Zahl zu erzielen sind.

#### **3.1.3 Prüfsystem**

Die Speichelstufe wird der Befragung zufolge bisher kaum angewendet. Sie stammt aus der Spielzeug- bzw. Kunststofftestung, weshalb sie während der DIN-AK-Sitzung für die Untersuchung von Böden als verzichtbar eingestuft wurde.

#### **3.1.4 Probenvorbereitung**

Die zu untersuchende Korngrößenfraktion für die Resorptionsverfügbarkeit sollte mit der Korngrößenfraktion für die Bestimmung der Gesamtgehalte übereinstimmen (2 mm). Deshalb sollen die verwendeten Böden während des Vorhabens auf  $\leq 2$  mm gesiebt werden.

Der eventuelle Einfluss der Bodentrocknung wurde diskutiert, wurde jedoch mit Blick auf die Vorgaben der Verordnung bzw. der DIN 19747 als nicht zu überprüfen eingestuft.

### **3.1.5 Mobilisierung**

Vorliegende Erkenntnisse weisen darauf hin, dass schwankende Ergebnisse bei der Bestimmung der resorptionsverfügbaren Anteile auch durch inhomogenes Probenmaterial hervorgerufen werden können. Um jedoch das Testsystem auch bei großen Probenaufkommen handhabbar zu halten, soll zunächst eine höhere Probeneinwaage vermieden werden. Stattdessen sollte die Anzahl der Replikate für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit auf mindestens 3 erhöht werden, wobei in der Norm gefordert werden sollte, dass bei größeren Abweichungen weitere Replikate analysiert werden sollen (z.B. 5 Replikate). Es wurde darauf hingewiesen, dass auch die Gesamtgehalte eines Schadstoffs in der Bodenprobe mittels Dreifachbestimmung ermittelt werden sollten, um Informationen über die Homogenität der Probe zu erhalten.

Der Einfluss des Wasser/Feststoffverhältnisses im Testsystem sollte ebenfalls während der Robustheitsüberprüfung getestet werden. Das Wasser/Feststoffverhältnis ist in den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit auf internationaler Ebene mit 100 : 1 bis 10 : 1 sehr unterschiedlich. Deshalb sollen innerhalb des Vorhabens bei dem Testsystem (nach DIN) unterschiedliche Probeneinwaagen vorgenommen werden.

Hinsichtlich der pH-Einstellung beim Übergang von der Magen- zur Darmphase wurde festgestellt, dass zu dieser Thematik Untersuchungen vorliegen (OOMEN et al. 2002) und diese im Vorhaben nicht noch mal getestet werden muss. Es wurde jedoch angemerkt, dass während der Magenstufe (v.a. beim Zusatz von Vollmilchpulver) ein pH-Wert bis 3 zugelassen werden sollte.

Die in der DIN 19738 vorgegebene Elutionsdauer von sechs Stunden in der Darmstufe ist im Vergleich zu anderen Methoden zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit sehr lang und ist auch hinsichtlich der Labororganisation schwierig durchzuführen. Deshalb wurde eine Überprüfung der Elutionsdauer der Darmphase für organische und anorganische Schadstoffe während des Vorhabens als sinnvoll erachtet.

### **3.1.6 Abtrennung**

Zentrifugation siehe Kapitel 3.1.2 (Reagenzien und Prüfeinrichtungen)

Für die Bestimmung der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile kann eine zusätzliche Filtrierung des Mobilisats notwendig sein. Dabei sind die Porengröße und das verwendete Material des Filters von Bedeutung. Kritisiert wurde insbesondere die Verwendung von Filtern bei Zugabe von Vollmilchpulver. Deshalb soll im Vorhaben der Einfluss des verwendeten Filters (z.B. Porengröße 5 µm) überprüft werden.

### **3.1.7 Quantitative Bestimmung**

Bei der Analyse sowohl der organischen als auch der anorganischen Schadstoffe im Mobilisat bedingt vor allem die Verwendung von Vollmilchpulver Schwierigkeiten.

So sollte z.B. ein Aufschluss der Metallanalytik immer vorgeschaltet sein. Bisher nennt die Norm Testbedingungen, bei denen auf einen Aufschluss verzichtet werden kann. Weiterhin wurde die Anwendung einer Matrixkalibrierung genannt, um die analytische Qualität der Bestimmung zu verbessern.

Für organische Schadstoffe wurde die Anwendung von Methoden der Lebensmittelanalytik diskutiert. Eventuell sollte in der Norm auf die DFG-S19 Methode hingewiesen werden oder geeignete Methoden aus dem Handbuch der Lebensmittelanalytik. Auch wurden geeignete Methoden zur Aufreinigung der

Mobilisate (GPC, RP18-Festphasenextraktion für höhermolekulare PAK) diskutiert. Hier besteht Bedarf, alternative Analysemethoden innerhalb des Vorhabens zu testen, um so eine auch bei Vollmilchpulverzusatz anwendbare Analysemethode für organische Substanzen vorschlagen zu können. In der Norm sollte eine zusätzliche Anmerkung aufgenommen werden, dass auch alternative Analysemethoden verwendet werden können, sofern eine Gleichwertigkeit belegt ist.

### **3.2 Fazit und prioritär zu untersuchende Schadstoffe**

Von den zuvor aufgeführten relevanten Fragestellungen konnten im Rahmen des Vorhabens aufgrund der Beschränktheit der zur Verfügung stehenden Mittel nicht alle bearbeitet werden. Als Fazit der Diskussionen innerhalb des AK "Bioverfügbarkeit" und aus der Notwendigkeit heraus, Schwerpunkte zu setzen, sollte im Rahmen des Vorhabens "Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen zur weiteren Fortschreibung des Anhang 1 der BBodSchV" (FKZ 37 12 74 228) die Robustheit der Methode zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 experimentell konkret in Hinblick auf folgende Verfahrensparameter überprüft werden:

- ▶ Vorgehen beim Ansatz der künstlichen Verdauungssäfte mit Fokus auf die Rekonstituierung der Enzyme. Es sollte möglichst ein standardisiertes und genau beschriebenes Arbeitsschema erarbeitet werden.
- ▶ Ersatz der gefriergetrockneten Enzyme durch Ammoniumsulfat-Lösungen
- ▶ Einfluss der Enzyme Pepsin und Trypsin bei Proben mit Vollmilchpulverzusatz
- ▶ Ersatz des Vollmilchpulvers, Testung von alternativen Nahrungssurrogaten
- ▶ Überprüfung der Menge an Vollmilchpulver bzw. Nahrungssurrogat im Probenansatz im Verhältnis zu den Enzymen
- ▶ Einfluss des Wasser/Feststoffverhältnisses
- ▶ Einfluss der Elutionsdauer der Darmstufe
- ▶ Überprüfung der Zentrifugationsbedingungen, z. B. Überprüfung vergleichbarer Trennleistung durch erhöhte Zentrifugationszeiten bei verringerten g-Zahlen
- ▶ Überprüfung der Porengröße und des verwendeten Materials zur Filtration des Eluates bei der Bestimmung resorptionsverfügbarer Gehalte
- ▶ Verbesserung der analytischen Aufreinigungsmethoden für organische Substanzen bzw. Testung alternativer Analysen- und Aufreinigungsmethoden

Die experimentellen Arbeiten im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen und deren Auswertung finden sich in Kapitel 4.1.

Die Überprüfung der folgenden beiden Verfahrensparameter wurde zwar prinzipiell auch als erforderlich erachtet; jedoch bestand während der AK Sitzungen letztlich Konsens, dass dieses nicht innerhalb des Vorhabens erfolgen konnte:

- Stabilität der zu untersuchenden Bodenprobe
- Einfluss der Bodentrocknung auf die Bestimmung der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile

Auf die Liste der prioritären Schadstoffe wurden als Ergebnis der AK Sitzungen zunächst die folgenden aufgenommen:

Anorganika: Antimon

Arsen

Blei

Cadmium

Nickel

Chrom

Organika: Benzo(a)pyren

Polychlorierte Biphenyle (inkl. dl-PCB)

PCDD/F

TNT

Wie auch in Hinblick auf die Verfahrensparameter konnten im Rahmen der experimentellen Arbeiten nicht alle der zuvor aufgelisteten Schadstoffe untersucht werden. Die im Rahmen dieses Berichtes vorgestellten Robustheitsuntersuchungen beschränken sich auf Arsen, Blei und Cadmium sowie auf Benzo(a)pyren als Repräsentant der organischen Schadstoffe.

### **3.3 Fragestellung der Länder**

Im Zusammenhang mit der Novellierung der BBodSchV wird derzeit zwischen den Ländern intensiv die aktuelle Prüfwertfestlegung von Benzo(a)pyren (bzw. der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe PAK) diskutiert. In diesem Zusammenhang sind einerseits urbane Hintergrundkonzentrationen, andererseits die Resorptionsverfügbarkeit solcher Hintergrundbelastungen von Bedeutung.

Als Obfrau des Gesprächskreises Schadstoffbewertung des ALA nahm Frau Sohr am Abstimmungstermin des DIN-AK "Bioverfügbarkeit" am 24.10.2012 in Berlin teil. Im Ergebnis wurde es als zielführend angesehen, Proben von letztlich elf Standorten aus verschiedenen Bundesländern in die Laboruntersuchungen einzubeziehen. Details zu den Bodenproben finden sich in Kapitel 5.2.

## 4 Methodik

Im Rahmen des Vorhabens "Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen zur weiteren Fortschreibung des Anhang 1 der BBodSchV" (FKZ 3712 74 228) sollten offene Fragestellungen sowie die Relevanz wichtiger Verfahrensparameter zunächst in experimentellen Untersuchungen getestet werden. Ziel war die Überarbeitung und Präzisierung der DIN 19738, so dass dieser überarbeitete Entwurf als Grundlage für einen Ringversuch dienen kann.

### 4.1 Durchführung von Robustheitsuntersuchungen

Während der DIN AK-Sitzungen "Bioverfügbarkeit" (NA 119-01-02-02-01) wurden auf der Basis von Literatur- und Erfahrungsdaten Verfahrensparameter diskutiert, die erhebliche Abweichungen der Analysedaten hervorrufen können und somit genauer in der DIN 19738 festgelegt werden müssten. Darüber hinaus wurden weitere Verfahrensparameter angesprochen, die variiert und somit das in-vitro Verfahren vereinfachen und robuster machen können. Der Einfluss dieser Alternativen auf das Untersuchungsverfahren war im weiteren Vorgehen zu prüfen. Dabei erfolgte eine Fokussierung der Untersuchungen auf diejenigen Verfahrensparameter, die einen deutlichen Einfluss auf das Endergebnis erwarten lassen und gleichzeitig auch die weiteren Arbeitsschritte stark beeinflussen.

Dies waren:

- ▶ Einsatz von Vollmilchpulver bzw. Ersatz des Vollmilchpulvers bzw. Verringerung der Zugabemenge
- ▶ Einsatz proteolytischer Enzyme
- ▶ Einerseits soll eine Standardisierung hinsichtlich ihrer Aktivität im Testansatz erfolgen. Des Weiteren soll die Wechselwirkung mit Milchpulver und Gallenflüssigkeit berücksichtigt werden, d.h. es soll der Fragestellung nachgegangen werden, wie ein stark dynamisches Testsystem mit starker, kontinuierlicher Änderung der Milieubedingungen durch Abbau-, Lösungs-, Fällungs- und Komplexierungsprozesse standardisiert werden kann.
- ▶ Dauer der Simulation der Darmphase als wesentlicher Punkt der Arbeitsorganisation

Die Untersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Böden durchgeführt (s. Kapitel 5.1) und berücksichtigten die anorganischen Schadstoffe Arsen, Blei und Cadmium sowie Benzo(a)pyren als Repräsentant für organische Schadstoffe. Die Korngrößenfraktion der eingesetzten Böden bei der Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit betrug  $\leq 2$  mm und war somit identisch mit der verwendeten Korngrößenfraktion bei der Gesamtgehaltsbestimmung.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Benz(a)pyren an den von den Bundesländern vorgeschlagenen Bodenproben, die aus ihrer Sicht geeignet und wichtig für eine Validierung des Verfahrens sind, durchgeführt.

Die Durchführung der Robustheitsuntersuchungen und deren Auswertung oblagen dabei dem Fraunhofer IME (vgl. Kapitel 7.1).

### 4.2 Vorgaben zur Durchführung eines Ringversuchs

Auf Basis des überarbeiteten Entwurfs der DIN 19738 (Stand 29.09.2014; vgl. Anlage 1) soll ein Ringversuch unter Beteiligung von mindestens vier Laboren durchgeführt werden, der im Weiteren vorzubereiten und zu planen ist. Einzubeziehen sind dabei diejenigen Labore, die für das Verfahren bereits akkreditiert sind und ggf. weitere Labore, auch solche im Ausland.

Bei der Durchführung des Ringversuchs "zur Gewinnung von quantitativen Aussagen über die Zuverlässigkeit von Analysenverfahren" bzw. seiner Auswertung sollen die Vorgaben der DIN 38402-41 (aus 05/1984) und DIN 38402-42 (aus 09/2005) Berücksichtigung finden<sup>4</sup>.

Zur Durchführung des Ringversuchs erhalten die einzelnen Labore von drei verschiedenen Böden (Boden A, Boden B und Boden C) unterschiedlichen Belastungsniveaus jeweils drei getrocknete und auf eine Korngröße < 2mm fraktionierte Teilproben (A-1, A-2, A-3 und B-1, B-2, B-3 und C-1, C-2, C-3) à 100 g. Dabei handelt es sich um Bodenmaterial, das von UPC genommen wurde (vgl. Kapitel 5.1).

Das Gehaltsniveau zwischen dem am geringsten belasteten Boden A liegt dabei um etwa den Faktor 10 niedriger als das Gehaltsniveau des am höchsten belasteten Bodens C; diese Wertespanne soll mit dem Arbeitsbereich des zugrundeliegenden Verfahrens korrespondieren. Das Gehaltsniveau des Bodens B liegt dazwischen. Das Belastungsniveau von Boden A orientiert sich am Niveau des Prüfwerts für die in Bezug auf den Direktpfad sensibelste Nutzung (in der Regel Kinderspielfläche)<sup>5</sup>

Die vorbereitenden Arbeiten wie Trocknung, Fraktionierung und Homogenisierung der Urproben der drei Böden (Boden A, Boden B und Boden C) inkl. Qualitätssicherung erfolgen ebenso durch UPC (vgl. vgl. Kapitel 5.1).

Die Durchführung der Untersuchung zur Resorptionsverfügbarkeit im jeweiligen Labor erfolgt dabei für jede der neun Teilproben als Doppelbestimmung gemäß der entsprechenden Arbeitsanweisung (s. Anlage 2), die sich an den Vorgaben des überarbeiteten Entwurfs zur DIN 19738 (Stand 29.09.2014; s. Anlage 1) orientiert. Berücksichtigung finden dabei die Parameter Arsen, Blei, Cadmium sowie Benz(a)pyren. Bei Bedarf sind weitere aus der als prioritär eingestuften Gruppe der Schadstoffe miteinzubeziehen (z.B. Antimon, Chrom, Nickel, PCB inkl. dl-PCB, PCDD/F und TNT).

Zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen sind getrennte Ansätze durchzuführen.

Letztlich werden von jedem Labor für jeden Boden sechs Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit durchgeführt (A-1.1, A-1.2, A-2.1, A-2.2, A-3.1, A-3.2 und B-1.1, B-1.2, B-2.1, B-2.2, B-3.1, B-3.2 sowie C-1.1, C-1.2, C-2.1, C-2.2, C-3.1, C-3.2). Bei Beteiligung von beispielsweise vier Laboratorien liegen somit für jeden Boden 24 Parallelbestimmungen vor. Dies steht im Einklang mit den Vorgaben der DIN 38402-41.

Neben den Schadstoffgehalten im Mobilisat und im Sediment erfolgt für jede Einzelprobe auch eine Bestimmung der Gesamtgehalte, um in jedem Fall eine Gesamtbilanz berechnen zu können.

Die Ergebnisse inkl. bestimmter Angaben zum durchgeführten Verfahren werden als Formblatt sowie Datentabelle an die IFUA Projekt GmbH übermittelt (vgl. Anlage 3). Die Angabe der Gehalte erfolgt gemäß den Vorgaben zur Durchführung der Ringversuche mit drei signifikanten Stellen, also einer Stelle mehr als üblich.

Im Anschluss werden die Daten an das Fraunhofer IME zur Auswertung weitergereicht. Diese erfolgt dabei mit Hilfe einer spezifischen Auswertesoftware. Dabei ist den Vorgaben der einschlägigen DIN 38402-42 (2005-09) Rechnung zu tragen.

---

<sup>4</sup> Die DIN 38402-45 (2003-09) bezieht sich dahingegen auf Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien

<sup>5</sup> z.B. Größenordnung für Gesamtgehalte an Blei: Boden A: 150 [mg/kg], Boden B: 800 [mg/kg]; Boden C: 1.500 [mg/kg]

## 5 Probennahme

### 5.1 Probenmaterial für den Ringversuch

Die Entnahme des Bodenmaterials zur Durchführung der Ringversuche erfolgte durch UPC. Das Material wurde dabei wie folgt aufbereitet.

#### 5.1.1 Probentrocknung und -lagerung

Um biologische Abbauprozesse zu minimieren, wurde das Material unmittelbar nach der Probenahme getrocknet. Die Trocknung erfolgte in einem geschlossenen Raum unter Luftzirkulation. Das Bodenmaterial wurde bis zur Gewichtskonstanz in Wannen ausgebreitet und luftgetrocknet. Eine Trocknung bei erhöhten Temperaturen wurde vermieden, um Verluste flüchtiger Komponenten zu minimieren.

Das Probenmaterial wurde bis zur Probenvorbereitung bei 4°C in einem Kühlraum im Dunkeln unter Luftausschluss gelagert.

#### 5.1.2 Probenfraktionierung

In einer Rüttelsiebanlage wurde das getrocknete Probenmaterial auf  $\leq 2$  mm Korngröße gesiebt. Das Rüttelsieb mit einem Durchmesser von 600 mm arbeitete trotz seiner hohen Durchsatzrate material-schonend. Das abgeseibte Überkorn wurde gesammelt und getrennt gelagert. Der Siebdurchlauf  $\leq 2$  mm wurde in der Mischanlage sofort weiterverarbeitet.

#### 5.1.3 Probenkonfektionierung

Die Homogenisierung erfolgte mittels drehzahlsteuerbarem Pflugscharmischer. Um eine Erwärmung des Bodenmaterials während des Mischens zu vermeiden, war der Mischer mit einer Wasserkühlung in der Trommelaußenhaut ausgerüstet.

Das Gerät wurde über einen verschließbaren Befülldom mit bis zu 20 kg Mischgut beschickt. Eine Pflugscharspindel mischt horizontal, eine Quirlspindel mischt schräg zur Pflugscharspindel und sorgt für zusätzliche Verwirbelungen. Am Boden der Trommel befand sich ein Mischgutausslass, der mit einem Abfüllstutzen versehen war. Auf diese Weise konnten vergleichsweise große Probenmengen in kurzer Zeit homogenisiert werden.

Bei leicht flüchtigen, brennbaren oder explosiven Proben ist der Pflugscharmischer nicht einsetzbar. Deshalb wurden durch den C-Feuerwerker vor dem Mischvorgang Tests mit dem Probenmaterial durchgeführt, um die Eignung der Materialien für das Mischen zu prüfen (insbesondere bei STV-haltigen Proben).

### 5.2 Länderproben

Insgesamt wurden über den Gesprächskreis Schadstoffbewertung des ALA zu berücksichtigende Untersuchungsflächen aus Hamburg, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Sachsen und Sachsen-Anhalt für die Beprobung und anschließende Untersuchung benannt. Letztlich wurden elf Standorte durch UPC beprobt. Im Einzelnen handelt es sich dabei um folgende Örtlichkeiten:

Niedersachsen (n = 2):

- ▶ Braunschweig, Westbahnhof
- ▶ Oldenburg, Maastrichter Straße

Sachsen (n = 1):

- ▶ Leipzig, Kleingartenanlage Rosental, Parzelle 156

**Sachsen-Anhalt (n = 1):**

- ▶ Kretzschau, Asche-Phenolhalde

**Hamburg (n = 1):**

- ▶ Hamburg, Tegelweg

**Nordrhein-Westfalen (n = 6):**

- ▶ Wuppertal, Kleingartenanlage Dorrenberg
- ▶ Wuppertal, Kleingartenanlage Foresta
- ▶ Duisburg, Gartenstraße
- ▶ Duisburg, Grünanlage Kruppstraße
- ▶ Köln, Riehler Straße
- ▶ Köln, Rosenhügel

Die Probennahme erfolgte im Zeitraum vom 10. bis 14. Juni 2013 durch Herrn Dr. Frank Kuchler (UPC). Bis auf eine Ausnahme (Ifd. Nr. 2) wurden die Proben mit dem Bodenstecher genommen, wobei 20 Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt wurden. Die Einzelproben entstammten dabei einer Tiefe von 0-10 cm. Im Fall der Probe aus Oldenburg (Ifd. Nr. 2) wurde die Probe als Einzelprobe mit Hilfe eines Handbohrers aus der Tiefenstufe 20-40 cm entnommen.

Das Volumen des entnommenen Bodenmaterials betrug in allen elf Fällen 1.000 ml. Die Übergabe der Proben erfolgte am 15.06.2013 an das Umweltbundesamt in Dessau zur Weitergabe an das Labor (Fraunhofer IME, Schmallenberg).

Folgende Tabellen enthalten Übersichten zu den entnommenen Bodenproben.

Tabelle 1: Übersichtstabelle Länderproben (Angaben UPC)

lfd.-Nr.	Ort	Straße, Haus-Nr.	PN-Datum	PN-Nr.	RW	HW	Humus	Bemerkung zur Probe
1	Braunschweig	Westbahnhof 8	10.06.2013	20-/-MP8	4.397.745	5.791.960	h4	nein
2	Oldenburg	Maastricher Straße	10.06.2013	RKS 21	3.448.437	5.890.571	h4	Holzstücke (2 %), schwarze schillernde Beimengungen
3	Leipzig	KGA Am Rosental, Parzelle 156	11.06.2013	Parzelle 156	4.524.617	5.691.457	h6	nein
4	Kretzschau	Asche-Phenolhalde Kretzschau	11.06.2013	Asche-Phenolhalde M1	4.505.979	5.658.371	h4	Schlacke (2-5 %)
5	Hamburg	Tegelweg, ggü. Ebersreya	12.06.2013	Ebersreya M1	3.573.416	5.941.032	h5	Ziegelbruch (vereinzelt)
6	Wuppertal	Kleingartenanlage Dorrenberg	13.06.2013	Parzelle 47	2.579.187	5.681.989	h3	nein
7	Wuppertal	Kleingartenanlage Foresta	13.06.2013	Parzellen 28, 29, 30	2.584.996	5.681.613	h4	nein
8	Duisburg	Gartenstraße Pkt. 308,1	13.06.2013	Duisburg Pkt. 308,1	2.554.413	5.706.522	h4	mit Hundexkrementen
9	Duisburg	Grünanlage Kruppstr., Ecke Bertaallee, Pkt. 282-1	13.06.2013	Duisburg Pkt. 282-1	2.554.354	5.697.561	h3	nein
10	Köln	Riehler Str., Ecke Zoobrücke Pkt. 194	14.06.2013	Pkt. 194	2.568.203	5.647.374	h5	nein
11	Köln	Rosenhügel, Pkt. 241	14.06.2013	Pkt. 241	2.574.641	5.638.251	h4	viele Hundexkremete

Tabelle 2: Übersichtstabelle Standorte Länderproben (Quelle UPC)

Probennummer:	20 -/- MP8	RKS 21	Parzelle 156	Asche-Phenolhalde M1	Ebersreya M1	Parzelle 47	Parzelle 28, 29, 30	Duisburg Pkt. 308,1	Duisburg Pkt. 282-1	Pkt. 194	Pkt. 241
<b>Ort:</b>	Braunschweig, Westbahnhof 8	Oldenburg, Maastrichter Straße, RKS 21	Leipzig am Rosental, Parzelle 156	Asche-Phenolhalde Kretzschau	Hamburg Tegelweg, ggü. Ebersreya	Wuppertal, Kleingartenanlage Dorrenberg	Wuppertal, Kleingartenanlage Foresta	Duisburg Gartenstraße Pkt. 308,1	Duisburg Grünanlage Kruppstraße, Ecke Bertaallee, Pkt. 282-1	Köln, Riehler Straße, Ecke Zoobrücke	Köln Rosenhügel, Pkt. 241
<b>Genauer Probenahmeort:</b>	Mischprobenareal nach Skizze Dr. Pelzer und Partner	Lagerplatz ehemaliges DB Gelände	Parzelle 156, am Zaunrand in Rabatten und im Zentrum in Blumenbeeten	Deponiegipfel, vegetationsfreie Bereiche	Laubmischwaldstreifen am Teich gegenüber Ebersreya 46	Rabatten der Parzelle 47	Rabatten, Beete	Grünanlage Dreieck Gartenstraße, Lilienstraße, Duisburger Straße - Mitte	Dreieckige Grünanlage, NW Bertasee, NO Schauinsland-Reisen-Arena	Dreieckige Grünanlage zwischen den Bäumen auf der Wiese	Grünanlage ca. 25 m NNW Haltepunkt Rosenhügel entlang der Bäume bis Weg
<b>PAK</b>	ca. 20 mg/kg	ca. 15 mg/kg	23,0-27,0 mg/kg	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	10,958 mg/kg	16,5 mg/kg
<b>BaP</b>	1,2-1,4 mg/kg	1,2 mg/kg	1-4 mg/kg	k.A.	>1 mg/kg	1,7 mg/kg	1,1-2,5 mg/kg	1 mg/kg	1,2 mg/kg	1,1 mg/kg	1,7 mg/kg

Im Folgenden werden die beprobten Standorte auf Basis der zur Verfügung gestellten Informationen kurz charakterisiert.

**zu lfd.-Nr. 1:**

Aktuell als Wohn- und Abstellfläche genutztes Areal mit Auffüllungen (ehemalige Nutzung als Lagerfläche) im Umfeld des Westbahnhofs mit BaP-Gehalten laut Altdaten von etwa 1,2-1,6 mg/kg. Zur Zeit der Probenahme befanden sich auf dem Areal ein zusammengebrochener Schuppen, verstreute

Stücke von Dachpappe, verfaulte Holzbalken, vereinzelt Stückchen von Schlacke, abgelagerte Gartenabfälle sowie das Gleis einer Schmalspurbahn.

**zu lfd.-Nr. 2:**

Das ehemalige Bahnbetriebsgelände wird derzeit als Lagerfläche für PAK belastetes Bodenmaterial genutzt. Der Boden ist stark verdichtet und kaum bewachsen. Gemäß Altdaten liegen die BaP-Gehalte der dort vorzufindenden Auffüllung bei ca. 1,2 mg/kg.

**zu lfd.-Nr. 3:**

Die Fläche befindet sich in einer der 13 Kleingartenanlagen, die zum Kleingartenpark Rosenthal zusammengeschlossen sind. Die beprobte Parzelle Nr. 156 liegt in einem aufgefüllten Gelände im Überschwemmungsbereich der Parthe. Gemäß Untersuchungen aus dem Jahr 2000 sind BaP-Gehalte zwischen 1,2 und 2,5 mg/kg zu erwarten.

**zu lfd.-Nr. 4:**

Bei der Fläche handelt es sich um eine Altablagerung, die als Altlast - im Gegensatz zu den anderen beprobten Flächen - nicht die ubiquitäre Hintergrundbelastung widerspiegelt. Die Halde wird von den Rückständen einer von 1890 bis 1958 betriebenen Schwelerei gebildet. Die Probennahme erfolgte im vegetationsfreien Bereich des Gipfels der Altablagerung.

**zu lfd.-Nr. 5:**

Die Fläche der Probennahme liegt im Randbereich einer Parkanlage. Sie ist geprägt durch Baumbestand. Für das Areal wird ein BaP-Belastungsniveau von  $> 1$  mg/kg angenommen.

**zu lfd.-Nr. 6:**

Als Untersuchungsfläche dient eine Parzelle der KGA Dorrenberg (Parzelle Nr. 47), wobei konkret nur Zierbeete beprobt wurden. Gemäß einer Untersuchung aus dem Jahr 1995 ist im Oberboden dieser Parzelle ein BaP-Gehalt von 1,7 mg/kg zu erwarten.

**zu lfd.-Nr. 7:**

Die beprobte Fläche erstreckt sich über drei Parzellen im Bereich der KGA Foresta (Parzellen Nr. 28, Nr. 29 und Nr. 30). Beprobte wurden dabei die Subnutzungen Zierbeet und Nutzbeet. Gemäß der Untersuchung aus dem Jahr 1997 ist im Oberboden dieser Parzellen ein BaP-Gehalt zwischen 1,1 und 2,5 mg/kg zu erwarten.

**zu lfd.-Nr. 8:**

Bei der Untersuchungsfläche handelt es sich um eine Grünanlage im Dreieck dreier Straßen. Die Fläche ist mit Rasen bewachsen. Gemäß Untersuchungen aus dem Jahr 2006 ist im Oberboden mit Gehalten an BaP von ca. 1 mg/kg zu rechnen.

**zu lfd.-Nr. 9:**

Beprobte wurde eine Grünanlage. Die Fläche ist mit Rasen bewachsen, wobei der Vegetationsbestand teilweise Lücken aufweist. Den vorliegenden Untersuchungen aus dem Jahr 2006 gemäß ist im Oberboden von BaP-Gehalten von ca. 1,2 mg/kg auszugehen.

**zu lfd.-Nr. 10:**

Bei der Untersuchungsfläche handelt es sich um eine Grünfläche mit Rasen und Baumbestand. Das zu erwartende Belastungsniveau in Hinblick auf BaP für diesen Standort liegt bei etwa 1,1 mg/kg.

**zu lfd.-Nr. 11:**

Auch diese Untersuchungsfläche wird als Grünanlage genutzt. Sie ist geprägt durch eine dichte Rasendecke. Am Rand befinden sich Bäume. Das zu erwartende Belastungsniveau in Hinblick auf BaP liegt für diesen Standort bei etwa 1,7 mg/kg.

## 6 Analytik

Die Durchführung der Analytik zur Resorptionsverfügbarkeit im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen erfolgte beim Fraunhofer IME in Schmallenberg.

Im Falle von Benzo(a)pyren erfolgte die Aufarbeitung der Mobilisate nach der Beschreibung der geltenden DIN 19738 (2004-07), die getrockneten Sedimente wurden mit Toluol extrahiert; die Analyse wurde mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektion durchgeführt.

Die Analyse von Arsen, Blei und Cadmium im Mobilisat erfolgte nach  $\text{HNO}_3$ - und Mikrowellenaufschluss, die des Sediments nach Königwasseraufschluss mittels ICP-OES (verwendete Wellenlängen für As: 193,759 nm, Cd: 226,502 nm, Pb: 220,353 nm). Die Blindwerte des synthetischen Magen- bzw. Darmsaftes mit und ohne Milchpulver lagen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze.

Die Analytik zur Resorptionsverfügbarkeit von Benzo(a)pyren im Rahmen der Untersuchungen der Länderproben erfolgte ebenso beim Fraunhofer IME in Schmallenberg. Die Bestimmung der Gesamtgehalte wurde nach Soxhletextraktion mit Toluol mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektion durchgeführt. Die anfallenden Mobilisate wurden gemäß geltender DIN 19738 (2004-07) aufgearbeitet und anschließend über eine SPE-Säule gereinigt bzw. aufkonzentriert. Die Sedimente wurden mit einer Hexan/Aceton-Mischung extrahiert. Die Analyse erfolgte schließlich mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektor.

## 7 Auswertung der Analytik

### 7.1 Robustheitsuntersuchungen

Bei den vom Fraunhofer IME durchgeführten Robustheitsuntersuchungen standen folgende Fragestellungen im Fokus:

- ▶ Notwendigkeit des Einsatzes von Vollmilchpulver bzw. Möglichkeiten dessen Ersatzes bzw. Verringerung der zugegebenen Menge,
- ▶ Standardisierungen im Einsatz proteolytischer Enzyme,
- ▶ Dauer der Simulation der Darmphase als wesentlicher Punkt der Arbeitsorganisation und
- ▶ Notwendigkeit der Filtration der Mobilisate und Art der Filter.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden in den folgenden beiden Unterkapiteln, getrennt nach organischen und anorganischen Schadstoffen, vorgestellt.

#### 7.1.1 Organische Schadstoffe (am Beispiel Benzo(a)pyren)

Die durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich bei den organischen Schadstoffen zunächst auf Benzo(a)pyren (BaP) als Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Hier wurde ein Boden (WO-2) ausgewählt, der mit 56,6 mg BaP/kg Trockenmasse (TM) bzw. 704,4 mg PAK/kg TM einen hohen Gesamtgehalt an Schadstoffen aufweist. Dies erlaubt eine direkte analytische Bestimmung der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile ohne weitere Ankonzentrierung und demnach ohne potenzielle Verluste während der Probenaufarbeitung. Zudem waren für diesen Boden zu früheren Zeitpunkten bereits die resorptionsverfügbaren Anteile bestimmt worden, so dass weitere Daten zur Reproduzierbarkeit und Verfahrensstabilität für diesen Boden zur Verfügung standen.

Bei der Bestimmung der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile nach der bisherigen Vorgehensweise, die in der aktuellen DIN 19738 (2004-07) beschrieben ist, ergab sich ein resorptionsverfügbare BaP-Anteil von 3,6 % ohne Nahrungsmittelzusatz sowie ein verfügbarer Anteil von 18,8 % des BaP-Gesamtgehaltes nach Zugabe von Milchpulver als Nahrungsmittelsurrogat zum Testsystem. Die Ergebnisse zeigen deutlich den starken Einfluss von Milchpulver auf die Resorptionsverfügbarkeit von unpolaren Schadstoffen wie PAK. Der resorptionsverfügbare Anteil ohne Milchpulverzugabe stimmt gut mit den bereits vorhandenen Ergebnissen des resorptionsverfügbaren BaP-Anteils für diesen Boden von 3 % überein (SUSCHKE et al. 2010).

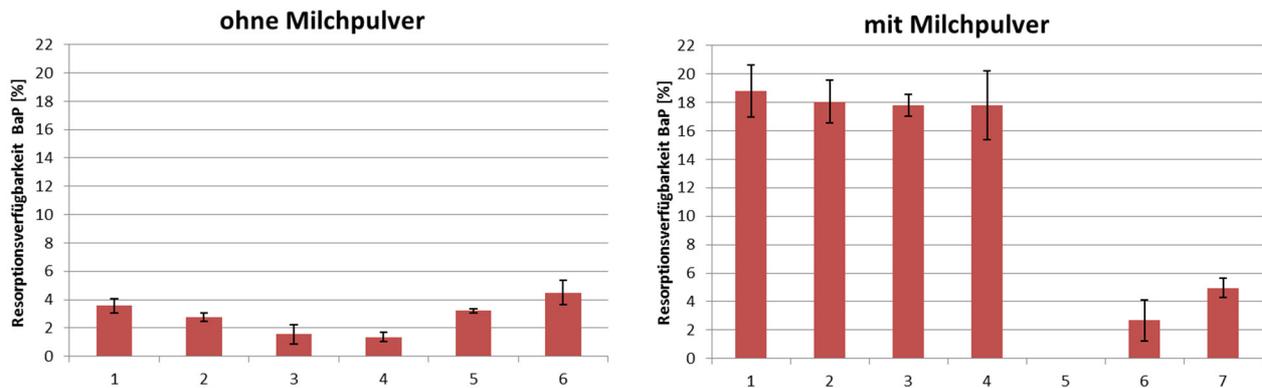
Der resorptionsverfügbare BaP-Anteil wurde für verschiedene Modifikationen der Vorgehensweise mit und ohne Milchpulverzugabe bestimmt. Folgende experimentelle Variationen wurden neben der bisherigen Standardvorgehensweise durchgeführt:

- ▶ Verkürzung der Darmstufe von 6 Stunden auf 3 Stunden
- ▶ Zusätzliche Rekonstituierung der Enzyme:  
Alle organischen Bestandteile des synthetischen Magen- und Darmsaftes (Mucin, Pepsin, Trypsin, Pankreatin, Galle und Harnstoff) wurden über Nacht bei 37 °C unter leichtem Schütteln in Magen- bzw. Darmsaft (nur anorganische Bestandteile) rekonstituiert. Diese Vorgehensweise sollte vor allem die Enzymaktivität verbessern.
- ▶ Verringerung der eingesetzten Enzymmenge von Pepsin, Trypsin und Pankreatin um den Faktor 2 im synthetischen Magen- bzw. Darmsaft.
- ▶ Keine Zugabe der Enzyme Pepsin, Trypsin und Pankreatin in den synthetischen Magen- bzw. Darmsaft.

- Ersatz des Milchpulvers durch Kondensmilch bzw. Kälbermilchpulver oder Verringerung der eingesetzten Nahrungsmittelmenge.

Jede experimentell untersuchte Modifikation inkl. der Standardvorgehensweise erfolgte dabei in Form einer Dreifachbestimmung (drei Replikate). Die jeweils ermittelten resorptionsverfügbaren Anteile sind in folgender Abbildung 2 dargestellt.

Abbildung 2: Resorptionsverfügbarer Anteil an Benzo(a)pyren (Variantenvergleich)



- 1 bisherige Standardvorgehensweise
- 2 verkürzte Darmstufe von 3 Stunden
- 3 Rekonstituierung der Enzyme über Nacht (zur Erhöhung der Enzymaktivität)
- 4 Wiederholung des Versuchsansatzes Rekonstituierung der Enzyme
- 5 Verringerung der Enzymmenge um die Hälfte
- 6 keine Enzymzugabe
- 7 reduzierte Milchpulverzugabe auf ein 1/4 der Ausgangsmenge

(© IME)

Die Ergebnisse der Resorptionsverfügbarkeit bei verschiedenen Modifikationen der Testdurchführung zeigen im Testsystem ohne Milchpulverzugabe einen resorptionsverfügbaren Anteil von BaP im Bereich von 1-5 % der Gesamtmenge an.

Dabei erzielte eine Verkürzung der Darmstufe auf 3 Stunden eine lediglich leichte Verringerung des resorptionsverfügbaren Anteils auf 2,5 % - 3,0 % der Benzo(a)pyren-Gesamtmenge gegenüber der bisherigen Standardvorgehensweise (3,0 % - 4,0 %), die eine Dauer der Darmstufe von 6 Stunden vorsieht.

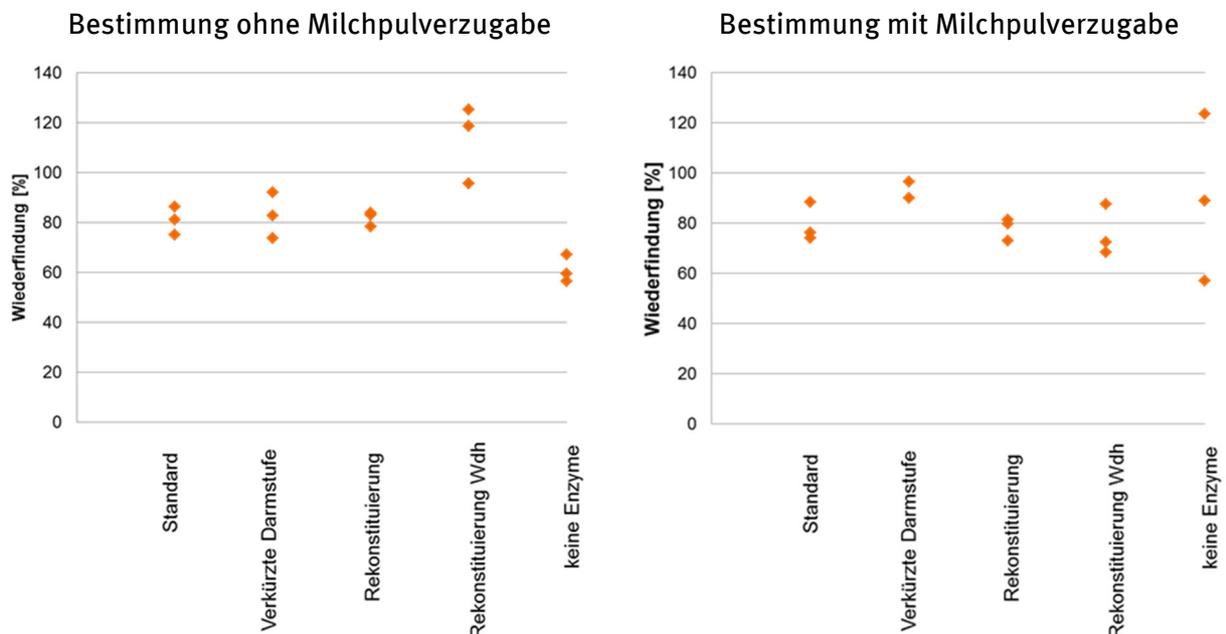
Durch eine verringerte Zugabemenge der Enzyme wurden mit der bisherigen Standardvorgehensweise vergleichbare Ergebnisse erzielt (3,1 % – 3,3 %). Ein völliger Verzicht auf eine Enzymzugabe ergab Ergebnisse, die im Bereich der Standardvorgehensweise und etwas höher liegen (3,5 % – 5,0 %). Allein die veränderte Zugabeform der Enzyme nach Rekonstitution über Nacht bewirkte einen verringerten resorptionsverfügbaren Anteil an BaP (1,0 – 2,3 %) gegenüber der bisherigen Standarddurchführung.

Die Ergebnisse bei verschiedenen Modifikationen im Testsystem mit Milchpulver wiesen einen resorptionsverfügbaren Anteil von Benzo(a)pyren zwischen 15-21% der ermittelten Gesamtmenge aus und blieben bei Verkürzung der Darmstufe oder Änderung der Zugabeform der Enzyme stabil. Dies zeigte, dass diese Modifikationen das Testsystem nicht signifikant beeinflussen bzw. das Testsystem mit Milchpulver robust gegenüber diesen Variationen ist.

Eine Verringerung der Zugabemenge bzw. der Verzicht auf eine Enzymzugabe beeinflusste das Testsystem jedoch erheblich: Beim Versuchsansatz mit halber Enzymmenge ergaben sich mehrere Phasen im Mobilisat, so dass das Mobilisat nicht analysiert werden konnte. Offensichtlich wurde durch die reduzierte Enzymkonzentration das Milchpulver nicht vollständig verdaut sowie Proteine und Fette nur unvollständig abgebaut, so dass sie im Mobilisat ausfallen bzw. dem Mobilisat aufschwimmen. Beim Versuchsansatz völlig ohne Enzymzugabe wurden stark verringerte resorptionsverfügbare BaP-Anteile von 1,6 % - 4,3 % gemessen. Anscheinend reagierte das Testsystem sehr empfindlich auf unverdaute Milchpulverbestandteile, was zu einer starken Unterschätzung der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile führen kann.

Einen weiteren Hinweis auf die Robustheit des Testsystems gaben die Wiederfindungen (Gesamtbilanz) der einzelnen Replikate, die in folgender Abbildung 3 zusammengestellt sind. Die Wiederfindung ergibt sich dabei aus der Summe des mobilisierbaren Gehaltes und dem Gehalt im Bodenrückstand bezogen auf den Gesamtgehalt an Benzo(a)pyren.

Abbildung 3: Wiederfindung von Benzo(a)pyren (Variantenvergleich)



(© IME)

Die Wiederfindung von Benzo(a)pyren lag im Testsystem ohne Milchpulverzugabe zwischen 73,8 % und 92,2 %, bis auf den Wiederholungsansatz mit Rekonstituierung (95,7 % - 125,2 %) sowie den Versuchsansatz ohne Enzymzugabe (56,6 % - 67,2 %). Die Wiederfindungen von Benzo(a)pyren im Testsystem mit Milchpulverzugabe lagen zwischen 68,3 % und 96,5 %. Eine Ausnahme bildete wiederum der Versuchsansatz ohne Enzymzugabe, der eine erhebliche Streuung aufwies (57,2 % - 123,6 %). Der Grund für die hohe Wiederfindung beim Wiederholungsansatz mit Rekonstituierung im Testsystem ohne Milchpulverzugabe kann nicht nachvollzogen werden. Die niedrigen Wiederfindungen bzw. die hohe Streuung der Wiederfindungen im Versuchsansatz ohne Enzymzugabe sowohl mit als auch ohne Milchpulver weisen jedoch darauf hin, dass das Testsystem ohne Enzyme nicht robust ist.

Die Ergebnisse mit reduzierter Enzymmenge sowie der völlige Verzicht der Enzyme Pepsin, Trypsin und Pankreatin in Testsystemen mit und ohne Milchpulver verdeutlichen, dass die Aktivität dieser

Enzyme das Testsystem stabilisieren sowie für die Verdauung des Milchpulvers im Testsystem verantwortlich sind – nicht jedoch für den "Verdau" der Bodenpartikel. Die Enzyme greifen nicht den Boden selbst an und haben so keinen direkten Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im Boden.

Die Ergebnisse nach Ersatz des Milchpulvers sowie einer veränderten Zugabemenge an Milchpulver in Hinblick auf den mobilisierbaren und nicht mobilisierbaren Gehalt an Benzo(a)pyren sowie die Wiederfindung sind in den beiden folgenden Tabellen (Tabelle 3 und Tabelle 4) dargestellt.

Tabelle 3: Ersatz des Milchpulvers durch Kälbermilchpulver und Kondensmilch

MIT MILCHPULVER						
Parameter	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	BaP-Gehalt				WDF [%]
		mobilisierbar [mg/kg TM]	nicht-mobilisierbar [mg/kg TM]	resorptionsverfügbar [%]	resorptionsverfügbar [%]	
Standardvorgehen (10 g NIDO Vollmilchpulver; von Nestle)	56,6	9,9	33,3	17,5		76,4
	56,6	11,8	30,1	20,9	<b>18,8</b>	74,0
	56,6	10,2	39,8	18,0		88,5
Kälbermilchpulver (10 g KombiMilk Kälberstolz; von Agravis)	56,6	7,7	43,4	13,6		90,3
	56,6	7,1	36,2	12,6	<b>12,5</b>	76,6
	56,6	6,4	56,4	11,4		111,2
Kondensmilch (37,6 g Kondensmilch 7,5 % Fett, wärmebehandelt; von milfina/ALDI Süd)	56,6	7,4	56,2	13,2		112,6
	56,6	7,3	39,4	12,9	<b>13,5</b>	82,6
	56,6	8,2	46,6	14,5		97,0

Bei den Untersuchungen zur Robustheit des Testsystems in Bezug auf die Sorte des Milchpulvers bzw. die Zugabeform des Milchpulvers wurde das Vollmilchpulver (mit 2,6 g Eiweiß, 3,7 g Kohlenhydrate, 2,8 g Fett; alles bezogen auf 10 g Milchpulver) zunächst durch die gleiche Menge an Kälbermilchpulver (mit 2,1 g Eiweiß, 1,6 g Fett; alles bezogen auf 10 g Milchpulver) ersetzt. Um die Milchbestandteile in einer standardisierten rekonstituierten Form dem Testsystem zufügen zu können, wurde zudem Kondensmilch verwendet. Die zuzugebende Menge an Kondensmilch wurde anhand des Fettgehaltes berechnet, d.h. es wurde die gleiche Menge an Fett zugegeben wie beim Vollmilchpulver. Das dadurch dem Testsystem zugefügte zusätzliche Volumen an Wasser wurde beim Ansatz und der Zugabe an Magensaft berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Resorptionsverfügbarkeit bei Verwendung verschiedener Milch(pulver)sorten zeigen einen verringerten resorptionsverfügbaren Anteil von Benzo(a)pyren im Bereich von 11,4 % - 13,6 % bei Verwendung von Kälbermilchpulver im Vergleich zum Testsystem mit Vollmilchpulver (17,5 % - 20,9 %). Dies ist wahrscheinlich durch den geringeren Fettanteil des Kälbermilchpulvers im Vergleich zum Vollmilchpulver zu erklären, was bei unpolaren Schadstoffen einen großen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit haben kann. Die Verwendung von Kondensmilch an Stelle des Vollmilchpulvers ergab ebenfalls einen geringeren resorptionsverfügbaren Anteil im Bereich von 12,9 % - 14,5 % des Gesamtgehalts, obwohl der Fettgehalt im Testsystem konstant gehalten wurde. Zudem ergaben sich Unterschiede in der Konsistenz des Bodenrückstands, so dass im Falle der Verwendung

von Kondensmilch eine längere Zentrifugationsdauer nötig war, um den Boden vom Mobilisat trennen zu können.

Tabelle 4: Verringerung der Zugabemengen an Milchpulver bzw. Kondensmilch bei gleichzeitiger Variation der Enzymkonzentrationen von Pepsin, Trypsin und Pankreatin

MIT MILCHPULVER						
Parameter	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	BaP-Gehalt				WDF [%]
		mobilisierbar [mg/kg TM]	nicht-mobilisierbar [mg/kg TM]	resorptionsverfügbar [%]	resorptionsverfügbar [%]	
Standardvorgehen	56,6	9,9	33,3	17,5		76,4
	56,6	11,8	30,1	20,9	<b>18,8</b>	74,0
	56,6	10,2	39,8	18,0		88,5
reduzierte Konzentration Milchpulver (1/4)	56,6	3,2	44,8	5,6		84,8
	56,6	2,8	55,3	5,0	<b>5,0</b>	102,9
	56,6	2,4	43,7	4,2		81,6
reduzierte Konzentration Kondensmilch (1/4)	56,6	3,4	43,5	6,0		83,0
	56,6	3,2	37,9	5,6	<b>5,5</b>	72,6
	56,6	2,8	45,6	4,9		85,5
reduzierte Konzentration Milchpulver (1/4), doppelte Enzymkonzentration	56,6					
	56,6	4,0	51,4	7,1	<b>6,2</b>	97,9
	56,6	3,0	48,8	5,3		91,5
reduzierte Konzentration Kondensmilch (1/4), doppelte Enzymkonzentration	56,6	3,9	51,8	7,0		98,6
	56,6	3,8	82,2	6,7	<b>7,0</b>	152,0
	56,6	4,1	43,1	7,3		83,5
reduzierte Konzentration Milchpulver (1/4), halbe Enzymkonzentration	56,6	3,8	54,3	6,7		102,7
	56,6	3,5	35,0	6,2	<b>6,2</b>	68,0
	56,6	3,3	31,7	5,8		61,9
reduzierte Konzentration Kondensmilch (1/4), halbe Enzymkonzentration	56,6	4,9	65,1	8,6		123,7
	56,6	3,8	41,8	6,7	<b>7,2</b>	80,7
	56,6	3,6	54,9	6,4		103,5

Im Zuge der Verringerung der Milchmenge im Testsystem wurde die Milchpulvereinwaage auf 1/4 der Ausgangsmenge reduziert (2,5 g Milchpulver anstatt 10,0 g). Entsprechend wurde auch die Menge an Kondensmilch im Testsystem reduziert (9,4 g statt 37,6 g). Die Ergebnisse der Resorptionsverfügbarkeit ergaben sowohl für das Testsystem mit verringerter Zugabe an Milchpulver als auch Kondensmilch eine Verminderung des resorptionsverfügbaren Anteils an Benzo(a)pyren auf ebenfalls nahezu ein 1/4 (4.2 % - 6,0 % statt 17,5 % - 20,9 %). Dies verdeutlicht noch einmal den hohen Einfluss der Milch als Nahrungsmittelsurrogat auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen. Im Gegensatz zum Ansatz mit der bisherigen Zugabemenge an Milchpulver zeigten die Versuchsansätze mit Kondensmilch vergleichbare bis leicht höhere Ergebnisse für die Resorptionsverfügbarkeit von

Benzo(a)pyren. Dies wurde auch für die Versuchsansätze mit reduzierter oder erhöhter Enzymkonzentration beobachtet.

Wurde bei dieser reduzierten Zugabemenge an Milch die Enzymkonzentration um den Faktor 2 reduziert oder erhöht, ergaben sich resorptionsverfügbare Anteile in einem vergleichbaren Bereich von 5,3 % - 8,6 %. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass bei der Verwendung von reduzierten Milchpulver- bzw. Kondensmilchkonzentrationen das Testsystem robust gegenüber Schwankungen der Enzymaktivität ist.

Die vom Fraunhofer IME durchgeführten experimentellen Arbeiten im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen in Bezug auf Benzo(a)pyren lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ▶ Proben mit Vollmilchpulverzugabe sind robust gegenüber einer Verkürzung der Darmstufe sowie der Zugabeform der Enzyme.
- ▶ Unverdautes Milchpulver infolge einer zu geringen Zugabe an Enzymen führt zu Minderbefunden des resorptionsverfügbaren Anteils (evtl. durch inhomogenes Mobilisat oder Coaten des Bodens); demnach ist die ausreichende Zufuhr an Enzymen wichtig für den Abbau des Milchpulvers.
- ▶ Kondensmilch ist in Handhabung und Ergebnis ähnlich, jedoch gibt es Unterschiede in der Konsistenz des Sediments (längere Zentrifugation nötig); bei Zugabe von Nahrungssurrogaten ist (bei lipophilen Substanzen wie PAK) der Fettgehalt ein entscheidender Faktor.
- ▶ Durch die Menge an eingesetzter Milch wird der resorptionsverfügbare Anteil von Benzo(a)pyren stark beeinflusst (verringerte Zugabemengen führen zu verminderten resorptionsverfügbaren Anteilen bzw. Gehalten).
- ▶ Bei der Verwendung von reduzierten Milchpulver- bzw. Kondensmilchkonzentrationen erweist sich das Testsystem als robust gegenüber Variationen der Enzymkonzentration bei gleichzeitigen merklichen Minderbefunden gegenüber dem Standard.

### 7.1.2 Anorganische Schadstoffe (am Beispiel Arsen, Blei und Cadmium)

Die Untersuchungen konzentrierten sich bei den anorganischen Schadstoffen auf Arsen (As), Blei (Pb) und Cadmium (Cd). Hier standen zwei Böden ("As/Pb", "Cd") zur Verfügung, die entweder relativ hohe Gesamtgehalte an Arsen und Blei (382 mg As/kg TM bzw. 202 mg Pb/kg TM) oder einen hohen Cadmium-Gesamtgehalt (1.820 mg Cd/kg TM) aufwiesen. Um eine direkte analytische Bestimmung aller drei Schadstoffe in einer Bodenprobe durchführen zu können, wurden die zwei zur Verfügung stehenden Böden im Verhältnis 1 : 1 gemischt und für die Untersuchungen eingesetzt.

Bei der Bestimmung der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile nach der bisherigen Vorgehensweise, die in der aktuellen DIN 19738 (2004-07) beschrieben ist, ergaben sich die in folgender Tabelle 5 aufgeführten Werte.

Tabelle 5: Resorptionsverfügbare Anteile nach Standard (ohne/mit Vollmilchpulver)

Schadstoff	resorptionsverfügbare Anteil [%]	
	ohne Vollmilchpulver	mit Vollmilchpulver
Arsen	23,7	34,1
Cadmium	22,0	50,1
Blei	13,7	23,5

Die resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile ohne Milchpulverzugabe lagen für die drei anorganischen Schadstoffe im Bereich von 13,7 % bis 23,7 % des Gesamtgehalts. Die Ergebnisse zeigen

deutlich den Einfluss von Milchpulver auf die Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Blei und Cadmium: Nach Zugabe von Milchpulver als Nahrungssurrogat wurden höhere resorptionsverfügbare Anteile im Bereich von 23,5 % bis 50,1 % des Gesamtgehalts bestimmt.

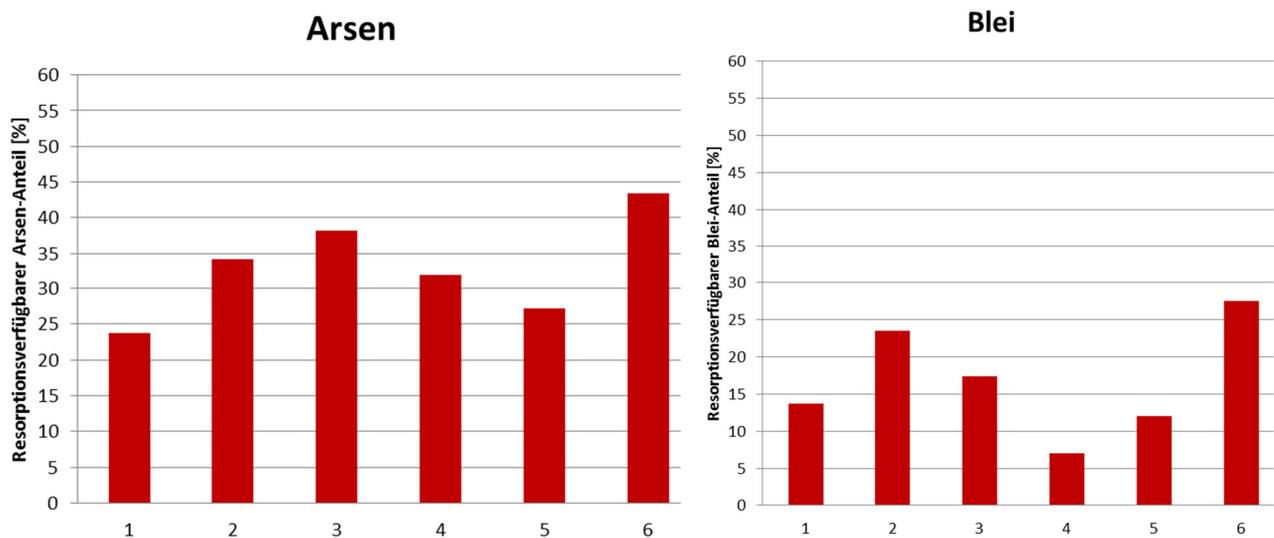
Die resorptionsverfügbaren Anteile von Arsen, Cadmium und Blei wurden bei verschiedenen Modifikationen der Vorgehensweise mit und ohne Milchpulverzugabe bestimmt. Folgende experimentelle Variationen wurden neben der bisherigen Standardvorgehensweise durchgeführt:

- ▶ Verkürzung der Darmstufe von 6 Stunden auf 3 Stunden.
- ▶ Ersatz des Milchpulvers durch Kondensmilch oder Verringerung der eingesetzten Nahrungsmittelmenge.
- ▶ Verwendung von verschiedenen Filtern zusätzlich zur Zentrifugation (mit 0,45 µm bzw. 5,0 µm Porengröße) bzw. gänzlicher Verzicht auf eine Filtration.

Die Ergebnisse der Modifikationen sind exemplarisch für Arsen und Blei in folgender Abbildung dargestellt. Jede experimentell untersuchte Modifikation inkl. der Standardvorgehensweise erfolgte dabei in Form einer Dreifachbestimmung (drei Replikate); angegeben in der Abbildung sind die jeweils berechneten Mittelwerte.

Die Ergebnisse der Resorptionsverfügbarkeit für Cadmium sind denen von Blei ähnlich und werden deshalb in der Abbildung 4 nicht separat aufgeführt.

Abbildung 4: Resorptionsverfügbare Anteil an Arsen und Blei (Variantenvergleich)



- 1 bisherige Standardvorgehensweise ohne Milchpulverzugabe
- 2 bisherige Standardvorgehensweise mit Milchpulverzugabe
- 3 Ersatz des Milchpulvers durch Kondensmilch
- 4 reduzierte Milchpulverzugabe auf ein 1/4 der Ausgangsmenge
- 5 verkürzte Darmstufe von 3 Stunden ohne Milchpulverzugabe
- 6 verkürzte Darmstufe von 3 Stunden mit Milchpulverzugabe

(© IME)

Die Ergebnisse der Resorptionsverfügbarkeit bei verschiedenen Modifikationen der Testdurchführung sind im Vergleich zur Standardvorgehensweise mit und ohne Milchpulverzugabe dargestellt.

Bei Ersatz des Milchpulvers durch eine standardisierte Form wurde wie bei den organischen Schadstoffen auf Kondensmilch zurückgegriffen. Dabei wurde die Zugabemenge an Kondensmilch wiederum anhand des Fettgehalts berechnet, d.h. es wurde die gleiche Menge an Fett zugegeben wie beim Milchpulver. Das dadurch dem Testsystem zugefügte zusätzliche Volumen an Wasser wurde beim Ansatz und der Zugabe an Magensaft berücksichtigt.

Durch die Zugabe von Kondensmilch anstelle von Milchpulver konnte eine leichte Erhöhung des resorptionsverfügbaren Arsen-Anteils von 34,1 % (Milchpulver) auf 38,2 % des Gesamtgehalts (Kondensmilch) festgestellt werden, während bei Cadmium und Blei eine Verringerung der Resorptionsverfügbarkeit von 50,1 % auf 42,3 % (Cadmium) bzw. 23,5 % auf 17,4 % (Blei) zu verzeichnen war.

Im Zuge der Verringerung der Milchmenge im Testsystem wurde die Milchpulvereinwaage auf 1/4 der Ausgangsmenge reduziert (2,5 g Milchpulver anstatt 10,0 g). Die Ergebnisse der Resorptionsverfügbarkeit ergaben eine leichte Verringerung der resorptionsverfügbaren Anteile für Arsen von 34,1 % auf 31,9 % sowie deutlich verringerte resorptionsverfügbare Anteile für Cadmium (31,3 % statt 50,1 %) und Blei (7,1 % statt 23,5 %). Dies verdeutlicht noch einmal den hohen Einfluss der Milch als Nahrungsmittelsurrogat auf die Resorptionsverfügbarkeit auch von anorganischen Schadstoffen.

Die Verkürzung der Darmstufe von 6 Stunden auf 3 Stunden wurde sowohl ohne als auch mit Milchpulver (10 g) als Nahrungsmittelsurrogat durchgeführt. Dabei konnte bei Verkürzung der Darmstufe ohne Milchpulverzugabe entweder eine Erhöhung der Resorptionsverfügbarkeit (Arsen und Cadmium) oder eine leichte Verringerung derselben (Blei) beobachtet werden. Mit Milchpulverzugabe führte die Verkürzung der Darmstufe bei allen drei untersuchten anorganischen Schadstoffen zu einer Erhöhung des resorptionsverfügbaren Anteils gegenüber der bisherigen Standardvorgehensweise (Arsen: 44 % statt 34 %; Blei: 27 % statt 24 %). Allerdings wiesen alle drei Replikate dieser Versuchsvariante sehr hohe Wiederfindungswerte (105 % - 273 %) für Cadmium und Blei auf (vgl. folgende Tabelle 6).

Als mögliche Erklärung für die Erhöhung der Resorptionsverfügbarkeit bei Verkürzung der Darmstufe könnte die zur Verfügung stehende Dauer für eine mögliche RückSORPTION von gut säurelöslichen Metallen herangezogen werden. Es müssen jedoch auch weitere Faktoren in Betracht gezogen werden, da die hohen Wiederfindungen bei Cadmium und Blei gerade in diesen Replikaten ein Anzeichen für weitere methodische oder analytische Schwierigkeiten sind.

Die Reproduzierbarkeit wurde deshalb für die Reduktion der Darmstufe mit und ohne Milchpulverzugabe überprüft. Dabei wurde die Wiederholungsbestimmung durch verschiedene Mitarbeiter durchgeführt, so dass gleichzeitig ein Intralaborvergleich vorgenommen wurde. Zusätzlich wurde die Stabilität der Mobilisate und Bodenproben nach 50 Tagen (Proben mit reduzierter Darmphase und Milchpulverzugabe) überprüft. Die Mobilisate wurden über den angegebenen Zeitraum im Kühlschrank gelagert, die Bodenproben wurden getrocknet und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Ergebnisse sind - exemplarisch für Blei - im Vergleich zur Ausgangsmessung in folgender Tabelle 6 zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Abweichung der beiden unabhängigen Bestimmungen der Resorptionsverfügbarkeit. Für Blei lag der resorptionsverfügbare Anteil bei der Ausgangsmessung z.B. bei 12,1 % (ohne Milchpulverzugabe) bzw. bei 27,5 % (mit Milchpulverzugabe). Bei der Wiederholungsmessung konnten jedoch nur ein verringerter Anteil von 3,3 % (ohne Milchpulverzugabe) und 5,8 % (mit Milchpulverzugabe) nachgewiesen werden. Die Wiederfindung lag jedoch bei der Wiederholungsmessung in einem akzeptablen Bereich von 81,5 % - 106,3 %, wodurch analytische Schwierigkeiten ausgeschlossen werden können.

Tabelle 6: Resorptionsverfügbare Anteile an Blei mit Verkürzung Darmphase von 3 Stunden (Erstmessung, Wiederholungsmessung, Messung der 50 Tage gelagerten Probe)

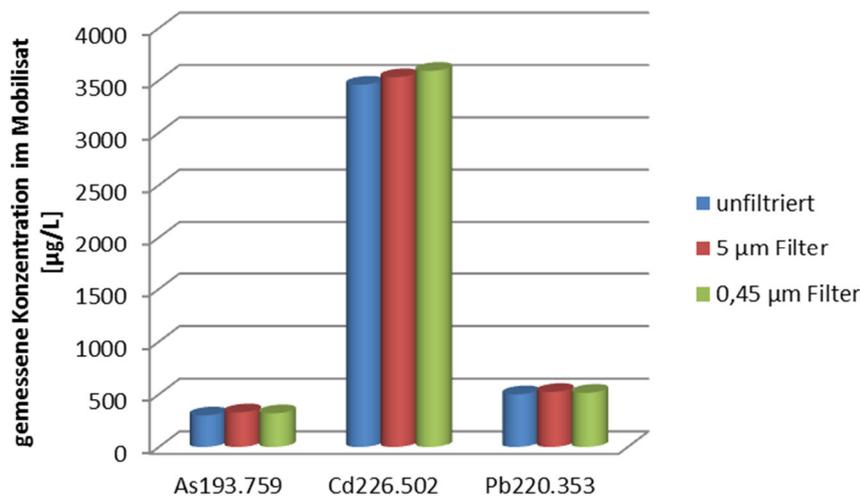
Parameter	Blei				Wiederfindung [%]
	Mobilisierbar	nicht mobilisierbar	Resorptionsverfügbar		
	[µg]	[µg]	[%]	[%]	
reduzierte Darmphase (3h), ohne Milchpulver (Erstmessung)	71,1	510,6	13,4		110,0
	69,1	547,1	13,1	<b>12,1</b>	116,5
	51,0	468,2	9,7		98,2
reduzierte Darmphase (3h), mit Milchpulver (Erstmessung)	143,1	489,0	27,0		119,5
	245,8	1199,6		<b>27,5</b>	273,3
	148,2	405,4	28,0		104,7
reduzierte Darmphase (3h), ohne Milchpulver (Wiederholungsmessung)	18,9	529,0	3,6		103,6
	18,7	501,3	3,5	<b>3,3</b>	98,3
	14,9	547,2	2,8		106,3
reduzierte Darmphase (3h), mit Milchpulver (Wiederholungsmessung)	31,6	505,3	6,0		101,5
	31,1	399,8	5,9	<b>5,8</b>	81,5
	28,9	429,9	5,5		86,7
reduzierte Darmphase (3h), mit Milchpulver (Messung nach 50 Tagen Lagerung)	36,0	399,9	6,8		82,4
	41,5	379,5	7,9	<b>7,2</b>	79,6
	36,5	283,9	6,9		60,6

Die Ergebnisse der 50-Tage gelagerten Proben liegen auf einem ähnlichen Niveau (7,2 %, jedoch mit einer schlechteren Wiederfindung von 60,6 % - 82,4 %), so dass die abweichenden Ergebnisse für die resorptionsverfügbaren Anteile reproduzierbar der Vorgehensweise des jeweiligen Mitarbeiters zugeordnet werden können. Dies lässt auf einen sehr kritischen Arbeitsschritt bei der Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit für anorganische Schadstoffe schließen, der bei veränderter Durchführung zu starken Abweichungen der Ergebnisse führt. Bei anorganischen Schadstoffen liegt die Vermutung nahe, dass die pH-Wert-Einstellung von der Magen- zur Darmstufe einen sehr großen Einfluss auf die gelösten Konzentrationen von Arsen, Blei und Cadmium haben kann. Die verringerten Ergebnisse für die Resorptionsverfügbarkeit könnten darauf zurückzuführen sein, dass bei der pH-Wert-Anhebung von pH 2,0 auf pH 7,5 Metalle ausfallen und nicht mehr in Lösung gebracht werden können. Dies würde dazu führen, dass die ausgefallenen Anteile am Ende der Darmphase mit dem Boden abzentrifugiert werden und somit als nicht-mobilisierbar gelten.

Dieser Arbeitsschritt sollte für die Aktualisierung der DIN19738 genauer durchleuchtet und dann detaillierter festgelegt werden, um eine Über- und vor allem eine Unterschätzung des resorptionsverfügbaren Anteils zu vermeiden.

Zur Bestimmung des Einflusses einer zusätzlichen Filtration des Mobilisats nach Zentrifugation wurden Aliquots der Mobilisate der Standardvorgehensweise mit Milchpulver einmal unfiltriert sowie durch Spritzenvorsatzfilter mit der Porenweite von 5,0 µm bzw. 0,45 µm filtriert, dann aufgeschlossen und analysiert. Die Ergebnisse sind in folgender Abbildung 5 zusammengestellt (dargestellt sind die jeweiligen Mittelwerte aus drei Replikaten).

Abbildung 5: Einfluss der Filtration auf die Konzentration von Arsen, Cadmium und Blei im Mobilisat



(© IME)

Ein Einfluss der Filtration auf die Konzentration der Schadstoffe im Mobilisat war auf Basis der durchgeführten Experimente nicht festzustellen.

Die vom Fraunhofer IME durchgeführten experimentellen Arbeiten im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen in Bezug auf Arsen, Blei und Cadmium lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ▶ Ein Zusatz von Vollmilchpulver erhöht wie im Fall Benzo(a)pyren die Resorptionsverfügbarkeit der Metalle Arsen, Blei und Cadmium.
- ▶ Ein Ersatz des Vollmilchpulvers durch Kondensmilch ergab je nach betrachtetem Parameter leicht erhöhte (Arsen) bzw. verringerte mobilisierbare Anteile (Blei und Cadmium).
- ▶ Eine reduzierte Vollmilchpulverzugabe verringert bei allen untersuchten Metallen den mobilisierbaren Anteil und dies z.T. beträchtlich.
- ▶ Eine Verkürzung der Darmstufe von 6 h auf 3 h erhöht die Resorptionsverfügbarkeit der untersuchten Metalle bei Vollmilchpulverzugabe im untersuchten Boden z.T. deutlich; allerdings besteht hier weiterer Untersuchungsbedarf.
- ▶ Wiederholungsmessungen weisen auf einen kritischen Arbeitsschritt bei der praktischen Durchführung im Zusammenhang mit der Einstellung des pH-Wertes hin; dieser kritische Punkt sollte im Rahmen weiterer Untersuchungen identifiziert und anschließend genau beschrieben werden, um eine Fehleinschätzung der resorptionsverfügbaren Anteils zu vermeiden.
- ▶ Eine Filtration des Mobilisats beeinflusst die Ergebnisse für die Resorptionsverfügbarkeit nicht wesentlich.

## 7.2 Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben

Im Rahmen des Vorhabens wurden zehn von den Bundesländern vorgeschlagene Flächen mit Benzo(a)pyren Gehalten auf dem Niveau der ubiquitären Hintergrundbelastung beprobt, weiterhin eine Fläche im Bereich einer Asche-Phenolhalde. Details hierzu finden sich in den Kapiteln 3.3 und 5.2.

Sowohl die Ermittlung der Gesamtgehalte, als auch der Gehalte im Mobilisat erfolgte dabei als Dreifachbestimmung (drei Replikate). Die jeweils berechneten Mittelwerte inkl. des jeweilig berechneten resorptionsverfügbaren Anteils sind folgender Tabelle 7 zu entnehmen. Die Bestimmung der Gesamtgehalte an Benzo(a)pyren erfolgte dabei für alle elf Bodenproben.

Tabelle 7: Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben (Analytik gemäß DIN 19738 2007-04; mit Vollmilch)

lfd.-Nr.	Probenahmeort	Gesamtgehalt [mg/kg]	Gehalt RV [mg/kg]	RV [%]
1	Braunschweig	0,67	0,14	21,3
2	Oldenburg	0,48	0,12	25,9
3	Leipzig Am Rosenthal	0,94	0,13	13,4
4	Asche-Phenolhalde	0,07	n.b.	n.b.
5	Hamburg Tegelweg	0,59	0,16	27,9
6	Wuppertal Dorrenberg	1,20	0,20	16,5
7	Wuppertal Foresta	2,62	0,28	10,6
8	Duisburg Gartenstraße	0,79	0,16	20,8
9	Duisburg Kruppstraße	0,46	0,14	30,6
10	Köln Riehler Straße	0,79	0,16	20,0
11	Köln Rosenhügel	< 0,03	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt; Gesamtgehalte > 1 mg/kg

Die Gesamtgehalte an Benzo(a)pyren liegen zwischen < 0,03 und 2,62 mg/kg. Neben dem genannten Maximum weist lediglich ein weiterer Boden einen Gesamtgehalt an Benzo(a)pyren oberhalb 1 mg/kg auf. Die ermittelten Gesamtgehalte fallen damit insgesamt deutlich niedriger aus, als auf Grundlage der vorangegangenen Untersuchungen (Gehalte zwischen 1 und 4 mg/kg) erwartet wurde (vgl. Kapitel 5.2).

Weiterhin ergaben die Messungen für zwei Böden Gehalte unterhalb 0,1 mg/kg (Boden Nr. 4 und Nr. 11). Aufgrund der geringen Gesamtgehalte wurde in diesen beiden Fällen auf eine Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit verzichtet. Im Fall der am höchsten belasteten Bodenprobe Nr. 7 wurde exemplarisch zusätzlich zur Variante mit Zugabe von Vollmilchpulver, auch die Variante ohne Zugabe von Vollmilchpulver bearbeitet. Da selbst für diesen Boden der ermittelte resorptionsverfügbare Gehalt ohne Vollmilchpulver unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,09 mg/kg lag, wurde auf die Variante ohne Zugabe von Vollmilchpulver bei den anderen zehn Böden verzichtet.

Beim Vergleich der einzelnen Datensätze fällt auf, dass die beiden Böden mit relativ hohen Gesamtgehalten an Benzo(a)pyren tendenziell die niedrigeren resorptionsverfügbaren Anteile aufweisen (mit 10,6 % bzw. 16,5 %).

Folgende Tabelle 8 enthält die deskriptive Statistik zur Untersuchung der Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben, wobei hier nur diejenigen neun Proben Berücksichtigung finden, für die eine solche Untersuchung überhaupt vorgenommen wurde. Datengrundlage stellen dabei die aus jeweils drei Messungen gemittelten Werte dar. Die resorptionsverfügbaren Gehalte liegen bei einem Mittelwert von 0,17 mg/kg zwischen 0,12 mg/kg und 0,28 mg/kg, die dazugehörigen resorptionsverfügbaren Anteile nehmen Werte zwischen 10,6 % und 30,6 % ein, wobei hier der Mittelwert 20,8 % beträgt.

Tabelle 8: Zusammenfassende Statistik zur Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben (Analytik gemäß DIN 19738 2007-04; mit Vollmilch)

	Gesamtgehalt [mg/kg]	Gehalt RV [mg/kg]	RV [%]
<b>Gültige Fälle</b>	9	9	9
<b>Mittelwert</b>	0,95	0,17	20,8
<b>Median</b>	0,79	0,16	20,8
<b>Standardabweichung</b>	0,67	0,05	6,6
<b>Minimum</b>	0,46	0,12	10,6
<b>Maximum</b>	2,62	0,28	30,6

Für die Resorptionsverfügbarkeit der neun Proben wurden weiterhin die Quantile (= Perzentile) bestimmt. Die berechneten Kenngrößen sind der folgenden Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9: Quantile zur Resorptionsverfügbarkeit der Länderproben (Analytik gemäß DIN 19738 2007-04; mit Vollmilch)

	Gesamtgehalt [mg/kg]	Gehalt RV [mg/kg]	RV [%]
<b>Quantil 5%</b>	0,46	0,12	10,6
<b>Quantil 10%</b>	0,46	0,12	10,6
<b>Quantil 20%</b>	0,48	0,13	13,4
<b>Quantil 30%</b>	0,59	0,14	16,5
<b>Quantil 40%</b>	0,67	0,14	20,0
<b>Quantil 50%</b>	0,79	0,16	20,8
<b>Quantil 60%</b>	0,79	0,16	21,3
<b>Quantil 70%</b>	0,94	0,16	25,9
<b>Quantil 80%</b>	1,20	0,20	27,9
<b>Quantil 90%</b>	2,62	0,28	30,6
<b>Quantil 95%</b>	2,62	0,28	30,6

Das 5. bzw. 10. Perzentil des resorptionsverfügbaren Anteils beträgt demnach 10,6 %. Dieser Wert entspricht dem Minimum der Datengesamtheit; der Median (= 50. Perzentil) berechnet sich auf 20,8 %. Das berechnete 90. bzw. 95. Perzentil der Datenreihe entspricht dem Maximum von 30,6 %.

## 8 Fazit und Ausblick

### 8.1 Fazit der Robustheitsuntersuchungen und verbleibender Klärungsbedarf

Die Ergebnisse der vom Fraunhofer IME durchgeführten Robustheitsuntersuchungen zu den Verfahrensparametern bei der Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit (vgl. Kapitel 7.1) können wie folgt interpretiert werden:

- ▶ Der Einsatz von Nahrungssurrogaten (Vollmilchpulver) ist obligatorisch, ansonsten kommt es zu erheblichen Minderbefunden.
- ▶ Der Ersatz des Vollmilchpulvers durch andere Stoffe wie Kondensmilch bringt keine Vorteile und sollte unter dem Gesichtspunkt der Vereinheitlichung unterbleiben.
- ▶ Die Reduzierung der zugegebenen Menge an Vollmilchpulver führt zu erheblichen Minderbefunden und ist somit nicht zweckdienlich.
- ▶ Eine Verringerung der zugegebenen Menge an Enzymen verursacht Probleme in der Analytik und sollte somit ebenfalls unterbleiben.
- ▶ Eine Rekonstituierung der Enzyme zur Verbesserung ihrer Aktivität bringt letztlich gegenüber der bisherigen Vorgehensweise gleichwertige Ergebnisse und sollte aufgrund der positiven Erfahrungen seitens EUROFINS in den Standard übernommen werden.
- ▶ Die für die drei Replikate einer Versuchsanordnung gemittelten Gesamtbilanzen liegen zumindest für Benzo(a)pyren in der Regel um die 80 %.

Aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen verbleibt Klärungsbedarf in Bezug auf die folgenden Verfahrensparameter:

- ▶ Einsatz von Filtern zur Klärung des Mobilisats: Filter sind zumindest in Hinblick auf die Analytik der Metalle verzichtbar; Daten in Bezug auf organische Schadstoffe (hier Benzo(a)pyren) liegen allerdings nicht vor.
- ▶ Verkürzung der Darmphase: Während für Benzo(a)pyren die Ergebnisse für die verkürzte Variante (3 h) und die Standardvariante (6 h) vergleichbar sind, ergeben sich in Bezug auf die Metalle Abweichungen; hier ist noch eine weitergehende Abklärung erforderlich.
- ▶ Die Gesamtbilanz als Qualitätsmerkmal: welche Möglichkeiten gibt es, die Gesamtbilanz zu verbessern, bzw. sind Gesamtbilanzen um die 100 % verfahrensbedingt unrealistisch (hierzu sind letztlich auch die Ergebnisse des noch durchzuführenden Ringversuchs zu berücksichtigen).
- ▶ Während eine Verringerung der Enzymzugabe als negativ einzustufen ist (s.o), bleibt zu klären, ob eine Erhöhung der Enzymzugabe das Verfahren positiv beeinflusst.

Weitergehende Robustheitsuntersuchungen sollten darüber hinaus folgende Gesichtspunkte aufgreifen:

- ▶ Berücksichtigung weiterer prioritär eingestufte Schadstoffe (z.B. Antimon, Chrom, Nickel, PCB inkl. dl-PCB, PCDD/F und TNT).
- ▶ Berücksichtigung von Böden mit einem Belastungsniveau, das das jeweils andere Ende des Arbeitsbereiches repräsentiert (z.B. ein Boden mit einem deutlich geringeren Gesamtgehalt an Benzo(a)pyren als der verwendete "WO-2" mit einem Gesamtgehalt von 56,6 mg/kg).
- ▶ Ggf. Ersatz der gefriergetrockneten Enzyme durch Ammoniumsulfat-Lösungen.

- ▶ Überprüfung des Einflusses des Wasser/Feststoffverhältnisses.
- ▶ Abschließende Überprüfung des Einflusses der Elutionsdauer der Darmstufe.
- ▶ Evtl. Überprüfung der Zentrifugationsbedingungen, z. B. Überprüfung vergleichbarer Trennleistung durch erhöhte Zentrifugationszeiten bei verringerten g-Zahlen.
- ▶ Abschließende Überprüfung der Porengröße und des verwendeten Materials zur Filtration des Mobilisates bei der Bestimmung resorptionsverfügbarer Gehalte.
- ▶ Konkretisierung der Vorgaben für die Einstellung des pH-Wertes vom Übergang der Magen- in die Darmstufe.
- ▶ Verbesserung der analytischen Aufreinigungsmethoden für organische Substanzen/Testung alternativer Analysen- und Aufreinigungsmethoden.

## 8.2 Vorschlag für eine Aktualisierung der DIN 19738

Ziel des Projektes ist letztlich eine sachgerechte Aktualisierung der bestehenden DIN 19738 (2004-07). Der aktuelle Entwurf hierzu (Stand 29.09.2014) ist dem Bericht als Anlage 1 beigelegt. Die darin vorgenommenen Änderungen bzw. Ergänzungen erfolgten dabei auf Grundlage folgender Erkenntnisse:

- ▶ der vorangegangenen Forschungsvorhaben, wobei hier insbesondere auf das Vorhaben "Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Daten zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden und Bodenmaterialien (FKZ 360 13 018)" hinzuweisen ist (IFUA 2012),
- ▶ des DIN-Arbeitskreises "Bioverfügbarkeit" hinsichtlich der DIN 19738 (NA 119-01-02-02-01), wobei hier insbesondere auch Herr Bornemann als Vertreter der Labore zu nennen ist, und
- ▶ der bisherigen Arbeiten, die im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen in Bezug auf die Resorptionsverfügbarkeit organischer und anorganischer Schadstoffe vom Fraunhofer IME durchgeführt wurden.

Zur besseren Kenntlichmachung sind die wesentlichen Änderungen bzw. Ergänzungen des aktuellen Entwurfs (Stand 29.09.2014) mit erläuternden Kommentaren versehen. Als zentrale Punkte hierzu wären zu nennen (Details vgl. Anlage 1):

- ▶ Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit an der Bodenfraktion  $\leq 2$  mm (Angleichung an die Vorgaben der BBodSchV),
- ▶ Verzicht auf die bisher fakultative Speichelstufe,
- ▶ obligater Zusatz von Vollmilchpulver,
- ▶ Präzisierung der Vorgaben zur Erstellung der synthetischen Verdauungssäfte,
- ▶ obligatorische Bestimmung der nicht resorptionsverfügbaren Gehalte im Sediment und
- ▶ Präzisierung der Vorgaben im Rahmen der Qualitätssicherung.

Im Rahmen weitergehender Untersuchungen im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen sollten in Hinblick auf die weitere Überarbeitung des DIN-Entwurfs insbesondere noch folgende Gesichtspunkte geklärt werden:

- ▶ evtl. Verkürzung Darmstufe
- ▶ Enzyme: gefriergetrocknet oder als Ammonium-Sulfatlösung
- ▶ evtl. Erhöhung der Enzymzugabe

- ▶ evtl. Notwendigkeit einer Filtration bzw. Änderung der Spezifikation (Porenweite)
- ▶ evtl. präzisere Vorgaben zur Aufreinigung und Analytik organischer Schadstoffe
- ▶ ggf. Anpassung der Zielvorgaben für die Gesamtbilanz im Rahmen der Qualitätssicherung (was ist überhaupt realistisch?)

Weiterhin sollten in die nächste überarbeitete Fassung noch folgende Gesichtspunkte integriert werden:

- ▶ Formel zur Berechnung der nicht resorptionsverfügbaren Gehalte im Sediment (vergleichbar mit der Formel zur Berechnung der resorptionsverfügbaren Gehalte),
- ▶ ein Hinweis, dass eine gleichzeitige Bestimmung von anorganischen und organischen Schadstoffen in einem Ansatz nicht möglich ist (Begründung: jeweils unterschiedliche Aufbereitung des Sediments bzw. des Mobilisats, ggf. auch unterschiedliche Filtermaterialien zur Klärung des Mobilisats).

### 8.3 Hinweise im Zusammenhang mit Aktualisierung des Prüfwertes für Benzo(a)pyren

Im Rahmen der Ableitung gebietsbezogener Beurteilungswerte für die Stadt Duisburg wurden insgesamt 37 Datensätze zu Oberbodenproben mit Angaben zu resorptionsverfügbaren Gehalten bzw. Anteilen ausgewertet (s. IFUA 2011). Die dazugehörigen statistischen Kenndaten finden sich in Tabelle 10; dort verzeichnet sind auch die entsprechenden Kenngrößen für die Datensammlung der Länderproben (n = 9) (s. Kapitel 7.2).

Tabelle 10: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (RV) von Benzo(a)pyren (Länderproben vs. Datensammlung Duisburg)

	Gesamtgehalt [mg/kg]	Gehalt RV [mg/kg]	RV [%]	Gesamtgehalt [mg/kg]	Gehalt RV [mg/kg]	RV [%]
<b>Gültige Fälle</b>	9	9	9	37	37	37
<b>Mittelwert</b>	0,95	0,17	20,78	3,88	0,33	16,01
<b>Median</b>	0,79	0,16	20,80	1,80	0,22	14,67
<b>Standardabweichung</b>	0,67	0,05	6,62	8,41	0,28	11,70
<b>Minimum</b>	0,46	0,12	10,60	0,15	0,00	0,08
<b>Maximum</b>	2,62	0,28	30,60	49,28	0,92	46,51
<b>Perzentil 5%</b>			10,6			0,2
<b>Perzentil 10%</b>			10,6			1,6
<b>Perzentil 50%</b>			20,8			14,7
<b>Perzentil 90%</b>			30,6			29,4
<b>Perzentil 95%</b>			30,6			35,8

Daten Länderproben

Datensammlung Duisburg

Zunächst fällt auf, dass das Belastungsniveau der Duisburger Böden in Bezug auf die Gesamtgehalte an Benzo(a)pyren höher ausfällt (Median<sub>Länderproben</sub> = 0,79 mg/kg, Median<sub>Duisburg</sub> = 1,8 mg/kg); auch die Spannweite der Belastung der Proben aus Duisburg ist größer (Werte<sub>Länderproben</sub>: 0,46 mg/kg bis 2,62 mg/kg; Werte<sub>Duisburg</sub>: 0,15 mg/kg bis 49,28 mg/kg).

Werden die resorptionsverfügbaren Anteile verglichen, fällt auf, dass die mittlere Verfügbarkeit der Duisburger Proben gegenüber den Länderdaten geringer ausfällt (Median<sub>Länderproben</sub> = 20,8 %, Median<sub>Duisburg</sub> = 14,7 %). Dies steht in Einklang mit der Erfahrung, dass die resorptionsverfügbaren Anteile bei höheren Gesamtgehalten tendenziell abnehmen.

Besonders interessant ist ein Vergleich des 90. bzw. 95-Perzentils des resorptionsverfügbaren Anteils innerhalb der jeweiligen Datensammlung. Hier zeigt sich in beiden Fällen, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit lediglich 1/3 des Gesamtgehalts an Benzo(a)pyren resorptionsverfügbar ist. Im Umkehrschluss heißt dies, dass in Böden mit Gesamtgehalten an Benzo(a)pyren zwischen 1 mg/kg und 2 mg/kg in der Regel ein resorptionsverfügbarer Gehalt unterhalb von 1 mg/kg zu erwarten ist.

## 9 Quellenverzeichnis

- BBodSchG (1998): Bundes-Bodenschutzgesetz; Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten. BGBl, I G 5702 Nr. 6 vom 24.03.98, S.502-510
- BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. BGBl I 1999, 1554
- DIN EN ISO/IEC 17025 (2005): Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien; Beuth-Verlag, Berlin
- DIN 19738 (2004-07): Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial; Beuth-Verlag, Berlin
- DIN 19747 (2009-07): Untersuchung von Feststoffen – Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufbereitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen; Beuth-Verlag, Berlin
- DIN 38402-41 (1984-05): Ringversuche, Planung und Organisation; Beuth-Verlag, Berlin
- DIN 38402-42 (2005-09): Ringversuche, Auswertung; Beuth-Verlag, Berlin
- IFUA (2011): Gebietsbezogenes Bewertungs- und Maßnahmenkonzept Duisburg; IFUA Projekt GmbH Bielefeld, 07/2011; Gutachten im Auftrag der Stadt Duisburg
- IFUA (2012) Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Daten zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden und Bodenmaterialien – Teil 1; IFUA Projekt GmbH Bielefeld; Gutachten im Auftrag des Bundesumweltamtes, Dessau. FKZ 36013018
- KÖRDEL, W.; BERNHARDT, C.; KAISER, D.; HENNECKE, D. (2011): Untersuchungen zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung; Teil 1 (FKZ 360 13 014), UBA Texte, 68/2011
- LUA NRW (2006): Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen; Hintergrundwerte für Schadstoffe in Siedlungsböden und Ableitung spezifischer Vorsorgeanforderungen für die Verwertung von Bodenmaterial innerhalb des Siedlungsraumes. Diskussionspapier, FB Bodenschutz, Essen, 19.04.2006
- OOMEN, A.; HACK, A.; MINEKUS, M.; et al. (2002): Comparison of Five In Vitro Digestion Models to Study the Bioaccessibility of Soil Contaminants. *Environmental Science & Technology* 36 (15), S. 3326-3334
- SUSCHKE, B.; BORRIS, M.; ROTARD, W. (2010): Expositionsabschätzung von Schadstoffen in Böden durch Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit. *altlasten spektrum* 19 (2010), S. 71-75
- UBA (2011): Umweltbundesamt; Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit; FKZ 3708 72 200, UBA Texte 59/2011

