

TEXTE

59/2011

Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Kon- zeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Biover- fügbarkeit

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 3708 72 200
UBA-FB 001495

**Evaluierung vorhandener
Bewertungsansätze und Entwicklung eines
Konzeptes zur integrierten
Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe
über alle Pfade auf der Grundlage der
Bioverfügbarkeit**

von

Prof. Dr. Rainer M. Macholz, David B. Kaiser
Prof. Dr. Macholz Umweltprojekte GmbH, Stahnsdorf

**Dr. Werner Kördel, Dr. Kerstin Hund-Rinke, Dr. Kerstin Derz,
Cornelia Bernhardt**
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie
(IME), Schmallenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4172.html> verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4804

Durchführung der Studie:	Prof. Dr. Macholz Umweltprojekte GmbH Potsdamer Allee 66/68 14532 Stahnsdorf	Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) Auf dem Aberg 1 57392 Schmallenberg
Abschlussdatum:	Januar 2011	
Herausgeber:	Umweltbundesamt Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau Tel.: 0340/2103-0 Telefax: 0340/2103 2285 E-Mail: info@umweltbundesamt.de Internet: http://www.umweltbundesamt.de http://fuer-mensch-und-umwelt.de/	
Redaktion:	Fachgebiet II 2.6 - Maßnahmen des Bodenschutzes Evelyn Giese	

Dessau-Roßlau, September 2011

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzepts zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Macholz, R. M.; Kaiser, D. B. ¹⁾ Kördel, W.; Hund-Rinke, K.; Derz, K.; Bernhardt, C. ²⁾		8. Abschlussdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) ¹⁾ Prof. Dr. Macholz Umweltprojekte GmbH, Potsdamer Allee 66/68, 14532 Stahnsdorf ²⁾ Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME), Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg		9. Veröffentlichungsdatum
		10. UFOPLAN-Nr. 3708 72 200
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, 06813 Dessau-Roßlau		11. Seitenzahl 343
		12. Literaturangaben 249
		13. Tabellen und Diagramme 19
		14. Abbildungen 15
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung <p>A) Problemstellung: Für die Bewertung von Feststoffgehalten in Böden und deren mögliche Auswirkungen auf die Schutzziele ist die Weiterentwicklung von Untersuchungs- und Bewertungssystemen auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit der Schadstoffgehalte dringend notwendig. Es ist ein Konzept zur integrierten Wirkungsbetrachtung zu entwickeln, das neben dem Verteilungsverhalten von Schadstoffen auf der Grundlage physikalisch-chemischer Eigenschaften vor allem den Anteil berücksichtigt, der tatsächlich die Wirkung verursacht. Die Einbeziehung der Bioverfügbarkeit ordnet sich in den rechtlichen Rahmen ein, der durch das BBodSchG und die BBodSchV vorgegeben ist. Für die Umsetzung ist es erforderlich, ein Konzept und eine Handlungsanleitung zu entwickeln, die eine praxisorientierte Anwendung im Vollzug ermöglichen.</p> <p>B) Handlungsbedarf (BMU; ggf. auch BfS, BfN oder UBA): Entsprechend der in Paragraph 9 BBodSchG und im Anhang 1 der BBodSchV genannten Verfahren wird der Zweck einer Einzelfalluntersuchung nur teilweise erreicht. Insbesondere sind zur Verfügbarkeit von Schadstoffen in Böden über alle Pfade bisher keine geeigneten Methoden benannt. Darüber hinaus besteht die Notwendigkeit, eine Handlungsanleitung zur Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe zu erstellen, mit deren Hilfe die tatsächlichen von schädlichen Bodenveränderungen ausgehenden Gefahren für den Einzelnen oder die Allgemeinheit ermittelt werden insbesondere für den Vollzug. Auch unterschiedliche Mischungen von Ansätzen in einzelnen tangierenden Verordnungen sollen überprüft werden.</p> <p>C) Ziel des Vorhabens ist die Zusammenstellung und Auswertung vorhandener Konzepte zur Beurteilung der Bodenqualität unter Berücksichtigung unterschiedlicher Nutzungsformen. Auf der Grundlage der Bewertung soll ein Konzept zur Einbeziehung der Bioverfügbarkeit bei der Bewertung von Böden entwickelt werden und eine Handlungsanleitung unter Berücksichtigung aller Pfade erarbeitet werden. Das Ergebnis soll im Rahmen eines internationalen Workshops präsentiert und diskutiert werden.</p>		
17. Schlagwörter Feststoffgehalt; Gesamtgehalt; Bewertungsverfahren; Schadstoffgehalt; Schadstoff; Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG); Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV); Leitfaden; Bodenschädigung; Evaluation; Bioverfügbarkeit; Resorptionsverfügbarkeit; Wirkungsanalyse; Stoffbewertung; Bewertungskriterium; Bodenuntersuchung; Extraktionsverfahren; Schadstoffverhalten; Schadstoffverbleib; Bodenschadstoff; Bodennutzung; Schadstoffimmission; Schadstoffaufnahme; Boden		
18. Preis	19. Anhänge 4	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Evaluation of existing assessment approaches and development of a concept for the integrated assessment of the effects of priority pollutants across all pathways on the basis of their bioavailability		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Macholz, R. M.; Kaiser, D. B. ¹⁾ Kördel, W.; Hund-Rinke, K.; Derz, K.; Bernhardt, C. ²⁾		8. Report Date
6. Performing Organisation (Name, Address) ¹⁾ Prof. Dr. Macholz Umweltprojekte GmbH, Potsdamer Allee 66/68, 14532 Stahnsdorf ²⁾ Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME), Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg		9. Publication Date
		10. UFOPLAN-Ref. No. 3708 72 200
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, 06813 Dessau-Roßlau		11. No. of Pages 343
		12. No. of Reference 249
		13. No. of Tables, Diagrams 19
		14. No. of Figures 15
15. Supplementary Notes		
16. Abstract <p>A) The problem: There is an urgent need to further develop investigation and assessment systems for the assessment of pollutant concentrations in soil and their potential effects on relevant protected assets on the basis of bioavailability. A concept for integrated effect analysis has to be developed which considers the distribution behaviour of a contaminant on the basis of its physicochemical properties and focuses especially on that fraction that may actually exert an effect. The inclusion of bioavailability is in keeping with the regulatory framework set by the Federal Soil Protection Act (BBodSchG) and the Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV). Implementation requires the development of a concept and of guidance facilitating its application in enforcement practice.</p> <p>B) Need for action: Case-by-case investigations achieve their objective only partially with the methods referred to in Article 9 BBodSchG and Annex 1 BBodSchV. In particular, no suitable methods have been identified so far which consider the bioavailability of soil contaminants via all pathways. In addition, guidance on how to integrate the bioavailability of soil contaminants needs to be developed which can be used, especially by enforcement authorities, to determine the actual hazards which harmful soil changes presents to individuals and the general public. This should include a review of different combinations of approached applied in relevant legislation.</p> <p>C) The purpose of the project is to compile and evaluate existing concepts for the evaluation of soil quality taking different forms of use into account. Based on this evaluation, a concept for the integration of bioavailability into soil assessment as well as a guidance document are to be developed, taking all pathways into account. The results shall be presented and discussed at an international workshop.</p>		
17. Keywords solid content; total content; assessment systems; pollutant content; pollutant; Federal Soil Protection Act (BBodSchG); Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV); guidance document; harmful soil changes; evaluation; bioavailability; bioaccessibility; effect analysis; substance assessment; assessment criteria; soil assay; extraction method; pollutant behaviour; pollutant continuance in soil; soil pollutant; soil application; pollutant immission; pollutant intake; soil		
18. Price	19. Annexes 4	20.

Kurzfassung des Schlussberichtes

Mit dem Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) wurde 1998 in der Bundesrepublik Deutschland für den nachhaltigen Schutz der Böden die wesentliche fachliche und juristische Grundlage geschaffen, um eine effektive Altlastensanierung und eine Revitalisierung von kontaminierten Standorten und deren Wiedereingliederung in den Wirtschaftskreislauf zu ermöglichen. Eine Aufgabe des BBodSchG ist die nachhaltige Sicherung und Wiederherstellung der Funktionen der Böden. Bei Altlasten liegt in der Regel eine Beeinträchtigung dieser Funktionen vor.

Mit Verabschiedung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) wurden 1999 erstmals bundeseinheitlich festgelegte Untersuchungsmethoden und Prüfwerte festgelegt. Die Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen sind nach dieser Verordnung unter Beachtung der Gegebenheiten des Einzelfalls insbesondere auch anhand von Prüfwerten zu bewerten (BBodSchV, 1999, §4 (1)).

Die Risikoabschätzung von Schadstoffen in Böden basiert derzeit auf den Gesamtgehalten und nur ansatzweise auf mobilen bzw. verfügbaren Gehalten. Allerdings spiegeln Gesamtgehalte bezüglich des jeweiligen Schutzziels und Transferpfades nicht das wahre Risiko von Schadstoffen wider. Nur die experimentell bestimmten verfügbaren/ bioverfügbaren Schadstoffanteile lassen eine realitätsnahe Risikoabschätzung von Bodenverunreinigungen zu. Mit der Bestimmung der Gesamtgehalte werden die von Böden ausgehenden Risiken oft überbewertet. Obwohl Prüfwerte überschritten sind, kann eine Detailuntersuchung unter Einbeziehung der Bioverfügbarkeit ergeben, dass bestimmte Nutzungen auf einer Altlastenfläche möglich sind. Dies wird mit dem Ansatz der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit in der Beurteilung bodenassoziierter Schadstoffe realisiert.

Die BBodSchV enthält bereits die Begriffe der mobilen oder mobilisierbaren Schadstoffgehalte, der Verfügbarkeit und der Bioverfügbarkeit. So wird bei der Ermittlung einer Grundwassergefährdung der mobilisierbare Anteil bestimmt. Ferner erfolgt für einige Metalle die Bestimmung der Prüfwerte anhand des pflanzenverfügbaren Schadstoffanteils mit der Ammoniumnitrat-Extraktion. Für den Transferpfad Boden-Mensch werden Verfahren, welche die Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit von Schadstoffen berücksichtigen, in der BBodSchV (1999) nicht konkretisiert. Demzufolge erfolgt

bislang die Risikoabschätzung für den Menschen zumeist in Abhängigkeit von der Nutzung zu betrachtende Expositionspfade auf der Grundlage der Gesamtgehalte.

Bei den Detailuntersuchungen von Altlasten (gemäß der BBodSchV, 1999) sind Methoden erwünscht, die relativ schnell mit ausreichender Aussageschärfe Ergebnisse liefern. Es ist folglich erstrebenswert nach der Bestimmung der Gesamtgehalte und aufwändigen und zeitintensiven Testverfahren wie Langzeitsäulentests (ökologische Testbatterie) eine Zwischenstufe einzufügen, die wie in **Abbildung 1** den verfügbaren bzw. bioverfügbaren Schadstoffanteil bestimmt. Es ist offensichtlich, dass solche Bodenextraktionsverfahren nicht in jedem Fall die Aussageschärfe aufwändiger Tests haben können. Dennoch ist zu überprüfen, in wie weit einige dieser Tests bereits so weit entwickelt und validiert sind, um in der Routine eingesetzt zu werden. Dies ist Gegenstand des durchgeführten Forschungsvorhabens.

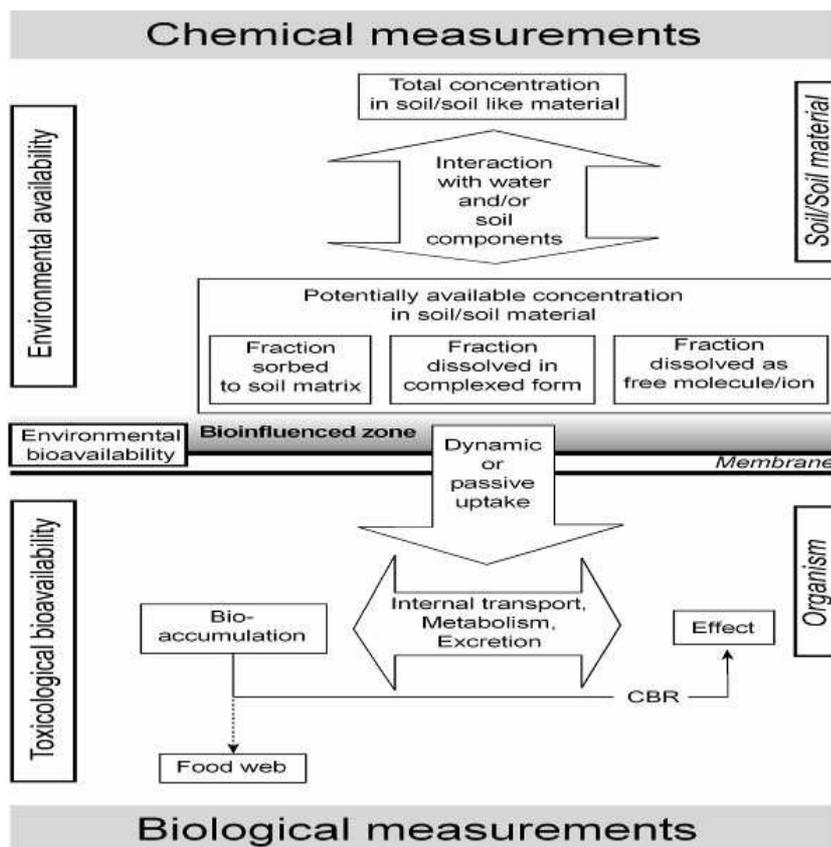


Abbildung 1: Prozesse, die die bioverfügbare Schadstofffraktion bestimmen (in Anlehnung an ISO 17402)

Der in diesem Forschungsvorhaben anhand einer Literaturrecherche untersuchte Ansatz zur Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit besteht im Folgenden: Nach Feststellung der Überschreitung von Prüfwerten in der Orientierenden Untersuchung werden die mobilisierbaren Schadstoffanteile pfadspezifisch experimentell-analytisch bestimmt. Die so ermittelten Schadstoffmengen ermöglichen eine realitätsnähere Expositionsabschätzung, da erst die mobilisierbaren Schadstoffanteile für die Aufnahme durch Menschen, Tiere und Pflanzen verfügbar bzw. resorptionsverfügbar sind und somit bioverfügbar werden.

Es werden vorhandene Konzepte zur Beurteilung der Bodenqualität auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen über alle Wirkungspfade gemäß Anhang 1 der BBodSchV unter Berücksichtigung unterschiedlicher Nutzungsformen zusammengestellt und bewertet. Der Transferpfad Boden-Bodenorganismen wird ebenfalls betrachtet. Eine Handlungsempfehlung zur Berücksichtigung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit einschließlich der Resorptionsverfügbarkeit wurde entwickelt, mit deren Hilfe die von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast ausgehenden Gefahren für den Einzelnen oder die Allgemeinheit im Rahmen der Einzelfallbewertung ermittelt werden können.

Das Ziel war die Erstellung einer integrierten Test- und Bewertungsstrategie unter Einbeziehung verfügbarer/ bioverfügbarer Schadstoffgehalte bei Überschreitung von Prüfwerten und die Ausarbeitung eines Vorschlags unter welchen Bedingungen eine solide integrierte Test- und Bewertungsstrategie in die BBodSchV aufgenommen werden kann.

Für die Wirkungspfade Boden-Grundwasser und Boden-Nutzpflanze existieren bereits in der BBodSchV geeignete und z. T. validierte Methoden zur Abschätzung der mobilen bzw. verfügbaren Schadstoffanteile. Die in der BBodSchV (1999) aufgeführten Methoden für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser sind die Gewinnung des Bodensättigungsextraktes sowie die Extraktion mit Wasser im Schüttelversuch (DIN 38414-4) jeweils für anorganische Stoffe und Säulen- oder Lysimeterversuche für organische Substanzen. Zur Bestimmung einiger Metalle im Transferpfad Boden-Nutzpflanze wird das Ammoniumnitrat-Verfahren (DIN 19730) festgelegt.

Ziel ist es, für die Wirkungspfade Boden-Grundwasser, Boden-Nutzpflanze und Boden-Bodenorganismen die potentiell verfügbaren Schadstoffanteile zu bestimmen, also die Schadstoffanteile, die mit dem Porenwasser im Austausch stehen. Für anorganische Schadstoffe haben sich Extraktionsverfahren mit verdünnter Säure (z.B. 0,43 M HNO₃) oder Säure mit Komplexbildnern als geeignet erwiesen. Die Königswasserextraktion (DIN ISO 11466) soll durch weniger starke Extraktionsmittel ersetzt werden, mit dem Ziel nicht das Ausgangsgestein

aufzulösen, sondern die potentiell verfügbare Konzentration zu bestimmen (z.B. 0,43 M HNO₃). Für organische Kontaminanten hat sich die Extraktion des Bodens mit Wasser und gleichzeitiger Extraktion der Bodenlösung durch eine „dritte Phase“ als geeignet erwiesen. Derzeit werden in ISO TC 190 SC7 WG8 die Methoden zur Extraktion mit Tenax[®] TA und Hydroxypropyl-Cyclodextrin (HPCD) standardisiert. Ziel ist es, alle potentiell verfügbaren Schadstoffanteile von der Bodenmatrix abzulösen, also die maximale Konzentration, die für eine Grundwasserkontamination sowie für eine Aufnahme durch Pflanzen und Bodenorganismen, zur Verfügung steht. Die Bestimmung des aktuell verfügbaren Schadstoffanteils, also des Anteils, der im Porenwasser vorliegt, erfolgt für Metalle und organische Kontaminanten über die Extraktion mit Wasser oder Neutralsalzlösungen. Für Metalle und Organika, die im Boden mobil sind und bei denen somit der Expositionspfad über das Porenwasser dominiert, kann eine Bewertung über diese Pfade erfolgen. Es besteht Bedarf für die Weiterentwicklung im Entwurf vorliegender methodischer Ansätze mit dem Ziel der Erarbeitung internationaler Standards bei Berücksichtigung aller diesbezüglichen Anforderungen an die Qualitätssicherung (Ringversuche, Validierung). Die Standardisierung der geeigneten Verfahren sollte von deutscher Seite vom DIN und FBU kritisch begleitet werden. Es besteht außerdem ein Bedarf für die Weiterentwicklung von bereits national und international standardisierten Methoden im Hinblick unter Beachtung des internationalen Erkenntnisfortschritts.

Neben den Begriffen der Verfügbarkeit und Bioverfügbarkeit hat sich der Begriff der (oralen) Resorptionsverfügbarkeit in der Altlastenbewertung etabliert. Darunter ist die Menge an Schadstoffen zu verstehen, die nach oraler Aufnahme von Böden im menschlichen Verdauungstrakt von der Bodenmatrix desorbiert, in Lösung übergeht und somit für die Resorption (Übergang der gelösten Substanz aus der Magen- bzw. Darm-Lösung durch die jeweilige Membran in den Blutkreislauf) potentiell zur Verfügung steht. Die tatsächliche Resorption durch die Membran kann mit vereinfachten chemischen Extraktionsmethoden nicht abgeschätzt werden. Hierzu sind aufwendige in-vivo-Verfahren notwendig.

Für den Wirkungspfad Boden-Mensch hat sich die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738-2004 auf nationaler Ebene als geeignet erwiesen. Hiermit können die zur oralen Resorption verfügbaren Fraktionen im menschlichen Verdauungstrakt unter physiologienahen Bedingungen extrahiert und analysiert werden. Die Methode ist bereits standardisiert und für die Stoffe As, Cd, Ni und Pb validiert. Das Verfahren stellt ein zeit- und kostengünstiges Extraktionsverfahren dar. Bei Überschreitung von Prüfwerten wird für den Transferpfad Boden-Mensch im Vollzug der Simulationsversuch zur Ermittlung des zur oralen Resorption verfügbaren Schadstoffanteils bereits durchgeführt. Eine Verankerung in der BBodSchV wird daher empfohlen.

Es sind weiterführende Laborvergleichsuntersuchungen und Ringtests durchzuführen, mit dem Ziel, die Methode für zusätzliche prioritäre Schadstoffe (besonders Organika) zu validieren.

Bisher existieren keine oder nur bedingt geeignete Verfahren für die Bestimmung der inhalativen und dermalen Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe im Rahmen einer für Routine-Laboratorien üblichen Praxistauglichkeit.

Abstract of final report

In 1998 the Federal Soil Protection Act (BBodSchG) created the technically and legally basis for the sustainable soil protection in Germany with the aim of the effective environmental remediation and revitalisation of contaminated sites and their reintegration in economic cycle. The sustainable protection and recovery of soil functions is the key task of the BBodSchG.

In 1999 The Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) determined for the first time national methods of investigation and trigger values. The results of the orientation survey have to be evaluated on the basis of trigger values in compliance with the conditions of a case-by-case basis within the frame of BBodSchV (BBodSchV, 1999, § 4 (1)).

Currently, the risk assessment of pollutants in soils bases on the total content and just rudimentarily on the mobile or available part. However the total content does not reflect the real risk of pollutants to the respective protection goals and pathways. The realistically risk assessment will be executed only by experimentally determined availability or bioavailability fraction of pollutants. The risks of soil contamination will be overestimated with determining the solid content of pollutants. Although trigger values are exceeded, a detailed investigation (according to the BBodSchV, 1999) including the approach of bioavailability can yield, that case-specific uses of contaminated sites are possible. This will be realised with the aid of the approach of bioavailability in the risk assessment of soil-bounded pollutants.

The BBodSchV already includes the terms of mobile and mobilisable part of pollutants, the availability and bioavailability. The determination of groundwater contamination bases on the mobilizable amount. Furthermore, the trigger values for the most priority metals in the transfer path soil-plant are determined by the plant-availability amount of pollutants through the extraction with ammonium nitrate. Methods taking the availability or bioavailability of pollutants into account for the transfer path soil-human are currently not considered in the BBodSchV. Therefore, the risk assessment for the transfer path soil-human bases on the total content of soil pollutants in dependence on the usage and the corresponding exposure pathways.

For the detailed investigation (according to the BBodSchV, 1999) methods are required, which provide results relative fast with sufficient significance. Therefore it is desirable to insert an

intermediate stage, which determines in common with Figure 1 the availability or bioavailability part of pollutant, between the determination of total contents and expensive respectively time consuming procedures e.g. long-term percolation test. It is obvious, that this kind of soil extraction procedures are not be comparable with complex procedures, e.g. ecotoxicological tests, according to their less accuracy. However, the task is to review how far some of these extraction procedures are already approved and validated to apply the suitable procedures in the routine investigation. This is the purpose of this research project.

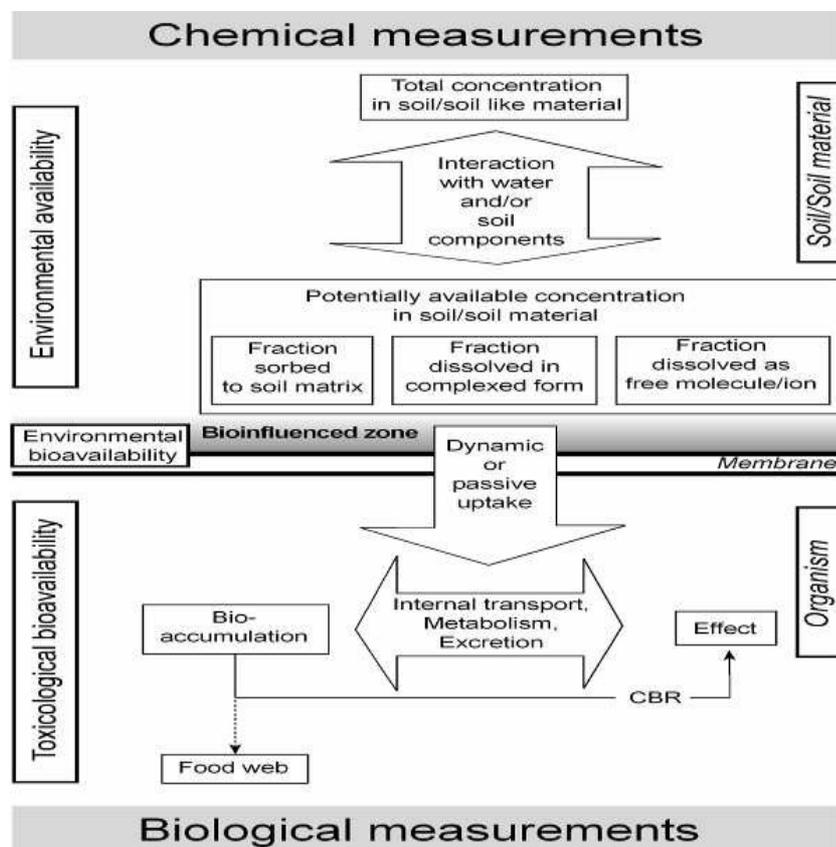


Figure 1: From total concentration in soil to effect (ISO 17402)

The approach to regard the bioavailability was investigated in this research project by a literature research. The results show that: After the exceeding of trigger values is noticed in the orientated investigation, the mobilizable part of pollutants will be determined path-specific in an experimental-analytical approach. These determined amounts of pollutants allow a realistically risk assessment, because only the mobilizable part of pollutants are availability for the intake of human, animal and plants respectively are bioaccessibility, thus bioavailability.

All existing concepts for the evaluation of soil quality on the basis of bioavailability across all pathways according the Annex 1 of the BBodSchV will be compiled and evaluated in addition of the different kind of (land) uses. The transfer path soil-soil organism will be considered as well. A guidance document for the consideration of availability/ bioavailability including bioaccessibility was developed. So the hazards of soil pollutants and contaminated sites for one single or the general public will be determined within the frame of a case-by-case review.

An integrated test- and assessment-strategy including the availability/ bioavailability after the exceeding of trigger values has been created, as well as a recommendation on which conditions a reliable test- and assessment-strategy can be included into the BBodSchV.

Reliable and partially validated procedures for the pathway soil-groundwater and soil-plant to assess the mobile respectively availability parts of pollutants already exist in the BBodSchV (1999). The noted methods in the BBodSchV (1999) for the pathway soil-groundwater are the soil saturation extract test and the extraction with water at the batch test (DIN 38414-4) both for inorganic substances. For organic contaminants the percolation test and the lysimeter procedure are noted. The noted method in the BBodSchV (1999) to determine the most priority metals at the transfer path soil-plant is the Ammonium nitrate procedure (DIN 19730).

The approach for the pathways soil-groundwater, soil-plant and soil-soil organism is to assess the potential available parts of pollutants, so this fraction on exchange with the pore water. The extraction method with diluted acid (e.g. 0.43 M HNO₃) or acid with complexing agent was found suitable for inorganic pollutants. The extraction by aqua regia (DIN ISO 11466) should be replaced by less strong extractants. Instead of the complete dissolving of sediments by aqua regia, the potential available concentration (e.g. 0.43 M HNO₃) should be determined. The extraction of soils with water with simultaneous extraction of the soil solution by a "third phase" was found suitable for organic pollutants. Currently the extraction methods with Tenax[®] TA and Hydroxypropyl-Cyclodextrin will be standardised in the ISO TC 190/SC 7/WG 8. The approach is to solve all potential available parts of pollutants from the soil matrix, respectively the maximum concentration, which is available for the transfer into groundwater and also for the intake by plants or soil organism. The actual available part of pollutants, i.e. the available part in pore water, will be measured by extraction with water or neutral salt solution for metals and organic contaminants. For the metals and organic compounds, which are mobilizable in soils and thereby the exposition path via the pore water dominates, an assessment across these pathways is possible. The further development of technical standards (drafts have been submitted) is required for international

standardisation in compliance with all requirements for quality management systems. The standardisations of reliable methods have to be supervised by the DIN (German Institute for Standardisation) and FBU (Expert Council on Procedures and Methods for Soil Investigations of the Federal Environmental Agency). The further development of already standardised methods at national and international level is required with relation to the international advances in knowledge.

Beside the terms of availability and bioavailability at the assessment of contaminated sites the term of the (oral) bioaccessibility has established. The bioaccessible fraction include this part of pollutants, which desorbed from the soil matrix after the oral intake of soils into the human gastrointestinal tract, dissolved in solution and therefore potential available for the resorption (transfer of the dissolved substances from the gastric and intestinal solution through the actually membrane into the blood circulation). Simple chemical extraction tests are not qualified to estimate the actually resorption. For this purpose extensive in-vivo procedures are necessary.

The estimation of bioaccessibility according to the DIN 19738 is getting reliable for the pathway soil-human on national level. With this method it is possible to extract and analyse the bioaccessible fraction in the human gastrointestinal tract on physiological based conditions. This method is standardised and validated for the substances As, Cd, Ni and Pb. The procedure is a time- and cost-effective extraction test. After the exceeding of trigger values for the transfer path soil-human the extraction test to estimate the bioaccessibility according the DIN 19738 will be applied already in the enforcement. Therefore the establishment into the BBodSchV is recommended. Further laboratories comparative studies and ring tests are required to validate this method for further priority pollutants (especially organic contaminants).

For the estimation of inhalativ or dermal bioaccessibility of soil bounded pollutants no or only partly reliable procedures in the frame of best laboratory practices exist.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	4
Glossar	8
Tabellenverzeichnis	10
Abbildungsverzeichnis	11
Anhangverzeichnis	12
I. Zusammenfassung.....	13
II. Einleitung.....	16
III. Aufgabenstellung/Zielsetzung	21
IV. Bearbeitungsstrategie	22
V. Pfad Boden-Grundwasser	23
5.1 Extraktionsverfahren	23
5.2 Geochemische Modellierung	29
5.3 Modellierung organischer Kontaminanten	32
VI. Prinzipiell abbaubare Schadstoffgehalte in Böden	33
6.1 SFE (Supercritical fluid extraction)	33
6.1.1 Literaturrecherche	33
6.1.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerung für SFE	44
6.2 3-Phasen-Extraktion, nicht-erschöpfende Lösungsmittlextraktion und partielle Oxidation	46
6.2.1 Literaturrecherche	46
6.2.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	70
VII. Transferpfad Boden-Pflanze	75
7.1 Metalle	75
7.2 Organische Kontaminanten	87
VIII. Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit am Beispiel der Bodenorganismen.....	90
8.1 Schadstoffaufnahme über Porenwasser	90
8.1.1 Literaturrecherche	90
8.1.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	116
8.2 Schadstoffaufnahme über Futter oder Bodenkontakt	123
8.2.1 Literaturrecherche	123
8.2.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	138
8.3 Vergleich Extraktionsmittel und Expositionspfad	150

IX. Transferpfad Boden-Mensch	153
9.1 Resorptionsverfügbarkeit	153
9.1.1 Gastrointestinaltrakt	153
9.1.2 Literaturrecherche	155
9.1.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	215
9.2 Hautpenetration.....	219
9.2.1 Haut	219
9.2.2 Literaturrecherche	220
9.2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	246
9.3 Aufnahme über die Lunge	252
9.3.1 Respirationstrakt	252
9.3.2 Literaturrecherche	255
9.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	268
X. Test- und Bewertungsstrategie	279
10.1 Pfad Boden-Grundwasser	280
10.1.1 Metalle	281
10.1.2 Organische Kontaminanten.....	284
10.2 Erfassung abbaubarer organischer Schadstofffraktionen	286
10.3 Transferpfad Boden-Pflanze.....	289
10.3.1 Pflanzenaufnahme von Schwermetallen.....	290
10.3.2 Pflanzenaufnahme von organischen Kontaminanten.....	292
10.4 Transferpfad Boden-Bodenorganismen.....	293
10.4.1 Metalle	296
10.4.2 Organische Schadstoffe	297
10.5 Direktpfad Boden-Mensch	299
XI. Empfehlungen zur Einbeziehung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit in die Bodenschutzgesetzgebung	310
11.1 Gegenwärtiger Stand der Berücksichtigung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit von Bodenkontaminanten	311
11.2 Aussagekraft der verschiedenen Bestimmungsverfahren.....	312
11.2.1 Bestimmung von Gesamtgehalten.....	312
11.2.2 Bestimmung potentiell verfügbarer Schadstoffanteile	312
11.2.3 Bestimmung aktuell verfügbarer Schadstoffanteile.....	313
11.2.4 Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit.....	313

11.3	Einbeziehung der Verfügbarkeit von Schadstoffen bei der Überschreitung von Vorsorgewerten.....	314
11.4	Einbeziehung der Verfügbarkeit von Schadstoffen bei der Überschreitung von Prüfwerten im Pfad Boden-Mensch	315
11.5	Weitere Möglichkeiten der Einbeziehung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in die Bewertung von Böden bei der Überschreitung von Prüfwerten – Wiedernutzbarmachung von Flächen (Pfad Boden-Grundwasser, Boden-Pflanze) ..	316
XII.	Ausblick und Forschungsbedarf	317
XIII.	Literatur.....	320

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen	
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ASE	Atomemissionsspektrometrie
AV	Absorptionsverfügbarkeit
ADI	Duldbare tägliche Aufnahme (accepted daily intake)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BaP	Benzo(a)pyren
BARGE	Europäische Forschungsgruppe zur Bioverfügbarkeit (Bioavailability Research Group Europe)
BAT	Biologischer Arbeitsplatztoleranzwert
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BCF	Biokonzentrationsfaktor (bioconcentration factor)
BCR-Verfahren	Community Bureau of Reference
BfR	Bundesinstitut für Risikoforschung
BGS	British Geological Survey
C _{org}	Siehe OC
CB	Chlorbenzol
CFU	Koloniebildende Einheit (colony forming unit)
CMR-Stoffe	cancerogene, mutagene, reproduktionstoxische Stoffe
CRM	Zertifizierte Referenzmaterialien
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DGT	Diffuse Gradienten in dünnen Filmen (Diffuse gradients in thin films)
DIR	Tägliche Aufnahmerate (daily intake rate)
DNT	Dinitrotoluol
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DOM	Gelöstes organisches Material (dissolved organic matter)
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority)
EMPA	Elektron Mikrosonde (electron microprobe)

(US) EPA	US-amerikanische Umweltbehörde (Environmental Protection Agency)
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchungen (Umweltbundesamt)
F-Fraktion	rapidly released fraction
GC	Gaschromatograph
GC-FID	Gaschromatograph-flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer
GC-ECD	Gaschromatograph-Elektroneinfangdetektor
GE	gastric extraction
GHS	Globally Harmonized System of Classification and Labeling Scheme
GIT	Gastrointestinaltrakt
GJST	Magensaft-Simulationstest (gastric juice simulation test)
HPCD	Hydroxypropyl-Cyclodextrin
HP- β -CD	Hydroxylpropyl- β -Cyclodextrin
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschromatograph
HPLC-UV	Hochdruck-Flüssigkeitschromatograph
HPLC-UV/DAD/F	Hochdruck-Flüssigkeitschromatograph
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-AES	Induktiv gekoppeltes Plasma – Atomemissionsspektrometrie
ICP-ES	Induktiv gekoppeltes Plasma – Emissionsspektrometrie
ICP-HG	Induktiv gekoppeltes Plasma – Hydridtechnik
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma – Massenspektrometrie
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektrometrie
IE	Darm-Extraktion (intestinal extraction)
IEUBK	Integriertes biokinetisches Expositionsaufnahmemodel (integrated exposure uptake biokinetic model)
I-TEq	Internationale Toxizitätsäquivalente
K_H	Henrykonstante
K_{OW}	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAS	linear alkylbenzene sulfonates
LSC	Sigma Laboratory centrifuge
L/S	liquid to soil ratio (Flüssigkeits/Feststoff-Verhältnis); analog hierzu W/F
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration

MCL	Maßnahmewert in Dänemark (maximum contaminant levels)
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MPN	„Most probable number“, „wahrscheinlichste Keimzahl“ (Methode zur Bestimmung der Zellzahl bei sehr niedrigen Zellkonzentrationen)
Na ₂ -DTPA	Dinatrium-Diethylentriaminpentaessigsäure
NAPL	non aqueous phase liquid
NER	Nichtextrahierbare Rückstände
NRW	Nordrhein-Westfalen
n.a.	nicht abgeleitet
n.b.	nicht bestimmt
OC	organischer Kohlenstoff (organic carbon)
OM	organisches Material (organic matter)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCA	Principle Component Analysis
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PDMS	Polydemethylsiloxan
PEV	Penetrationsverfügbarkeit
PFE	Flüssigkeitsdruck-Extraktion (Pressurised fluid extraction)
PM	Particulate Matter
POP	Persistente Organische Schadstoffe (persistent organic pollutants)
RBV	Relative Bioverfügbarkeit
REACH	Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals)
RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (auch Hexogen genannt); <i>Research Department Explosive / Royal Demolition Explosive</i>
RV	Resorptionsverfügbarkeit
SFE	supercritical fluid extraction
SPMD	semi-permeable membrane devices
SPE	solid phase extraction
SPME	solid phase microextraction
SSFE	sequential supercritical fluid extraction

STV	Sprengstofftypische Verbindungen
TCDD	Tetrachlordibenzodioxin
TBLM	Terrestrial Biotic Ligand Models
TDI	Tolerierte Tagesdosis (tolerable daily intake)
TEA	Triethanolamin
Tenax [®] TA	Durchlässiges Polymerharz (basierend auf 2,6-Diphenylether)
TEWL	transepidermale Wasserverlust
TM	Trockenmasse
TNB	Trinitrobenzol
TNT	Trinitrotoluol
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TRD	tolerierbare resorbierte Dosis
UHQ-(Wasser)	Ultra-high-quality-(Wasser)
W/F	Wasser/Feststoff-Verhältnis
WHK _{max}	maximale Wasserhaltekapazität
XAD [®]	Polymer-Absorberharz
Abkürzungen der in-vitro-Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit	
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
IVG	in-vitro-Gastrointestinal-Verfahren
IVG-AB	in-vitro-Gastrointestinal- Verfahren mit Absorption
PBET	physiologienahes Extraktionsverfahren (physiological based extraction test)
PREP	physiologierelevantes Extraktionsverfahren (Physiological Relevant Extraction Procedure)
PSI	physiologically based small intestine
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment
SBET bzw. SBRC	löslichkeitsabhängiges Extraktionsverfahren (Solubility Based Extraction Test), entwickelt durch Solubility/Bioavailability Research Consortium
SHIME	Simulation der menschlichen mikrobiellen Darmflora von Kindern (Simulator of Human Intestinal Microbial Ecosystem of Infants)
TIM	TNO Gastrointestinal Model (TNO Nutrition: unabhängiges Forschungsinstitut aus den Niederlanden)
Chemische Elemente und Ionen nach Nomenklatur, Maßeinheiten nach DIN (außer Zoll)	

Glossar

Absolute Bioverfügbarkeit	Aufgenommene Fraktion, die in den Kreislauf (Blutkreislauf) des Organismus absorbiert wird.
Absorption	Prozess der Aufnahme eines Stoffes in die zu absorbierende Phase.
Adsorption	Prozess der Anreicherung eines Stoffes an der Oberfläche eines Festkörpers bzw. an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen.
Bioverfügbarkeit (bioavailability)	Grad, bis zu dem Chemikalien im Boden durch menschliche oder ökologische Rezeptoren absorbiert oder metabolisiert werden oder für den Austausch zwischen biologischen Systemen zur Verfügung stehen. [ISO 17402:2007]
Bioverfügbare Fraktion	Menge einer im Boden vorliegenden Chemikalie, die den Körperkreislauf (Blutkreislauf) erreicht. [ISO 17924:2007]
Gastrointestinaltrakt	Der Verdauungstrakt in dem Organe für die Aufnahme, Zerkleinerung und Weitertransport der Nahrung zuständig sind, um diese zu verdauen und die darin enthaltenen Nährstoffe für den Körper verfügbar zu machen.
In-vitro-Verfahren	Verfahren, die in einer künstlichen Umgebung außerhalb eines lebenden Organismus durchgeführt werden (z.B. im Reagenzglas)
In-vivo-Verfahren	Verfahren, in denen Prozesse im lebendigen Organismus untersucht werden
Penetration	Vorgang in der Pharmazie, bei dem eine Substanz in die Haut eindringt.
Penetrationsverfügbarkeit	Menge eines gebundenen Stoffes, die auf der Haut freigesetzt wird und somit zur Penetration zur Verfügung steht.
Perkutane Absorption	Aufnahme eines Stoffes durch die Hautschicht (dermale Aufnahme).
Permeation	Vorgang, bei dem eine Substanz einen festen Körper durchdringt.
Relative Bioverfügbarkeit	Bioverfügbarkeit einer Substanz im Feststoff relativ zu der Bioverfügbarkeit der Substanz in gelöster Form in Wasser.
Resorption	Aufnahme flüssiger oder gelöster Stoffe in die Blut- bzw. Lymphbahnen.

Resorptionsverfügbarkeit (bioaccessibility)	Prozentualer Übergang eines chemischen Elements oder einer chemischen Verbindung von der festen Probe in die wässrige Phase des nach dieser Norm festgelegten <i>in-vitro</i> -Prüfsystems. Bezugsgröße ist der nach Aufschluss oder Extraktion analysierte konventionelle Gesamtgehalt der festen Probe. [DIN 19738:2004]
Resorptionsverfügbare Fraktion	Menge einer Chemikalie im Boden oder Bodenmaterial, die in den Verdauungssäften (des Menschen) freigesetzt wird und somit für die Absorption zur Verfügung steht. [ISO 17924:2007]
Respiration	Atmung
Respirationstrakt	Der Atemtrakt eines Organismus mit den für die Atmung zuständigen Organen.
Verfügbarkeit	Anteil des Kontaminanten, der, durch einen Desorptionsprozess physikalisch-chemisch bedingt, für die Organismen potentiell verfügbar ist. [ISO 17402:2007]
aktuelle Verfügbarkeit	Schadstoffkonzentration im Porenwasser
potentielle Verfügbarkeit	Menge eines Schadstoffes, die prinzipiell und somit innerhalb eines bewertungsrelevanten Zeitraumes freigesetzt werden kann

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Problematik der derzeitigen Bewertungsstrategie zur Beurteilung der Schutzziele/Bodenfunktion	19
Tabelle 2:	Sequentielles Extraktionsschema (nach Zeien & Brümmer, 1991)	27
Tabelle 3:	Potentielle Extraktionsmittel zur Erfassung des bioverfügbaren Schadstoffanteils	45
Tabelle 4:	Potentielle Extraktionsmittel zur Erfassung des bioverfügbaren Schadstoffanteils mit Bezug zu biologischen Prozessen	72
Tabelle 5:	Anwendung chemischer Extraktions- und Fraktionierungsverfahren zur Beurteilung von Umweltbelastungen mit Metallen und Halbmetallen in terrestrischen Ökosystemen und Korrelation mit biologischer Aufnahme	80
Tabelle 6:	Ermittelte Transferfaktoren für HCB.....	88
Tabelle 7:	Potentielle Extraktionsmittel zur Erfassung des bioverfügbaren Schadstoffanteils	118
Tabelle 8:	Expositionspfade in Abhängigkeit des Schadstoffs und des Organismus (Zusammenfassung der vorangestellten Literaturstellen)	139
Tabelle 9:	Organische Schadstoffe – Schematische Darstellung der Beziehung von Organismus und postuliertem Expositionspfad.....	146
Tabelle 10:	Schwermetalle – Schematische Darstellung der Beziehung von Organismus und postuliertem Expositionspfad.....	147
Tabelle 11:	Zusammenschau von Bodenorganismus, Schadstoff, Extraktionsmittel und Expositionspfad.....	151
Tabelle 12:	Prüfverfahren zur Resorptionsverfügbarkeit für verunreinigte Böden mit Korrelation zu in-vivo-Daten (nach DIN ISO/TS 17924-2008 und Grøn, 2005; verändert).....	216
Tabelle 13:	Dermale Absorption von organischen Substanzen im Boden (nach McKone, 1990).....	251
Tabelle 14:	Depositionen von Feinpartikeln im menschlichen Atemtrakt (nach Kahr und Kuenstl, 2004)	272
Tabelle 15:	Depositionsraten (nach Eikmann & Eikmann, 1995; In: BAGS, 2000)	273
Tabelle 16:	Numerische Werte der Trennkurve nach DIN EN 481 zur Erfassung der arbeitsmedizinischen relevanten Aerosolanteile, bezogen auf das luftgetragene Aerosol (nach: Anonymus, 1998; verändert).....	274

Tabelle 17:	Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse für die Standortböden in Abhängigkeit der Schadstoffbelastung und Schlussfolgerungen.....	288
Tabelle 18:	In Abhängigkeit von der Nutzung zu betrachtende Expositionspfade (Quelle: Bundesanzeiger 161a, 1999).....	300
Tabelle 19:	Angenommene Resorptionsverfügbarkeiten für die Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten (Quelle: UBA, 1999)	302

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Prozesse, die die bioverfügbare Schadstofffraktion bestimmen (in Anlehnung an ISO 17402).....	17
Abbildung 2:	Verteilungsprozesse im Boden – Metalle.....	30
Abbildung 3:	Der schematische Aufbau des menschlichen Gastrointestinaltrakts	153
Abbildung 4:	Aufbauschema der Haut mit Horn- und Keimschicht (Epidermis), Lederhaut (Korium) und Unterhautgewebe (Subcutis).....	219
Abbildung 5:	Prozesse nach der Inhalation: Exhalation, Clearance, Deposition und Resorption.....	252
Abbildung 6:	Prozentsatz retinierter Partikel in den verschiedenen Regionen des Respirationstraktes.....	272
Abbildung 7:	Trennkurve für den eintambaren, thorakalen und aveolengängigen luftgetragenen Staubes im Atembereich.....	274
Abbildung 8:	Bilanzierungsschema für die inhalative Aufnahme partikelgebundener Schadstoffe	276
Abbildung 9:	Strategien zur Erfassung verfügbarer Schwermetalle – Ermittlung der Quellstärke	281
Abbildung 10:	Strategien zur Erfassung verfügbarer organischer Kontaminanten.....	284
Abbildung 11:	Vorgehensweise für die Erfassung und Bewertung abbaubarer Schadstofffraktionen (Hund-Rinke et al., 2010)	289
Abbildung 12:	Test- und Bewertungsstrategie für Metalle	292
Abbildung 13:	Auswirkungen von Metallkonzentrationen auf terrestrische Organismen	294
Abbildung 14:	Auswirkungen von organischen Kontaminanten auf terrestrische Organismen	294
Abbildung 15:	Berücksichtigung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit für den Wirkungspfad Boden-Mensch	299

Anhangverzeichnis

- Anhang 1: Methodenkurzbeschreibung
- Anhang 2: Ergebnisse aus der Befragung der Fachbehörden
- Anhang 3: Bioverfügbarkeiten nach oraler, dermaler und inhalativer Aufnahme sowie TRD-Werte (aus der Literaturrecherche zusammengetragen)
- Anhang 4: Überblick zu beiden Workshops

I. Zusammenfassung

Mit Verabschiedung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) wurden 1999 erstmals bundeseinheitlich festgelegte Untersuchungsmethoden und Prüfwerte festgelegt, die bei der Gefährdungseinschätzung von Verdachtsflächen, altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten anzuwenden sind. Die Risikoabschätzung von Schadstoffen in Böden basiert derzeit auf den Gesamtgehalten und nur ansatzweise auf mobilen bzw. verfügbaren Gehalten. Allerdings spiegeln Gesamtgehalte bezüglich des jeweiligen Schutzziels und Transferpfades nicht das wahre Risiko von Schadstoffen wider. Nur die experimentell bestimmten verfügbaren/bioverfügbaren Schadstoffanteile lassen eine realitätsnahe Risikoabschätzung von Bodenverunreinigungen zu. Mit der Bestimmung der Gesamtgehalte werden die von Böden ausgehenden Risiken oft überbewertet. Obwohl Prüfwerte überschritten sind, kann eine Detailuntersuchung unter Einbeziehung der Bioverfügbarkeit ergeben, dass bestimmte Nutzungen auf einer Altlastenfläche möglich sind. Dies wird mit dem Ansatz der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit in der Beurteilung bodenassoziierter Schadstoffe realisiert.

Der in diesem Forschungsvorhaben theoretisch untersuchte Ansatz zur Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit besteht im Folgenden: Nach Feststellung der Überschreitung von Prüfwerten in der Orientierenden Untersuchung werden die mobilisierbaren Schadstoffanteile pfadspezifisch experimentell-analytisch bestimmt. Die so ermittelten Schadstoffmengen ermöglichen eine realitätsnähere Expositionsabschätzung, da erst die mobilisierbaren Schadstoffanteile für die Aufnahme durch Menschen, Tiere und Pflanzen verfügbar sind und somit bioverfügbar werden.

Es werden vorhandene Konzepte zur Beurteilung der Bodenqualität auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen über alle Wirkungspfade gemäß Anhang 1 der BBodSchV unter Berücksichtigung unterschiedlicher Nutzungsformen zusammengestellt und bewertet. Der Wirkungspfad Boden-Bodenorganismen wird ebenfalls untersucht. Eine Handlungsempfehlung zur Berücksichtigung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit einschließlich der Resorptionsverfügbarkeit wurde entwickelt, mit deren Hilfe die von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast ausgehenden Gefahren für den Einzelnen oder die Allgemeinheit im Rahmen der Einzelfallbewertung ermittelt werden können.

Das Ziel war die Erstellung einer integrierten Test- und Bewertungsstrategie unter Einbeziehung verfügbarer/bioverfügbarer Schadstoffgehalte bei Überschreitung von Prüfwerten und die

Ausarbeitung eines Vorschlags unter welchen Bedingungen eine solide integrierte Test- und Bewertungsstrategie in die BBodSchV aufgenommen werden kann.

Für den Wirkungspfad Boden-Mensch hat sich die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738-2004 als geeignet erwiesen. Hiermit können die zur oralen Resorption verfügbaren Fraktionen im menschlichen Verdauungstrakt unter physiologienahen Bedingungen extrahiert und analysiert werden. Die Methode ist bereits standardisiert und für die Stoffe As, Cd, Ni und Pb validiert. Die Aufnahme des Verfahrens in die BBodSchV wird empfohlen. Es sind weiterführende Laborvergleichsuntersuchungen und Ringtests durchzuführen, mit dem Ziel, die Methode für zusätzliche prioritäre Schadstoffe zu validieren.

Bisher existieren keine oder nur bedingt geeignete Verfahren für die Bestimmung der inhalativen und dermalen Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe im Rahmen einer für Routine-Laboratorien üblichen Praxistauglichkeit.

Für die Wirkungspfade Boden-Grundwasser und Boden-Nutzpflanze existieren bereits in der BBodSchV geeignete und z. T. validierte Methoden zur Abschätzung der mobilen bzw. verfügbaren Schadstoffanteile. Die aufgeführten Methoden sind für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser die Schüttel- und Perkolationsversuche und für den Pfad Boden-Nutzpflanze das Ammoniumnitrat-Verfahren.

Des Weiteren sind für die Wirkungspfade Boden-Grundwasser, Boden-Nutzpflanze und Boden-Bodenorganismen die potentiell verfügbaren Schadstoffanteile zu bestimmen, also diejenigen Schadstoffanteile, die mit dem Porenwasser im Austausch stehen. Für anorganische Schadstoffe haben sich Extraktionsverfahren mit verdünnter Säure (z.B. 0,43 M HNO₃) oder Säure mit Komplexbildnern als geeignet erwiesen. Für organische Kontaminanten hat sich die Extraktion des Bodens mit Wasser und gleichzeitiger Extraktion der Bodenlösung durch eine „dritte Phase“ als geeignet erwiesen. Derzeit werden in ISO/TC 190/SC 7/WG 8 die Methoden zur Extraktion mit Tenax[®] TA und Hydroxypropyl-Cyclodextrin (HPCD) standardisiert. Ziel ist es, alle potentiell verfügbaren Schadstoffanteile von der Bodenmatrix abzulösen, also die maximale Konzentration, die für eine Grundwasserkontamination sowie für eine Aufnahme durch Pflanzen und Bodenorganismen, zur Verfügung steht. Die Bestimmung des aktuell verfügbaren Schadstoffanteils, also der Anteil, der im Porenwasser vorliegt, erfolgt für Metalle und organische Kontaminanten über die Extraktion mit Wasser oder Neutralsalzlösungen. Für

Metalle und Organika, die im Boden mobil sind und bei denen somit der Expositionspfad über das Porenwasser dominiert, kann eine Bewertung über diese Pfade erfolgen.

Es besteht Bedarf für die Weiterentwicklung im Entwurf vorliegender methodischer Ansätze mit dem Ziel der Erarbeitung internationaler Standards bei Berücksichtigung aller diesbezüglichen Anforderungen an die Qualitätssicherung (Ringversuche, Validierung). Die Standardisierung der geeigneten Verfahren sollte von deutscher Seite vom DIN und FBU kritisch begleitet werden. Es besteht außerdem ein Bedarf für die Weiterentwicklung von bereits national und international standardisierten Methoden im Hinblick unter Beachtung des internationalen Erkenntnisfortschritts.

II. Einleitung

Wesentliche fachliche und juristische Grundlagen sind mit dem BBodSchG geschaffen worden, um eine effektive Altlastensanierung und eine Revitalisierung von kontaminierten Industriestandorten und deren Wiedereingliederung in den Wirtschaftskreislauf zu ermöglichen.

Nach § 9, Absatz 1 BBodSchG ist bei Überschreitung festgesetzter Prüfwerte der BBodSchV durch die zuständige Behörde eine weitergehende Sachverhaltsermittlung im Einzelfall vorzunehmen, die dann die Grundlage für die abschließende Gefahrenbeurteilung ist.

Inhaltliche und konzeptionelle Ausführungen beschränken sich im Wesentlichen darauf, dass durch Detailuntersuchungen festgestellt werden soll, „ob sich aus räumlich begrenzten Anreicherungen von Schadstoffen innerhalb einer Verdachtsfläche oder altlastenverdächtigen Fläche Gefahren ergeben und ob und wie eine Abgrenzung von nicht belasteten Flächen geboten ist“ (§ 3 Abs. 5) und „die für die Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die für die verschiedenen Wirkungspfade bedeutsamen mobilen oder mobilisierbaren Anteile der Schadstoffgehalte, geklärt werden“ sollen (BBodSchV, Anhang 1 Nr. 1.2).

Danach sind im Rahmen der Einzelfalluntersuchung insbesondere

- Art und Konzentration der Schadstoffe
- die Möglichkeit ihrer Ausbreitung in die Umwelt (Verfügbarkeit für Transportprozesse)
- die Möglichkeit ihrer **Aufnahme (Verfügbarkeit der Schadstoffe)** durch Menschen, Tiere und Pflanzen zu berücksichtigen.

In DIN ISO 17402 “Soil Quality – Requirements and guidance for selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials” wird betont, dass unerwünschte Effekte durch Schadstoffe nicht direkt mit deren Gesamtgehalten in Böden korrelieren, denn terrestrische Organismen, Pflanzen und der Mensch reagieren auf den für den jeweiligen Organismus bioverfügbaren Anteil, also auf den Anteil, der vom Organismus aufgenommen werden kann. Die konservative Annahme, dass der Gesamtgehalt auch verfügbar/bioverfügbar sei, kann nur für eine erste Einschätzung herangezogen werden. Eine valide Risikobewertung braucht integrierte Test- und Bewertungsstrategien, die auf der realen Exposition, also auf verfügbare bzw. bioverfügbare Schadstoffanteile beruht. Die folgende **Abbildung 1** verdeutlicht den Unterschied zwischen Gesamtgehalt, verfügbarem und bioverfügbarem Gehalt. Sie zeigt des Weiteren die komplexen Reaktionen zwischen

Bodenmatrix und Porenwasser und ihren Bestandteilen wie Tonminerale, Eisen- und Manganoxide, Humus sowie der im Porenwasser aufgelösten Huminstoffe, pH-Wert, Salzgehalt usw. auf. Als Summe dieser Adsorptions-/ Desorptions- und Austauschprozesse erhält man z.B. die in Bodenlösung vorliegende verfügbare Konzentration. Diese wiederum ist keine Konstante, da sie durch Abbau-, Transformations- und Festlegungsprozesse ständig modifiziert wird. Am realen Standort wird diese Dynamik während Regenereignissen weiter verschärft. Im Prinzip sollte die verfügbare Schadstoffkonzentration durch chemische Extraktionsverfahren jedoch weitgehend erfassbar sein. Die verfügbaren Konzentrationen beschreiben somit die Schadstoffkonzentration in einer Lösung, mit der Organismen exponiert werden und aus der sie Schadstoffe aufnehmen können. Dies schließt zunächst Komplexierungen und Anlagerungen an Makromoleküle in der Bodenlösung mit ein.

Exposition muss sich an den Lebensbedingungen der zu untersuchenden Organismen und deren Aufnahmemechanismen orientieren. Dies können z.B. das Porenwasser, Humuspartikel, Pflanzen, Nahrung usw. darstellen. Bioverfügbarkeit gibt es somit nicht als alleinstehenden Begriff, sondern er ist immer mit bioverfügbar für einen spezifischen Rezeptororganismus bzw. über einen Expositionspfad verknüpft.

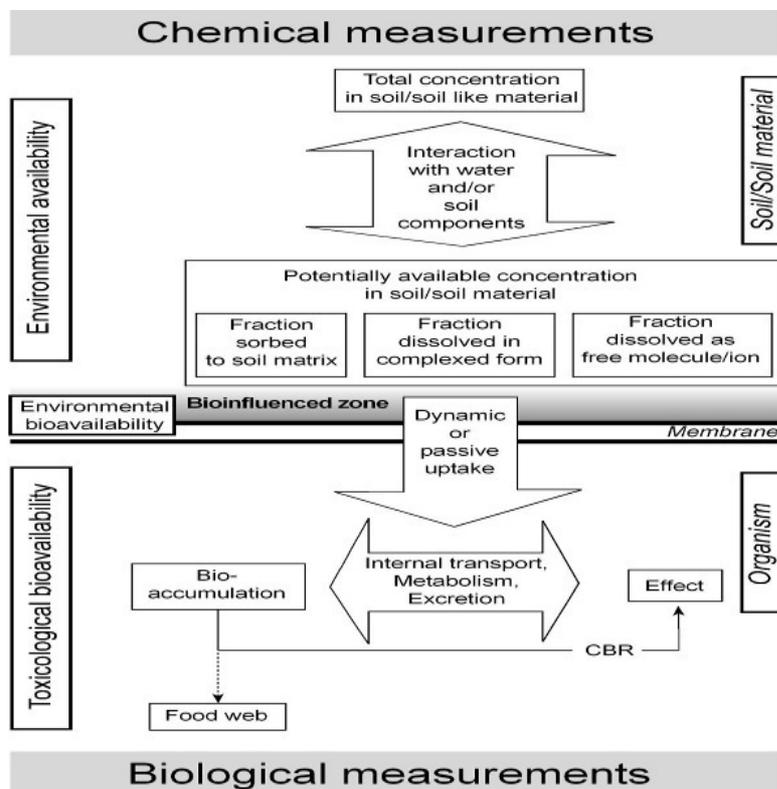


Abbildung 1: Prozesse, die die bioverfügbare Schadstofffraktion bestimmen (in Anlehnung an ISO 17402)

Für den Menschen ist z.B. zwischen oraler, inhalativer und dermalen Aufnahme zu differenzieren. Analog gilt das für Bodenorganismen (Aufnahme über das Porenwasser und /oder über die Nahrung) und Pflanzen (Aufnahmen über Wurzel und/oder über das Blatt).

Die Messung der Bioverfügbarkeit erweist sich des Weiteren in der Regel als schwierig, da im Organismus gleichzeitig Verteilungs-, Entgiftungs-, und Ausscheidungsreaktionen ablaufen. Testsysteme zur Erfassung bioverfügbarer Anteile müssen daher eindeutig definiert sein und es muss ein adäquates Testsystem mit Anleitung, wie erarbeitete Ergebnisse zu bewerten sind, vorliegen.

Bei den Detailuntersuchungen von Altlasten sind Methoden erwünscht, die relativ schnell mit ausreichender Aussageschärfe Ergebnisse liefern. Es ist also erstrebenswert zwischen Gesamtgehalten und aufwändigen und zeitintensiven Testverfahren wie Langzeitsäulentests (ökologische Testbatterie) eine Zwischenstufe einzuschieben, die wie in **Abbildung 1** den verfügbaren bzw. bioverfügbaren Schadstoffanteil bestimmt. Es ist offensichtlich, dass solche Bodenextraktionsverfahren nicht die Aussageschärfe aufwändiger Tests haben können; es ist jedoch zu prüfen, in wie weit einige bereits so weit entwickelt und validiert sind, um in der Routine eingesetzt zu werden.

Tabelle 1: Problematik der derzeitigen Bewertungsstrategie zur Beurteilung der Schutzziele/Bodenfunktion

Bodenorganismen Lebensraumfunktion	Mikroorganismen Stoffumwandlungs- funktion	Nutzpflanzen Produktionsfunktion	Grundwasser Rückhaltefunktion	Menschliche Gesundheit Direkte Exposition	
				oral	dermal
Derzeitige Bewertungsstrategie: Gesamtgehalte und ansatzweise mobile Gehalte					
<u>Grundlage:</u> Gesamtgehalte <u>Werteableitung:</u> FAME, DIBAEX bzw. SSD auf Basis von EC _x -Werten, und NOEC - Werten; in der Regel keine Berücksichtigung von Abbau (Konzentrationsminderung) in den Tests zur EC _x -Ermittlung	<u>Grundlage:</u> Prinzipielle Abbaubarkeit/ Persistenz der Schadstoffe <u>Werteableitung:</u> Bislang nicht vorliegend	<u>Grundlage:</u> Konzentration im NH ₄ NO ₃ -Extrakt bzw. Gesamtgehalten zur Berücksichtigung des anhaftenden Bodens <u>Werteableitung:</u> Korrelation von Konzentration im NH ₄ NO ₃ -Extrakt zu Gehalten in Pflanze bzw. Gesamtgehalte	<u>Grundlage:</u> Elutionsverfahren (Schüttel- oder Säulenversuch) <u>Werteableitung:</u> Tox und Ökotox mit Modellierung von Quellterm → Grundwasser	<u>Grundlage:</u> Gesamtgehalte bzw. Magen/Darm Simulation <u>Werteableitung:</u> Basis: Gesamtgehalte Unter Berücksichtigung von 100%-Resorption. Bereits genutzt: Magen-Darm-Simulation zur Bestimmung der resorbierbaren Anteile	<u>Grundlage:</u> Gesamtgehalte <u>Werteableitung:</u> theoretisches Stofftransportmodell und wenige experimentell gewonnene Daten zur Simulation der Hautresorption

Problematik der Bewertungsstrategie: Inhomogenität in Test- und Bewertungsstrategie					
Bei gleichen Gesamtgehalten unterschiedliche Effektausprägung entsprechend Bindung/Festlegung am Boden/Ausgangsgestein	Ausmaß und Geschwindigkeit von Abbau schwer voraussagbar aufgrund einer Überlagerung von verschiedenen Bodeneigenschaften (z.B. Festlegung, pH, mikrobielle Besiedlung)	Für organische Schadstoffe Korrelation von Bodengehalten und Pflanzengehalten nicht ausreichend belegt; Aufnahme von anhaftenden Bodenpartikeln durch Nutzvieh bislang nicht berücksichtigt.	Unzureichende Modellierung des Abbaus, der Festlegung und des Transports (preferential flow) in der ungesättigten Bodenzone ⇒ Konzentration im Eluat ist nicht deckungsgleich mit Konzentration, die Grundwasserleiter erreicht.	Unzureichende Validierung der Magen-Darm-Simulation	Fehlendes Test- bzw. Modellierungssystem

III. Aufgabenstellung/Zielsetzung

Aufgabe war es, in einer Literaturstudie abzuklären, welche Verfahren zur Erfassung der Bioverfügbarkeit (Extraktionsverfahren) prinzipiell geeignet und welche ausreichend abgesichert sind, um für die wichtigsten vom Boden ausgehenden Transferpfade, die verfügbaren bzw. bioverfügbaren Schadstoffanteile abzubilden. Dies sind:

- Transferpfad Boden – Bodenorganismen, Erfassung von für Bodenorganismen verfügbare/bioverfügbare Schadstoffanteile
- Transferpfad Boden – Mensch, Erfassung der für den Menschen über den oralen, inhalativen und dermalen Pfad aufnehmbaren Schadstoffanteile.
- Transferpfad Boden- Grundwasser, Ermittlung der Quellstärke
- Erfassung prinzipiell abbaubarer Anteile von prioritären organischen Schadstoffen in Altlasten
- Transferpfad Boden – Pflanze, Erfassung pflanzenverfügbarer Schadstoffanteile

Ziel war es, soweit wie möglich

- geeignete Verfahren zur schutzartbezogenen Erfassung der verfügbaren/bioverfügbaren Schadstoffanteile zu identifizieren
- geeignete und bereits genormte Verfahren für die kurzfristige Berücksichtigung in der Novellierung der BBodSchV vorzuschlagen
- Verfahren, die ausreichend erprobt oder sogar validiert wurden für die Normung vorzuschlagen bzw. an der Normung aktiv mitzuarbeiten
- diese Verfahren einem Expertenkreis vorzustellen und die Anwendbarkeit im Vollzug zu diskutieren
- zielgerichtete notwendige Forschung aufzuzeigen, um vielversprechende Verfahren weiterzuentwickeln
- einen Vorschlag für einen Handlungsrahmen/ein Konzept zur integrierten Wirkungsbetrachtung zu erarbeiten

IV. Bearbeitungsstrategie

Die Bearbeitungsstrategie des Forschungsvorhabens gliedert sich wie folgt:

1. Untergliederung in die einzelnen Schutzziele und Aufnahmepfade, die im BBodSchG bzw. in der BBodSchV aufgeführt sind:
 - menschliche Gesundheit mit oraler Aufnahme (Magen-Darm-Simulation), Hautpenetration und inhalativer Aufnahme
 - Pflanzenaufnahme prioritärer organischer Kontaminanten und Metallen unter Berücksichtigung von Aufnahme- und Verteilungsmechanismen
 - abiotische und biotische Abbau-, Stoffumwandlungs- und Festlegungsprozesse
 - Mobilität in Böden \Rightarrow Schutz von Grundwasser und Oberflächengewässer, Verwertung von Materialien
 - Unerwünschte Wirkungen auf Bodenorganismen; Exposition überwiegend über Porenwasser oder Nahrung
2. Für jeden Transferpfad wurde die aktuelle Literatur ausgewertet. Des Weiteren flossen vor allem der Kenntnisstand und die aktuelle Diskussion in relevanten Arbeitskreisen mit in die Beurteilung der Verfahren ein.
3. Ausgehend von dem aktuellen Kenntnisstand wurden Test- und Bewertungsstrategien für die einzelnen Bodenfunktionen bzw. -schutzziele erarbeitet.
4. Diese Strategien wurden sowohl bilateral Experten in den Niederlanden als auch Fachleuten aus Bundes- und Länderbehörden vorgestellt und mit ihnen diskutiert.
5. Die wissenschaftliche Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt während der GDCh-SETAC-Jahrestagung in Dessau.
6. Es wurde eine Befragung der Unteren Bodenschutzbehörden zu den Erfahrungen im Umgang mit dem Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit (gemäß DIN 19738) in der Risikoabschätzung durchgeführt und ausgewertet.
7. Die Ergebnisse dieses Forschungsberichtes wurden mit Vertretern der Vollzugspraxis in einem Workshop diskutiert.

V. Pfad Boden-Grundwasser

Zur Bewertung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser sieht die BBodSchV die Durchführung der Sickerwasserprognose vor. In der Verordnung selbst fehlen jedoch konkrete methodische Regelungen über die praktische Ausführung von Sickerwasserprognosen. Insbesondere die Maßnahmen zur Ermittlung der Schadstofffreisetzung aus Böden und Materialien lassen einen breiten Interpretationsspielraum zu. In dem Kapitel wird daher das verfügbare Methodenspektrum auf der Basis des aktuellen Diskussionsstandes in verschiedenen Expertengremien zusammengestellt.

5.1 Extraktionsverfahren

In der Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei Detailuntersuchungen der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), des Altlastenausschusses (ALA) und des Unterausschusses Sickerwasserprognose (Stand 12/2008) wird in Kapitel 6 festgestellt:

„Durch geeignete Untersuchungen (entsprechende Elutionsmethoden) gilt es, die Konzentration im Sickerwasser in der Quelle für den gegenwärtigen Zeitpunkt abzuschätzen. In weiteren Schritten ist die zeitliche Entwicklung der Konzentration zu betrachten sowie die zukünftige mobilisierbare Stoffmasse und die Emissionsdauer der Quelle abzuschätzen.

Konzentrationen und mobilisierbare Massen der Schadstoffe der belasteten Bereiche sind grundlegende Eingangsdaten für die Transportbetrachtung“.

In Kapitel 6 folgt des Weiteren:

Nicht selten wird in der Praxis als worst-case Szenario für Schwermetalle eine mobilisierbare Masse von 100 % des Gesamtgehaltes (Königswasserextraktion) unterstellt. Realistischer für die „überschaubare Zukunft“ ist jedoch eine Abschätzung der mobilisierbaren Masse an Schadstoffen mit Hilfe weniger starker Extraktionsmitteln.

Bei organischen Stoffen kann die mobilisierbare Masse im Sinne einer worst-case-Betrachtung mit 100 % des Gesamtgehaltes angesetzt werden.

Mit dem üblichen Vokabular in der Verfügbarkeits/Bioverfügbarkeits - Forschung heißt dies: Bestimmung der aktuell verfügbaren Schadstoffgehalte im Porenwasser und Berücksichtigung der Abhängigkeit der aktuell verfügbaren Schadstoffkonzentration im Porenwasser von wesentlichen Bodenparameter, die sich über eine „überschaubare Zukunft“ z.B. durch Nutzungsänderung, weitere Einträge und Klimaveränderungen verändern können.

Des Weiteren sollte die Königswasserextraktion durch weniger starke Extraktionsmittel ersetzt werden; d.h. nicht das Ausgangsgestein auflösen, sondern die potentiell verfügbare Konzentration bestimmen (z.B. 0,43 M HNO₃).

Das prinzipiell verfügbare Methodenspektrum und Hinweise zur Anwendung enthält ISO 18 772 „Soil quality – Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials.“ Die mit der „Guidance“ eng verknüpften Richtlinien bestehen aus der DIN ISO/TS Serie 21268 1 bis 4:

Bodenbeschaffenheit – Eluierungsverfahren für die anschließende chemische und ökotoxikologische Untersuchung von Boden und von Bodenmaterialien:

Teil 1: Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/ Feststoffverhältnis von 2 l/ kg
Trockenmasse

Teil 2: Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/ Feststoffverhältnis von 10 l/ kg
Trockenmasse

Teil 3: Perkolationsstest im Aufwärtsstrom

Teil 4: Einfluss des pH-Wertes unter vorheriger Säure/Base-Zugabe

DIN- und ISO-Normen differenzieren dabei zwischen Prüfungen zur grundlegenden Charakterisierung und Übereinstimmungsuntersuchungen.

Beide Kategorien werden in den Normen wie folgt definiert:

- a) Prüfungen zur „grundlegenden Charakterisierung“ werden durchgeführt, um Angaben über das kurzfristige und langfristige Auslaugungsverhalten und zu den charakteristischen Eigenschaften von Materialien zu erhalten. Diese festgelegten Prüfungen berücksichtigen Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisse (L/S), Zusammensetzung des Auslaugungsmittels, Faktoren, die die Auslaugbarkeit bestimmen, wie z.B. pH-Wert, Redoxpotential, Komplexbildungsvermögen, Rolle des gelösten organischen Kohlenstoffs (englisch: dissolved organic carbon, DOC), Alterung des Materials und physikalische Parameter.
- b) „Übereinstimmungsuntersuchungen“ werden durchgeführt, um festzustellen, ob das Material einem spezifischen Verhalten oder spezifischen Bezugswerten entspricht. Diese Prüfverfahren konzentrieren sich auf die Schlüsselvariablen und das Auslaugungsverhalten, die zuvor in den Prüfungen zur grundlegenden Charakterisierung festgestellt wurden.

DIN ISO/TS 21268 1 und 2 gehören somit zur Kategorie b), während DIN ISO/TS 21268 3 und 4 Kategorie a) zugeordnet werden.

Die DIN ISO Serie wurde bisher nicht durch Ringtests validiert. Innerhalb von CEN /TC 292/WG 6 /Basic characterization tests for leaching behaviour" wurde ein umfangreiches Basispapier unter dem Titel „Evaluation of ruggedness testing needs for the percolation test, pH dependence leaching test and monolith leaching tests based on existing information“ erarbeitet. Wie der Titel bereits ausdrückt, wurde der derzeitige Kenntnisstand zusammengestellt und die Kenntnislücken dargestellt, die vor einer Normung auf CEN –Ebene und vor der Durchführung von Ringtests noch geschlossen werden sollte.

Da bedingt durch die anstehende Novellierung des BBodSchG und der BBodSchV in Deutschland nicht dieses vom CEN-Normen-Ausschuss geforderte Zeitfenster für all diese Überprüfungen zur Verfügung stand, wurden auf Grundlage der im BMBF-Vorhaben „Sickerwasserprognose“ erarbeiteten Ergebnisse, zwei Richtlinien erstellt:

DIN 19529 „Elution von Feststoffen-Schüttelverfahren mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm – Übereinstimmungsuntersuchungen“ und DIN 19528 „Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm.“ Diese Richtlinie enthält zwei Teile: Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest.

In beiden Richtlinien sind die einzelnen Arbeitsschritte exakter wie in den DIN ISO Richtlinien beschrieben. Darüber hinaus wurde im Auftrag des UBA von der BAM ein Ringtest organisiert und ausgewertet. Zur Vereinfachung der Testdurchführung wurde das Säulenverfahren auch zu einem „Schnelltest“ weiterentwickelt, bei dem keine Elutionskinetik aufgenommen, sondern nur die Kontaminantenkonzentration im Eluat bei einem Feststoff/Wasserverhältnis von 1/2 bestimmt wird. Dieser Schnelltest wird somit zu einer Übereinstimmungsuntersuchung zurückgestuft. Auch für organische Stoffe wurde ein Schüttelversuch entwickelt und durch einen Laborvergleichstest validiert: E DIN 19527 „Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoffverhältnis von 2 l/kg“.

In einem UBA-Vorhaben „Evaluierung des Schüttelverfahrens DIN 19527 und des Säulenverfahrens DIN 19528 für ausgewählte Böden und Bodenmaterialien verschiedener Gehalte für prioritäre organische Schadstoffe“ – FKZ 37 09 74 232 wird die Durchführbarkeit,

Anwendungsbreite und Robustheit des Schüttelversuchs für organische Stoffe sowie die Vergleichbarkeit von Schüttel- und Säulenversuch für organische Stoffe untersucht. Des Weiteren ist ein vergleichender Ringversuch mit beiden Verfahren unter Einbeziehung verschiedener Kontaminatengruppen (PAK, PCB, MKW und Phenole) sowie Böden unterschiedlicher Eigenschaften geplant.

Neben diesen national und international genormten Verfahren zur Erfassung der Kontaminantenkonzentration in der Porenlösung und der Abhängigkeit dieser Konzentration von pH-Wert und der Dauer der Elution werden weitere Extraktionsverfahren entwickelt und in der Forschung eingesetzt, um die Bindung der Metalle an verschiedenen Bodenbestandteile zu erfassen. Eine ausführliche, sequentielle Extraktion wurde z.B. von der Arbeitsgruppe von Prof. Brümmer vorgeschlagen (Zeien und Brümmer, 1991). Andere sind z.B. in den Tabellen zur Pflanzenverfügbarkeit kurz dargestellt:

Tabelle 2: Sequentielles Extraktionsschema (nach Zeien & Brümmer, 1991)

Fraktion	Extraktionsmittel	Extraktionszeit	Bindungsform
1. Mobile Fraktion	1 M NH_4NO_3	24 h schütteln	wasserlösliche und austauschbare Schwermetalle sowie leicht lösliche metallorganische Komplexe
2. Leicht nachlieferbare Fraktion	1 M $\text{NH}_4 \text{OAc}$ pH 6,0	24 h schütteln	spezifisch adsorbierte, oberflächennah okkludierte und an CaCO_3 gebundene Formen sowie metallorganische Komplexe geringer Bindungsstärke
3. In Mn-Oxiden, okkludierte Fraktion	0,1 M $\text{NH}_2 \text{OH-HCl}$ +1 M NH_4OAc pH 6,0 bzw. 5,5	30 Min schütteln	restliche spezifisch adsorbierte Formen und geringe Anteile organisch gebundener Metalle
4. organisch gebundene Fraktion	0,025 M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ pH 4,6	90 Min schütteln	organisch gebundene Fraktion
5. In schlecht kristallinen Fe-Oxiden okkludierte Fraktion	0,2 M NH_4 - Oxalatpuffer pH 3,25	4 h schütteln	an schlecht kristallinen Fe-Oxiden gebundene Fraktion
6. In kristallinen Fe-Oxiden okkludierte Fraktion	0,1 M Ascorbinsäure in 0,2 N Oxalatpuffer pH 3,25	30 Min kochen	an kristallinen Fe-Oxiden gebundene Fraktion
7. Residual gebundene Fraktion	Königswasser	24 h schütteln	Gesamtgehalte

Einen anderen Weg beschreiten die Modellierer um Comans und Dijkstra. Auf ihre Anregung hin wird derzeit in ISO/TC 190/SC 7/WG 6 „Leaching“ eine Serie von Verfahren normiert, um die für die Adsorption von Schwermetallen wichtigsten Sorptionsstellen zu charakterisieren.

Dies sind:

ISO CD 12 782 Soil quality – Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and soil materials

Part 1: Extraction of amorphous iron (hydr) oxides with ascorbic acid

Part 2: Extraction of iron (hydr) oxides with dithionite

Part 3: Extraction of aluminium (hydr) oxides with aluminium oxalate-oxalic acid

Part 4: Extraction of humic substances from solid samples

Part 5: Extraction of humic substances from aqueous samples

Mit dieser ausführlicheren Charakterisierung der Böden und der Bodenlösung sowie der Bestimmung der potentiell verfügbaren Metallfraktion (Extraktion mit 0,43 M HNO_3) und der aktuell verfügbaren Metallfraktion (Extraktion mit CaCl_2 -Lösung) lässt sich die im Folgenden beschriebene geochemische Modellierung durchführen. Mit den aufgeführten Verfahren werden die notwendigen Inputdaten für die Modellierung erarbeitet.

Zur Bestimmung der potentiell verfügbaren Schadstoffkonzentrationen organischer Kontaminanten wurden die sogenannten Dreiphasen-Extraktionen entwickelt. Der Boden wird dabei mit Wasser extrahiert und die Bodenlösung gleichzeitig mit einem Sorptionsmaterial, das die organischen apolaren Verbindungen aus der Wasserphase bindet, extrahiert. Somit wird der mit dem Porenwasser im Gleichgewicht stehende Schadstoffanteil – also der potentiell verfügbare Anteil dargestellt, der gleichzeitig wie bei Metallen eine wichtige Eingangsgröße in Modellierung und Bewertung erfasst (siehe auch Kapitel 6).

Die bisher vorgestellten Methoden sind bis auf den Säulenversuch alles Schüttelverfahren, in der innerhalb einer relative kurzen Versuchszeit (z.B. 24 h) die Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Verschiedene Autoren (z.B. Fedotov et al., in press; Grathwohl & Susset, 2008) betonen jedoch, dass für Erfassung eines zeitabhängigen Quellterms für Metalle und auch für organische Kontaminanten, deren Freisetzung kinetisch kontrolliert ist, entsprechende dynamische Verfahren wie die Säulenmethode mit einem Versuchszeitraum von mehreren Tagen bis Wochen eingesetzt werden sollte. Fedotov et al. (in press) beschreiben in ihrem Übersichtartikel Vor- und Nachteile der Schüttelverfahren und weisen darauf hin, dass bei Schüttelversuchen die Information zur Desorptionskinetik nicht mit aufgenommen wird, die für eine Interpretation von Bedeutung sein kann. Sie schlagen schnelle Säulenverfahren vor, die

jedoch mit einer sehr geringen Probemenge arbeiten und somit der heterogenen Schadstoffverteilung in Altlasten nicht gerecht werden.

Weitere Verfahren zur Erfassung der in der Bodenlösung frei verfügbaren Metallionen oder organische Kontaminanten sind SPME-Verfahren (solid phase micro extraction). SPME kann eingesetzt werden:

1. SPME, die in die Bodenlösung z.B. einen Bodenextrakt mit einem Feststoff/Wasser-Verhältnis von 2/1 eingetaucht werden oder
2. SPME werden direkt in die Bodenmatrix eingebracht. Allerdings ist in der Regel dann eine längere Equilibrierungszeit notwendig bis sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserphase und Sorptionsfaser eingestellt hat, z.B. 28 Tage (z.B. van der Heijden und Jonker, 2009, Trimble et al., 2008).

Als weitere Methoden wird die Technik der diffusen Gradienten in dünnen Filmen (diffuse gradients in thin films, DGT) vorgeschlagen. Diese Verfahren werden in der Literatur benutzt, um Ionenkonzentrationen im Porenwasser von Böden zu bestimmen. Wiederum wird eine längere Zeit für die Gleichgewichtseinstellung benötigt. Ein Vorteil ist, dass verschiedene Adsorbentmaterialien genutzt werden können. In ihrem Übersichtsartikel „Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction“ (Peijnenburg et al., 2007) sehen die Autoren jedoch keinen praktischen Vorteil dieser aufwändigen Methoden gegenüber konventionellen Extraktionsverfahren.

5.2 Geochemische Modellierung

Um die komplexen geochemischen Verteilungsprozesse zwischen Bodenmatrix und Porenwasser und den für Pflanzen und Bodenorganismen bioverfügbaren Schadstoffanteil besser vorhersagen zu können, wurden geochemische Modelle entwickelt. Ein großer Vorteil der Modelle ist auch die verfügbaren Schadstoffgehalte in Abhängigkeit der Milieubedingungen (z.B. bei Verschiebungen des pH-Wertes) berechnen zu können.

Die folgende Abbildung zeigt die wesentlichen Prozesse und Abhängigkeiten für Metalle:

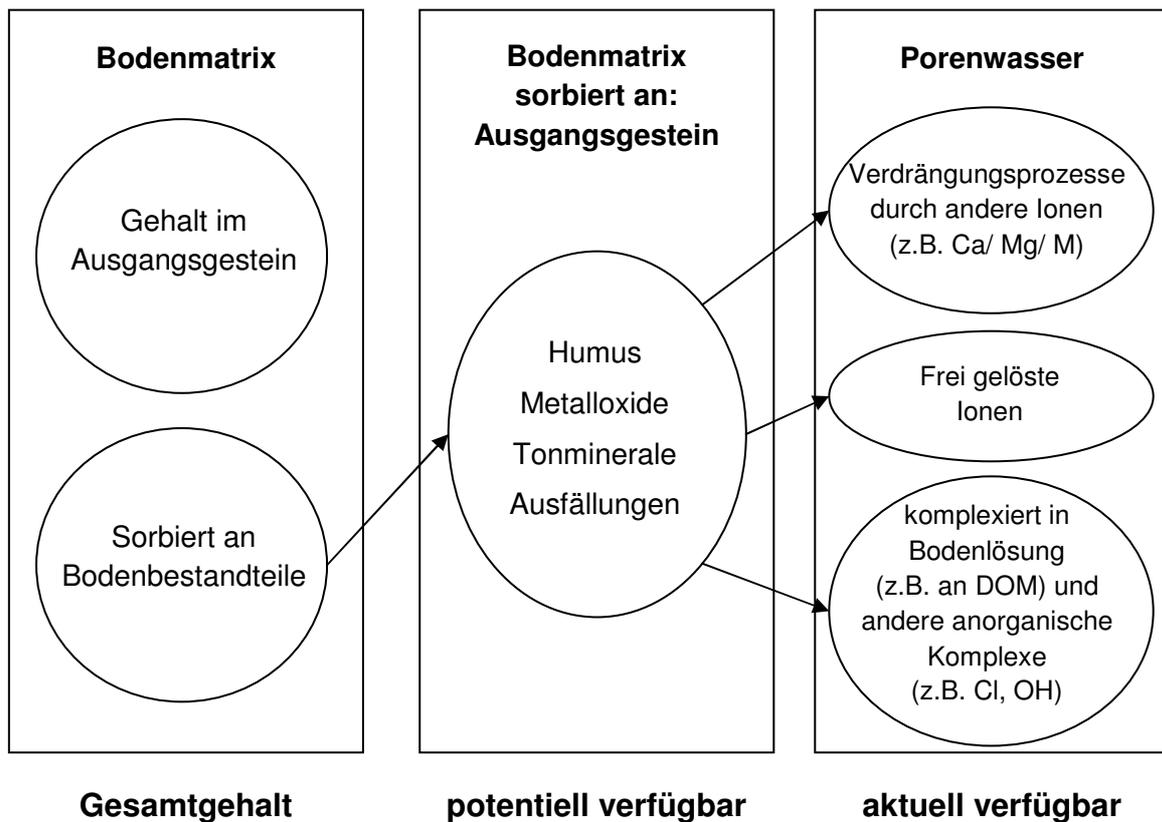


Abbildung 2: Verteilungsprozesse im Boden – Metalle

Wie **Abbildung 2** verdeutlicht, wird dieses Gleichgewicht durch eine Reihe von Faktoren bestimmt. Wesentlich dabei sind

- die sorptionsrelevanten Eigenschaften der Bodenmatrix wie Humusgehalt, Metalloxe und Tonminerale,
- der pH-Wert,
- die Ionen Zusammensetzung und –konzentration in der Bodenlösung (Verdrängungsreaktionen von den Sorptionsplätzen),
- DOM als organischer Komplexbildner und somit Lösungsvermittler,
- andere anorganische und organische Komplexbildner,

Die Modellansätze können wie folgt untergliedert werden:

- Erarbeitung und Anwendung von Transferfunktionen
- Mechanistische Modellierung

Transferfunktionen

Zur Erarbeitung von Transferfunktionen wurden anhand eines größeren Pools an verschiedenen Böden deren wesentliche Parameter wie pH, Ton- und Humusgehalt bestimmt und die Konzentration der untersuchten Metalle im Porenwasser gemessen. Im Porenwasser wurde teilweise auch DOM bestimmt. Mit diesen Datensätzen wurden empirische Korrelationen entwickelt (z.B. Römbkens et al., 2009a).

Mechanistische Modellierung

Geochemische Modelle mit breit anwendbaren Gleichungen, die auf intrinsischen thermodynamischen Parametern beruhen, werden zunehmend entwickelt und angewendet (z.B. Dijkstra et al., 2004), um die Konzentrationen von Kontaminanten im Porenwasser abzuschätzen. Diese Modelle haben den Vorteil, dass sie breiter eingesetzt werden können als Transferfunktionen, die spezifisch abgeleitet wurden.

Um die Modelle anwenden zu können, braucht man die experimentelle Bestimmung der wesentlichen sorptionsrelevanten Bodenkenndaten:

- Bodenkenngroße wie pH und Körnung
- Differenzierung des Humusgehaltes und des DOM nach Fulvo- und Huminsäuren
- die Konzentration wichtiger Ionen wie Ca_2 , Mg_2 , Na, SO_4^- , Cl und HCO_3 im Porenwasser
- Den Gehalt an Eisen- und Aluminiumoxiden.

Diese Bestimmungsmethoden zur Bodencharakterisierung werden derzeit von ISO/TC 190/SC 7/WG 6 genormt:

Der derzeitige Kenntnisstand ist z.B. in einer aktuellen Veröffentlichung von Dijkstra et al., 2009 zusammengefasst: Die Autoren erhalten z.B. eine zufriedenstellende Modellierung für Ca, Ni, Cd, Co, Zn, Ba, Cr. Noch weiter überarbeitet werden müssen z.B. die Korrelationen für Pb, Ma, Sb und V.

Da DOM im Bodenextrakt ein wesentlicher Parameter für die Modellierung ist, gewinnt dessen Bestimmung eine besondere Bedeutung. Erste vorliegende Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen, die größtenteils noch nicht veröffentlicht sind, zeigen den signifikanten Einfluss der Bodenvorbereitung und Lagerung auf den DOM-Gehalt im Eluat. Dieser kann um mehr als den doppelten Wert ansteigen, wenn luftgetrocknete Böden direkt in den Test eingesetzt werden. Bodenvorbereitung und -lagerung muss daher noch stärker standardisiert werden. Dazu bedarf es jedoch weiterer gezielter Forschung.

5.3 Modellierung organischer Kontaminanten

Die Verteilung zwischen der Bodenmatrix und der Bodenlösung erfolgt in der Regel über den Verteilungskoeffizienten bzw. für apolare Stoffe über den auf den Humusgehalt des Bodens bezogenen Verteilungskoeffizienten K_{oc} . Die experimentelle Bestimmung erfolgt im Vollzug der Stoffgesetzgebung in der Regel über OECD TG 106 bzw. im Altlastenbereich über die Messung der Konzentration im Porenwasser und den Gesamtgehalt. Dabei sollte der Gesamtgehalt in Zukunft durch den potentiell verfügbaren Anteil - bestimmt über die

3-Phasen-Extraktion - ersetzt werden, da nur dieser Anteil mit dem Porenwasser im Gleichgewicht steht.

Bei Stoffen, deren Dissoziationskonstante im Bereich der Boden-pH-Werte liegt, ist der dissoziierte Anteil gesondert zu betrachten, da die dissoziierte Verbindung in der Regel weitaus mobiler ist als der nicht dissoziierte Anteil.

Des Weiteren gibt die Arbeitshilfe „Sickerwasserprognose bei Detailuntersuchungen“ ein Beispiel zur Berechnung einer desorptionslimitierten Freisetzung unter der Annahme, dass der Desorptionskoeffizient konstant bleibt und keine wesentlichen Änderungen der Milieubedingungen in überschaubarer Zukunft eintreten. Können diese eintreten, so sind Informationen aus der sequentiellen Extraktion, den pH-stat-Verfahren sowie Langzeit-Säulenversuchen und Mehrfach-Elutionen, bzw. Ergebnisse der Modellierung zu nutzen.

- Matrix: in welcher Matrix (natürlicher Boden, künstlicher Boden, gespikt, Altlast) wurden die Untersuchungen durchgeführt
- Schadstoff: welche Schadstoffe wurden hinsichtlich ihrer Bioverfügbarkeit untersucht
- Versuchsdesign: Kurzcharakterisierung des gewählten Versuchsdesigns
- Extraktionsverfahren : Kurzcharakterisierung der gewählten Extraktionsverfahren
- Ergebnis: Darstellung der Ergebnisse
- Schlussfolgerung: welche Schlüsse werden durch die Autoren gezogen

In Einzelfällen wurde die Auswertung, das Extraktionsprinzip sowie eigene Schlussfolgerungen, wenn sie von denen der Autoren abwichen, näher dargestellt.

Quelle: Cajthaml T., Šašek V. (2005): Application of Supercritical Fluid Extraction (SFE) to Predict Bioremediation Efficacy of Long-term Composting of PAH-Contaminated Soil. Environ. Sci. Technol. 39, 8448-8452.

Abbauparameter: Kompostierung (Messung der Schadstoff-Abnahme)

Matrix: Altlasten (4 verschiedene Böden mit C_{org} -Gehalten von 0,8 - 9,9 %, keine Angaben zu Körnung)

Schadstoff: PAK (1495 – 2439 mg/kg, Summenparameter)

Versuchsdesign:

Kompostierung von realen Altlastenböden inklusive thermophile Phase (ca. 2 Wochen), Abkühlungs- und Reifungsphase bis zu 42 Wochen (kontaminierter Boden:Kompost-Verhältnis 1:1; Ansatz mit 120 kg kontaminierten Boden und 400 kg Kompost (bestehend aus Stroh, Gips, Hühnergülle) in einer Kompostierungskammer. Zusätzlich Kontrollansatz ohne Kompost mit Temperaturverlauf wie bei einer Kompostierung
Bestimmung der PAK-Gesamtgehalte vor und während der Kompostierung (vorher, 6 - 8 Wochen, 14 Wochen und 42 Wochen)
Bestimmung der *F*-Fraktion (rapidly released fraction), die den verfügbaren Anteil der PAK widerspiegeln soll, mittels SFE bei verschiedenen Drücken

Extraktionsverfahren:

- Bestimmung der Gesamtgehalte mittels Soxhlet-Extraktion (Hexan:Aceton 3:1, 12 h) und HPLC-UV nach Trocknen bei 40 °C und Homogenisierung (keine Angabe zu Probengröße)
- Bestimmung der *F*-Fraktion mittels SFE mit reinem CO₂ bei 50 °C und verschiedenen Drücken (20 MPa, 30 MPa, 40 MPa); Probengröße: 1 g; Errechnung des *F*-Wertes über Modellierung mit einem „empirical two-site model“, welches aus zwei Kinetiken 1. Ordnung besteht.

Ergebnis:

Abnehmende Gesamtgehalte an PAK („Verschwinden“, disappearance) in den Altlastenböden während der Kompostierung zeigt Erfolg der Sanierungsmethode. Ausmaß der Abnahme ist je nach Boden unterschiedlich: Die Abbauergebnisse scheinen mit dem C_{org}-Gehalt zu korrelieren. Korrelation zwischen Sanierungsergebnissen und den errechneten *F*-Fraktionen bei 20 MPa (Einstellungen nach Hawthorne et al., 2002) war nicht zufriedenstellend: Die *F*-Fraktionen waren niedriger als die Ergebnisse der Sanierung. Deshalb wurde der *F*-Wert durch Erhöhung des Drucks auf 30 MPa und 40 MPa während der SFE vergrößert. Die mit erhöhten Drücken erzielten Korrelationskoeffizienten weisen jedoch auf unterschiedlich gute Übereinstimmung je nach Boden(charakteristika) und einzelnen PAK (3-Ring, 4-Ring und 5-6-Ring-PAK) hin. Als Kompromiss wird 30 MPa vorgeschlagen.

Keine Veränderung der *F*-Fraktionen bei Temperaturkontrolle ohne Kompost.

Schlussfolgerung der Autoren:

Als Kompromiss wird SFE mit Extraktionsbedingung von 50 °C und 30 MPa vorgeschlagen. Kompostierung wird als robuste Methode mit enormer biologischer Aktivität gesehen, was sie von anderen Sanierungsmethoden unterscheidet. Daher kann die Verwendung von SFE und *F* Fraktion angewendet werden, um die Effektivität einer Sanierung vorherzusagen und verschiedene Sanierungsmethoden zu vergleichen.

Anmerkung:

Angewendete SFE-Parameter aus:

Hawthorne S.B., Poppendieck D.G., Grabanski C.B., Loehr R.C. (2002): Comparing PAH availability from manufactured gas plant soils and sediments with chemical and biological tests. 1. PAH release during water desorption and supercritical carbon dioxide extraction. Environ. Sci. Technol. 36, 4795-4803

Quelle: Hawthorne S.B., Grabanski C.B. (2000): Correlating selective supercritical fluid extraction with bioremediation behaviour of PAHs in a field treatment plot. Environ. Sci. Technol. 34, 4103-4110.

Abbauparameter: Bodensanierung (field land treatment), Messung der Schadstoffabnahme nach ½ und 1 Jahr

Matrix: ein Altlastboden (Summe PAK: 6590 mg/kg)

Schadstoff: PAK

Versuchsdesign:

Biologische Bodensanierung eines Altlastenbodens im prepared-bed Verfahren (Zugabe Wasser, Nährstoffe sowie Verbesserung der Belüftung durch Pflügen)
Bestimmung der Gesamtgehalte vor, nach ½ und 1 Jahr Bodensanierung
Durchführung der selektiven SFE bei verschiedenen Extraktionsbedingungen vor, nach ½ und 1 Jahr Bodensanierung mit 4 g Boden

Extraktionsverfahren:

- Soxhlet-Extraktion (Aceton/Dichlormethan 1:1, 18 h)
- SFE mit unterschiedlichen Extraktionsbedingungen, um verschieden desorbierbare Kontaminationsfraktionen zu unterscheiden:

Extraktionsbedingungen	SFE Einstellungen	Desorptionsfraktion des Schadstoffs
mild	12.0 MPa, 50 °C, 30 min	„schnell“
moderat	40.0 MPa, 50 °C, 30 min	„moderat“
hart	40.0 MPa, 100 °C, 30 min	„langsam“
sehr hart	40.0 MPa, 150 °C, 30 min	„sehr langsam“

- Anschließend wurde eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton/Dichlormethan durchgeführt.
- SFE mit ausschließlich einer Extraktionsbedingung (20 MPa, 50 °C) bis zu 120 min, um schnell desorbierbare Schadstofffraktion zu erfassen.

Ergebnis:

Schrittweise SFE vor, nach ½ und 1 Jahr Bodensanierung ergibt spezifische Extraktionsprofile für einzelne PAK. Der Vergleich der Profile über die Zeit zeigt, dass lediglich PAK abgebaut werden, die mit der „schnellen“ Fraktion extrahiert werden.

Es ergeben sich gute Korrelationen der „schnellen“ Fraktionen (milde Extraktionsbedingungen) mit der Schadstoffabnahme aller PAK während der untersuchten Bodensanierung ($r^2 = 0.93$ bzw. 0.92 für ½ Jahr bzw. 1 Jahr)

Extraktionsbedingung 20 MPa und 50 °C korreliert am besten mit der Schadstoffabnahme nach 1 Jahr für alle PAK (Vergleich der Extraktionsprofile). „Schnelle“ Fraktion entspricht in etwa 20 min Extraktionszeit; auch dies wird mit der Bodensanierung verglichen.

Gute Korrelationen zwischen SFE und Sanierungsverhalten aller PAK mit ihren verschiedenen physikochemischen Eigenschaften könnten auf die vergleichbaren Löslichkeiten der PAK in Wasser und CO₂ bei den verschiedenen Extraktionsbedingungen zurückzuführen sein.

Schlussfolgerung der Autoren:

SFE wird als schnelle, geeignete Methode angesehen, um die Sequestrierung und das Verhalten von PAK und anderen persistenten organischen Chemikalien in der Umwelt vorherzusagen. Die Methode muss noch mit anderen Böden und Sedimenten validiert werden und die Korrelation mit parallelen Sanierungsstudien, Desorptionsraten, Regenwurmtoxizität und -aufnahme und anderen Biotests überprüft werden.

Quelle: Hawthorne S.B., Poppendieck D.G., Grabanski C.B., Loehr R.C. (2001): PAH Release during Water Desorption, Supercritical Carbon Dioxide Extraction, and Field Bioremediation. Environ. Sci. Technol. 35, 4577-4583.

Abbauparameter: Bodensanierung (field land treatment), Messung der Schadstoffabnahme nach 58, 147 und 343 Tagen

Matrix: ein Altlastboden (wie in Hawthorne & Grabanski 2000)

Schadstoff: PAK

Versuchsdesign:

Biologische Bodensanierung eines Altlastenbodens im prepared-bed Verfahren (Zugabe Wasser, Nährstoffe sowie Verbesserung der Belüftung durch Pflügen) - Bestimmung der Gesamtgehalte vor, nach 58, 147 und 343 Tagen

Bodensanierung

Durchführung der SFE bei verschiedenen Extraktionsbedingungen mit 4 g Boden vor und nach 58, 147 und 343 Tagen Sanierung (kein schrittweises Vorgehen)

Durchführung einer Langzeit-, Non-equilibrium-Extraktion mit Wasser (Desorption) bis zu 120 Tagen mit 2 g Boden vor und nach 58, 147 und 343 Tagen Sanierung.

Extraktionsverfahren:

- Soxhlet-Extraktion (Aceton/Dichlormethan 1:1, 18 h) für Gesamtgehalte
 - SFE mit unterschiedlichen Einzelbedingungen, um wie für die Desorption 2-Phasen-Kinetiken für die SFE zu erlangen:
 - 20 MPa bei 50 °C, 100 °C und 150 °C
 - 40 MPa bei 50 °C, 100 °C und 150 °CKinetiken bis 120 Minuten mit 4 g Boden; aufgrund der resultierenden Ergebnisse Auswahl der SFE-Bedingung 20 MPa, 50 °C und 200 Minuten
- Anschließend wurde eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton/Dichlormethan durchgeführt.
- Langzeit-, non-equilibrium Desorption mittels Zugabe von 0,01 M CaCl₂-Lösung und 1,2 g XAD 2 zu 2 g Boden, Hemmung mikrobieller Aktivität durch Zugabe 0,02 % HgCl₂, Desorptionskinetiken bis 120 Tage.

Ergebnis:

Mit dem Altlastenboden, der zu verschiedenen Zeitpunkten der Sanierung beprobt wurde, wurden mit beiden Methoden (SFE, Langzeit-Desorptionstest mit XAD-2) Kinetiken erstellt.

Die Kinetik-Kurven beider Methoden haben große Ähnlichkeit, egal ob der Boden saniert oder unbehandelt war. Die SFE zeigt bei den einzelnen Bedingungen wie die Extraktion mit Wasser einen zweiphasischen Verlauf, so dass das „two-site modell“ angewendet und daraus die „F-fraction“ bestimmt werden kann.

Die Kinetiken der SFE, die mit den verschiedenen Einzelbedingungen erzielt wurden, werden mit den Desorptionskinetiken verglichen. Als SFE-Bedingungen, die am besten mit den Desorptionskinetiken übereinstimmten, wurde 20 MPa und 50 °C identifiziert. Bei diesen Bedingungen wurden alle weiteren SFE-Versuche durchgeführt.

Die *F*-Werte wurden aus den Kinetiken beider Methoden bestimmt, woraus sich eine gute Korrelation der beiden Methoden ($r^2 = 0.81$) ergab.

Um zu überprüfen, wie gut die ermittelten *F*-Werte das Ausmaß des PAK-Abbaus während

einer Sanierung vorhersagen können, wurden die F -Werte mit den abgebauten Schadstoffanteilen während der Sanierung verglichen. Es zeigte sich eine gute Korrelation bei niedermolekularen PAK, bei PAK von mittlerer Größe scheinen beide Methoden die PAK-Abnahme eher zu überschätzen, wobei die Korrelation noch relativ gut ist (r^2 zwischen 0,67 – 0,82). Bei höhermolekularen PAK gab es aufgrund der geringen Extraktionsraten Schwierigkeiten, überhaupt die F -fraction zu bestimmen. Doch für die PAK, bei denen Daten vorlagen, passten die Daten gut zusammen.

Es wurde weiterhin versucht, den Versuchsansatz so zu vereinfachen, dass keine Kinetiken erstellt werden müssen. Deshalb wurden die Extraktionen nur mit einer Probenahme durchgeführt. Die höchsten Korrelationen mit dem biologischen Bodenabbau wurden für die Extraktion mit Wasser nach 4 Tagen (Korrelation mit Boden nach 343 Tagen Sanierung) und für die SFE-Extraktion 40 Minuten (343 Tage) festgestellt (r^2 zwischen 0,91 - 0,96).

Schlussfolgerung der Autoren:

SFE wird als schnelle, geeignete Methode angesehen, um den Schadstoffabbau bei einer Sanierung vorhersagen zu können. Die SFE korreliert bei den festen Bedingungen 20 MPa und 50 °C gut mit der Desorption von PAK aus denselben Bodenproben ($r^2 = 0,82$) und zeigt ebenfalls non-equilibrium-Verhalten (Kinetik mit 2 Phasen). Vereinfachung der Methoden auf eine Probenahmezeit und die gezeigten Korrelationen mit der Schadstoffabnahme bei einer Sanierung sind zwar attraktiv, müssen jedoch noch mit anderen Böden und Sedimenten validiert werden.

Quelle: Strout J.L., Rhodes A.H., Semple K.T., Šimek Z., Hofman J. (2008): Using supercritical fluid extraction to measure the desorption and bioaccessibility of phenanthrene in soils. Environm. Poll. 156, 664-670.

Abbauparameter: Mineralisierung nach Aufdotieren einer Phenanthren-abbauenden *Pseudomonas*-Kultur

Matrix: 2 natürliche Böden (loamy sand) mit unterschiedlichen C_{org} -Gehalt (1,3% bzw. 10,8%) künstlich kontaminiert (gespikt)

Schadstoff: Phenanthren (100 mg/kg)

Versuchsdesign: Extraktion von 1 g künstlich kontaminierten Sand und den Böden mittels SFE zur Verifizierung der Extraktionsmethode

Sequentielle SF-Extraktion von 1 g der künstlich kontaminierten Böden nach verschiedenen Alterungsstufen (1d, 7d, 14d, 21d, 28d)

Je 10 g der ^{14}C -kontaminierten Böden werden nach verschiedenen Alterungsperioden (1 d, 14 d, 28 d) mit einem *Pseudomonas*-Inokulum sowie mit Minimalbasalsalz-Medium (= slurry-Ansatz mit Boden:Wasser-Verhältnis 1:3) versetzt. Inkubation erfolgt für 10d, die $^{14}\text{CO}_2$ -Entwicklung wird täglich erfasst.

Extraktionsverfahren:

- SFE mit unterschiedlichen Extraktionsbedingungen, um verschieden desorbierbare Kontaminationsfraktionen zu unterscheiden:

Extraktionsbedingungen	SFE Einstellungen	Desorptionsfraktion des Schadstoffs
mild	12.0 MPa, 50 °C, 30 min	„schnell“
moderat	40.0 MPa, 50 °C, 30 min	„moderat“
hart	40.0 MPa, 100 °C, 30 min	„langsam“
sehr hart	40.0 MPa, 150 °C, 30 min	„sehr langsam“

Einstellungen und Einteilung nach Hawthorne & Grabanski (2000)

Extraktionsprinzip:

- Verfügbarkeit von Schadstoffen ist mit der desorbierbaren Schadstoff-Fraktion verknüpft, d.h. „labile“ Schadstofffraktion ist verfügbar und zeigt schnelle, reversible Sorption an Boden
- SFE als nicht erschöpfende Extraktionsmethode für schnell desorbierbare, verfügbare Schadstoffanteile → SF-Extraktion mit milden Bedingungen sollte mit verfügbarem Schadstoffanteil korrelieren.
- Verschiedene SFE-Bedingungen, um unterschiedliche Sorptionstärke der Kontaminanten unterscheiden zu können, sequentielle Anwendung aller Extraktionsbedingungen (nacheinander) zur Charakterisierung der Schadstoffanteile

Ergebnis:

Phenanthren-Wiederfindungsexperimente aus Sand und Boden ohne Alterung waren zufriedenstellend und spiegelten die verschiedene Affinität von Phenanthren zu Sand- und Bodenpartikeln wider.

SFE der verschieden gealterten Böden spiegeln die schnelle Assoziation von Phenanthren an Boden mit Verteilung in organische Substanz (macro- und meso-Poren) wider (1d-Alterung). Mit steigender Alterung ergeben sich ansteigende Anteile der „langsamen“ und ab 28d-Alterung auch der „sehr langsam“ desorbierbaren Kontaminantenfraktion, was die Migration des Phenanthrens zu schwerer erreichbaren Sorptionstellen sowie stärkeren Sorptionskräften sichtbar macht. SFE-Desorptionsprofile (desorbierbare Anteile bei den nacheinander angewendeten Extraktionsbedingungen) zeigen linearen Verlauf bei Boden mit niedrigerem C_{org} -Anteil und exponentiellen Verlauf bei Boden mit höherem C_{org} -Anteil.

„Schnelle“ Fraktion war bei beiden Böden ähnlich hoch, obwohl sie sich im C_{org} -Gehalt stark unterscheiden.

Die Mineralisation sinkt mit steigender Alterungszeit, was die reduzierte Verfügbarkeit durch die Schadstoffsorption widerspiegelt. Allerdings korrelieren die Mineralisationsergebnisse nicht mit der „schnellen“ Fraktion. Mit den gewonnenen Daten konnte eine Korrelation mit anderen Extraktionszeiten hergestellt werden, die jedoch für die beiden Böden unterschiedlich ist. Eventuell wird die Bioverfügbarkeit bei den Mineralisationsexperimenten (slurry-Versuchsdesign) durch die Beanspruchung der Bodenstruktur überbewertet.

Schlussfolgerung der Autoren:

- Quantitative SFE wurde durch Wiederfindungsexperimente verifiziert.
- Bei der gewählten Einteilung der SFE-Bedingungen wurden signifikanten Unterschiede der Desorption von Phenanthren detektiert.
- Desorptionsraten nehmen mit längeren Alterungszeiten ab und der C_{org} -Gehalt der Böden beeinflusst nicht die Desorptionscharakteristik.
- „Schnell“ desorbierbares Phenanthren korreliert nicht mit der Phenanthren-Mineralisation, dennoch konnte eine Relation zwischen SFE und Verfügbarkeit gefunden werden.

Quelle: Szolar O.H., Rost H., Hirmann D., Hasinger M., Braun R., Loibner A.P. (2004): Sequential supercritical fluid extraction (SSFE) for estimating the availability of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in historically polluted soils. J. Environ. Qual. 33, 80-88.

Abbauparameter: biologischer Abbau bei 20 °C nach Aufdotieren einer PAK-abbauenden Mischkultur (Messung der Schadstoff-Abnahme)

Matrix: 8 verschiedene Altlastenböden

Schadstoff: hoch molekulare PAK (4 - 6 Ringe, Summe PAK 245 - 2427 mg/kg)

Versuchsdesign:

Biologischer Abbau in Altlastenböden mit Hilfe aufdotierter, PAK-abbauender Mischkultur für 64 Tage bei 20 °C und 65 % WHK_{max}

Bestimmung der Gesamtgehalte vor und nach der Inkubation

Extraktion der Böden mittels SFE, sequentielle Anwendung verschiedener Extraktionsbedingungen zur Charakterisierung der Schadstoffanteile

Extraktionsverfahren:

- Bestimmung der Gesamtgehalte mittels Soxhlet-Extraktion (Ethylacetat) mit anschließender HPLC-Fluoreszenz Analytik, Probengröße: 2,5 - 5 g
- Extraktion von ca. 2 g Boden mittels SFE mit CO₂ und unterschiedlichen Extraktionsbedingungen, die nacheinander angewendet werden. Jede Phase wird noch mal in 4 Fraktionen unterteilt, um eine zeitabhängige Desorptionskinetik erstellen zu können.

Phase	SFE Einstellungen	Extraktionsbedingungen
I	$\rho = 0.25$, 40 °C, 90 min	„very mild“
II	$\rho = 0.25$, 60 °C, 90 min	
III	$\rho = 0.63$, 60 °C, 90 min	
IV	$\rho = 0.63$, 120 °C, 90 min	
V	$\rho = 0.63$, 120 °C, 45 min mit 5% Methanol als Modifier	„very harsh“

Ergebnis:

Relative Standardabweichung der SFE-Methode (1 Boden, 3 Parallelen) lag bei den Phasen I-IV bei <10%, bei Phase IV bei 20% und war somit zufriedenstellend. Der Vergleich mit der erschöpfenden Soxhlet-Extraktion ergab eine Ausbeute der SFE-Methode von 70 – 128 %, was die Fähigkeit der SFE zur erschöpfenden Extraktion wiedergibt.

Extraktionsprofile der verschiedenen Böden mittels sequentieller SFE ergaben eine Korrelation zwischen Extrahierbarkeit und Molekülgröße.

Der Einfluss der Bodenparameter auf die Extrahierbarkeit wurde durch die Betrachtung des C_{org} - und Schluff/Ton-Anteil der einzelnen Böden untersucht: Bei drei Böden schien es eine Korrelation zwischen der Extrahierbarkeit unter milden SFE-Bedingungen und dem C_{org} -Gehalt der Böden zu geben, bei allen anderen Böden konnte jedoch keine Korrelation festgestellt werden. Außerdem konnte keine Korrelation mit den Korngrößenfraktionen Ton und Schluff festgestellt werden.

Die Verteilung der 3- bis 6-Ring-PAK im Boden spiegelt sich im schnell desorbierbaren Schadstoffanteil wider. Deshalb kann das PAK-Profil des Bodens als schneller Indikator für den Grad der Verfügbarkeit der organischen Schadstoffe verwendet werden.

Die Abbauprobversuche (gemessen wurde die Abnahme der betreffenden PAK) ergaben bei 3 Böden eine Korrelation mit der SFE-Extrahierbarkeit unter milden Bedingungen (Phase I + II). Bei weiteren 4 Böden konnte kein Abbau detektiert werden, diese Böden wiesen allerdings auch niedrigere schnell desorbierbare Anteile auf. Erstaunlicherweise zeigte ein Boden keinen signifikanten Abbau, obwohl dieser die höchste schnell desorbierbare PAK-Fraktion aufwies. Der Boden wurde daraufhin auf Schwermetalle und semiflüchtige organische Bestandteile sowie mittels Leuchtbakterientest (*Vibrio fischeri*) untersucht. Die Analytik ergab keinen Hinweis auf toxische Stoffe im Boden. Der Leuchtbakterientest zeigte jedoch eine erhöhte Toxizität im Vergleich zu den anderen Böden an, was verantwortlich für den fehlenden Abbau in diesen Boden sein könnte.

Schlussfolgerung der Autoren:

Zumindest in manchen Fällen ist der Massentransfer nicht der bestimmende Faktor für den biologischen Abbau von PAK in Böden. Die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen ist eine der Hauptbedingungen, jedoch nicht unbedingt eine Garantie für den biologischen Abbau von organischen Schadstoffen wie PAK. Die Autoren schlagen ein zweiseitiges Vorgehen bei der Sanierung von PAK-kontaminierten Standorten vor: zunächst ein schnelles Screening

hinsichtlich Verfügbarkeit und Mobilität der Schadstoffe mittels SSFE und anschließend Abbaustudien bei den Böden, bei denen eine signifikante Schadstoffverfügbarkeit angezeigt wird.

6.1.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerung für SFE

Aus dem vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, dass bei der SFE eine Vielzahl von verschiedenen Extraktionsbedingungen und -einteilungen eingesetzt werden. Der „schnell“ desorbierende Anteil der Schadstoffe, der einer bestimmten Extraktionsbedingung und Extraktionszeit entsprechen soll, soll dem verfügbaren Anteil entsprechen. Die Experimente zur Korrelation bestimmter SFE-Bedingungen haben einen eher empirischen Charakter. Gemäß Richtlinie ISO 17402 sollen jedoch Extraktionsverfahren nicht empirisch ermittelt werden, sondern biologische Prozesse abbilden. Das Prinzip, was der SFE zugrunde liegt, könnte nach Autorenangaben auf die vergleichbare Löslichkeit von organischen Substanzen in Wasser und CO₂ bei bestimmten SFE-Bedingungen zurückzuführen sein (Hawthorne and Grabanski, 2000), wodurch die SFE doch biologische Prozesse abbilden könnte. Allerdings ist dies bisher für den biologischen Abbau im Boden lediglich für PAK getestet.

In Tabelle 3 sind die bisher ausgewerteten SFE-Extraktionen und ihre Eignung für die Charakterisierung des verfügbaren Schadstoffanteils in Abhängigkeit der Kontamination zusammengestellt.

Tabelle 3: Potentielle Extraktionsmittel zur Erfassung des bioverfügbaren Schadstoffanteils

Extraktionsmittel	Extraktionsmittel: Bezug zu biologischen Prozessen	Schadstoff	Abbauparameter	Eignung	Referenz
SFE	?	PAK	Kompostierung	Korrelation zwischen Sanierungsergebnissen und den errechneten <i>F</i> -Fraktionen bei 20 MPa war nicht zufriedenstellend. Deshalb wurde der <i>F</i> -Wert durch Erhöhung des Drucks auf 30 MPa und 40 MPa während der SFE vergrößert. Die mit erhöhten Drücken erzielten Korrelationskoeffizienten weisen jedoch auf unterschiedlich gute Übereinstimmung je nach Boden(charakteristika) und einzelnen PAK (3-Ring, 4-Ring und 5-6-Ring-PAK) hin. Als Kompromiss wird 30 MPa vorgeschlagen.	Cajthaml & Šašek, 2005
SSFE (sequentiell)	?	PAK	Bodensanierung (prepared bed- Verfahren)	Mit verschiedenen Extraktionsbedingungen experimentiert, prinzipiell Korrelation gegeben, als geeignet angesehen Verfahren muss noch validiert werden.	Hawthorne & Grabanski, 2000
SFE	?	PAK	Bodensanierung (prepared bed- Verfahren)	Korrelation der errechneten <i>F</i> -Fraktionen der SFE (20 MPa, 50 °C, 200min) und einer Langzeit-Desorption mit Wasser und XAD2 ($r^2 = 0.82$). Vergleich mit Ergebnissen der Sanierung ergab relativ gute Übereinstimmungen mit <i>F</i> -Fraktionen. SFE wurde als geeignet angesehen. Verfahren muss noch validiert werden.	Hawthorne et al., 2001
SSFE (sequentiell)	?	Phenanthren	Mineralisation	Keine Korrelation zwischen Phenanthren-Mineralisation und „schnell“ desorbierbarer Phenanthrenfraktion mittels SFE (12.0 MPa, 50 °C, 30min), allerdings Korrelation mit anderen SFE-Extraktionszeiten	Strout et al., 2008
SSFE (sequentiell)	?	Höhermolekulare PAK	Biol. Abbau	Bei den gewählten Altlastenböden konnte nur teilweise eine Korrelation nachgewiesen werden, Methode wird prinzipiell als geeignet angesehen erweitert durch Tests zum biol. Abbau (es werden andere Extraktionsbedingungen und -einteilungen angewendet als bei ersten drei Literaturstellen)	Szolar et al., 2004

6.2 3-Phasen-Extraktion, nicht-erschöpfende Lösungsmittlextraktion und partielle Oxidation

6.2.1 Literaturrecherche

Quelle: Swindell A.L., Reid B.J., (2006): Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. Chemosphere 62 (2006), 1126-1134.

Organismus: *Bodenmikroflora*

Matrix: 3 verschiedene, gespikte Böden
mit Alterung (1, 40, 80 d , bei 15±2 °C), gesiebt auf ≤ 2 mm

Schadstoff: Phenanthren (100 mg/kg), auch ¹⁴C-markiert, bzw.
Pyren (50 mg/kg), auch ¹⁴C-markiert, bzw.
Benzo(a)pyren (50 mg/kg), auch ¹⁴C-markiert

Versuchsdesign:

Vergleich der ¹⁴C-Verluste durch biotische und abiotische Prozesse über die Zeit (Alterung 1, 40, 80d) mit dem Gehalt, der über verschiedene Extraktionsverfahren ermittelt wird.

Extraktionsverfahren:

- Hydroxypropyl- β- Cyclodextrin (HPCD) (1,5 g Boden, 2 5 ml 60 mM HPCD- Lösung, 20 h schütteln, LSC)
- Butanol (10 g Boden, 15 ml Butanol; 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000s Vortex, LSC)
- Gesamtgehalt (¹⁴C-Markierung) über Verbrennung

Ergebnis:

Die HPCD- und Butanol-Extraktionsmethoden zeigen unterschiedliche Extraktionsleistung. Je größer der Anteil an kleinen Bodenpartikeln (hoher Lehm-Anteil) und organischem Material ist, umso größer ist der von Butanol extrahierbare Anteil. Mit steigender Hydrophobizität der zu extrahierenden Schadstoffe wächst die Diskrepanz zwischen der Extrahierbarkeit von Butanol und HPCD (Phenanthren < Pyren < Benzo(a)pyren). Butanol ist ein drastischeres Extraktionsmittel.

Schlussfolgerung der Autoren:

Nur eine (oder auch keine) der beiden Extraktionsmethoden kann in der Lage sein, die mikrobielle Bioverfügbarkeit wiederzugeben.

Quelle: Kelsey J.W., Kottler B.D., Alexander M. (1997): Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 31 (1997), 214-217.

Organismus: *Atrazin- bzw. Phenanthren-mineralisierendes Bakterium*

Matrix: gespikter, sterilisierter Boden (8,7 % C_{org}, pH 7,1)

mit Alterung (0, 11, 54, 124 d für Atrazin und 7, 50, 120 d für Phenanthren, bei 21±2 °C), gesiebt auf ≤ 2 mm

Schadstoff: Phenanthren (1 mg/kg), auch C¹⁴-markiert, bzw.

Atrazin (6 mg/kg), auch C¹⁴-markiert

Versuchsdesign:

Vergleich des Phenanthren- bzw. Atrazin- Abbaus mit dem Gehalt, der über verschiedene Extraktionsverfahren ermittelt wird.

Der Abbau (10 g Boden, 21±2 °C) wurde in Suspension nach Zusatz eines Inokulum von Phenanthren- bzw. Atrazin- abbauenden Mikroorganismen erfasst; freigesetztes ¹⁴CO₂ wurde aufgefangen und regelmäßig die Radioaktivität bestimmt.

Extraktionsverfahren:

10 g Boden werden mit 25 ml Lösungsmittel versetzt und für 2 h bei 21±2 °C geschüttelt. Nach Zentrifugation Analyse der Extrakte per HPLC.

Folgende Lösungsmittel/-Gemische werden verwendet:

Atrazin- Extraktion: Methanol- Wasser (1:1) bzw. (9:1); n-Butanol; Ethanol; Hexan; Methanol; Toluol; Wasser

Phenanthren- Extraktion: n-Butanol; Acetonitril- Wasser (1:1); Ethanol- Wasser (35:65) bzw. (1:1) bzw. (3:2); Methanol- Wasser (45:55 bei 40°C) bzw. (45:55) bzw. (1:1)

Ergebnis:

Es ergeben sich ähnliche Werte für die Extrahierbarkeit durch die verschiedenen milden Lösungsmittelgemische und die Bioverfügbarkeit. Eine starke Extraktion, wie z.B. die Extraktion von Phenanthren mit Dichlormethan bei 39 °C, korreliert nicht mit der Bioverfügbarkeit, ermittelt durch den Abbau.

Schlussfolgerung der Autoren:

Die Studie dient nicht dazu, ein oder mehrere Extraktionsmittel auszuwählen, da auch nur ein Boden und zwei Schadstoffe untersucht wurden. Weitere Studien sind notwendig.

Quelle:	Liste H-H. & Alexander M. (2002): Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil. Chemosphere 46, 1011-1017.
---------	---

Organismus: Bodenmikroflora; adulte *Eisenia fetida* (ca. 300 mg/Tier)

Matrix: gespikter schluffiger Lehmboden (2 % C_{org}, pH 6,3); gesiebt auf ≤ 2 mm
Alterung 14 - 47 d bei 21 °C

Schadstoff: Bioabbau: Pyren (100 mg/kg) oder Phenanthren (22,5 und 30 mg/kg)
Regenwurmakkumulation: Pyren, Chrysen

Versuchsdesign: Untersuchung des Bioabbaus sowie der PAK- Aufnahme in Regenwürmer aus gespiktem und gealtertem Boden und Vergleich mit der über Butanolextraktion extrahierbaren PAK- Konzentration; der Bioabbau wurde durch Zugabe von Pflanzensamen bzw. Phenanthren- abbauenden Bakterien stimuliert Pyren (20, 100 mg/kg), Phenanthren (22,5, 30 mg/kg); Alterung für 14 – 47 d bei 21 °C und 80 % WHK_{max}; anschließend Zugabe von Phenanthren- abbauenden Bakterien bzw. diversen Pflanzensamen und Inkubation mit Probenahme zu verschiedenen Zeiten; nachdem sich die Pyren- Konzentration in den Pyren- Ansätzen nicht weiter veränderte (2,82 mg/kg), wurde der Boden luftgetrocknet und für 488 d bei 21 °C gelagert; im Anschluss daran wurde die Aufnahme in die Würmer untersucht;

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Pyren und Phenanthren wurde bei den Akkumulationsuntersuchungen mit Chrysen (10 mg/kg) sterilisierter Boden

(γ -Bestrahlung) verwendet; In Anschluss an Alterung für 0 – 176 d bei 21 °C, Bestimmung der Regenwurmakkumulation

Regenwurmakkumulation: Bodenfeuchte betrug ca. 80 % der Feldkapazität; Inkubation der Würmer für 7 d; im Anschluss an die Exposition Abwaschen der Würmer und Entkoten für 48 h auf Filterpapier; neue Würmer wurden in den Boden eingesetzt; die Prozedur wurde wiederholt, bis die PAK- Konzentration unter die Nachweisgrenze fiel, die Würmer nicht in den Boden eindringen oder die Würmer starben; über dieses Verfahren sollte alle verfügbaren PAK aus dem Boden entfernt werden

Extraktionsverfahren:

- Butanol- Extraktion: 15 ml Butanol + 5 oder 10 g Boden, 120 s Vortexmixer, Filtration und Reduktion unter Vakuum auf 2 ml, Analyse per HPLC
- Soxhlet- Extraktion: Boden und Filterpapier mit 90 ml Hexan und 3 ml Butanol 3 h extrahieren. Reduktion bei 45 °C auf 2 ml, Filtration durch 0,22 μ m Teflonfilter und Analyse per HPLC
- SPE- Extraktion mit C18-Membran (nur bei Chrysen): 2,4 g Boden + 20 ml 0,1 M CaCl_2 - Lösung + 0,5 ml 1 % Na- Azid: Inkubation für 7 – 28 d

Extraktionsprinzip:

- Butanol: milde Extraktion: Teilextraktion der PAK
- Soxhlet- Extraktion: Gesamtextraktion
- SPE- Extraktion: Teilextraktion

Ergebnis: Der biologische Abbau wurde für Phenanthren gespickten Boden ohne und mit Zusatz von Phenanthren- abbauenden Mikroorganismen über einen Zeitraum von 41 bzw. 35 Tagen beobachtet, bis kein weiterer Abbau verzeichnet werden konnte. Der Pyren gespickte Boden wurde bepflanzt und über einen Zeitraum von bis zu 83 Tagen beobachtet. Der Gehalt der abgebauten PAK wurde mit den durch Butanol extrahierten Gehältern verglichen. Der Abbau von Phenanthren und Pyren korrelierte mit den über Butanol extrahierbaren Gehalten (R^2 : 0,971 bzw. 0,994).

Der Pyrengehalt, der von den Würmern akkumuliert werden konnte, nachdem der Bioabbau gestoppt war, entsprach dem Gehalt, der nach dem Bioabbau noch

über Butanol aus dem Boden extrahierbar war (Aufnahme durch Würmer: 9,9 µg; Butanol-Extraktion: 8,2 µg).

Der Chrysengehalt, der durch Regenwürmer akkumuliert wurde, unterschied sich nicht signifikant von dem über Butanol zu extrahierenden Gehalt. Der über C18-Membran extrahierte Anteil war deutlich geringer.

Schlussfolgerung der Autoren:

Es zeigt sich eine gute Korrelation zwischen der Bioverfügbarkeit und der Butanol-Extrahierbarkeit von PAK in bepflanzten und unbepflanzten Böden. Die Butanolextraktion könnte ein geeignetes Verfahren für die PAK-Verfügbarkeit für Regenwürmer und für den biologischen Abbau darstellen.

Quelle: Alan I.J., Semple K.T., Hare R., Reid B.J. (2006): Prediction of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in spiked soils using Cyclodextrin extraction. *Environmental Pollution* 144, 562-571.

Organismus: ¹⁴C-Phenanthrenabbauer, ¹⁴C-p-Cresolabbauer

Matrix: gespikte Böden; gesiebt auf ≤ 2 mm; gealtert (1, 20, 50, 100d bei RT):

Lehm/Schluff- Boden: 2,9 % C_{org}, pH 7,2

Lehmiger Sandboden: 2,5 % C_{org}, pH 7,1

Torfboden: 69,8 % C_{org}, pH 4,7

Sandiger Lehmboden: 4,8 % C_{org}, pH 7,8

Schadstoff: Phenanthren, auch ¹⁴C –markiert (100 mg/kg)

p-Cresol, auch ¹⁴C –markiert (100 mg/kg)

Versuchsdesign: Untersuchung der Mineralisation in gespikten und gealtertem Boden und Vergleich mit der mit HPCD- bzw. Wasser- extrahierbaren Phenanthren- bzw. p-Cresol- Konzentration; die Mineralisation wurde durch Zugabe von Phenanthren- bzw. p-Cresol- abbauenden Bakterien stimuliert.

Extraktionsverfahren:

- HPCD- Extraktion: 1,5 g Boden, 25 ml 60 mM HPCD- Lösung, 20 h schütteln bei 100 rpm, nach Zentrifugation Überstand per LSC auszählen

- Extraktion mit CO₂-equilibriertem Wasser: 3 g Boden, 30 ml Wasser (1:10), 24 h schütteln bei 100 rpm, nach Zentrifugation Überstand per LSC auszählen

Mineralisation: 10 g Boden werden mit 30 ml sterilem Wasser und einem Inokulum von Phenanthren- bzw. p-Cresol-abbauender Bakterien versetzt. Es wird bei Raumtemperatur geschüttelt. Das ¹⁴CO₂ wird in Natronlauge, die periodisch erneuert wird (bis zur Plateaubildung nach circa 15 Tagen), aufgefangen. Die Natronlauge wird per LSC ausgezählt.

Ergebnis: Die HPCD- Extraktion von Phenanthren und p-Cresol korreliert gut mit der Mineralisation (Regressionsgerade für Phenanthren 0,90, R²=0,89; p-Cresol 0,94, R²=0,84), während die Wasserextraktion die Mineralisation unterbewertet (Regressionsgerade für Phenanthren 3,35, R²=0,64; p-Cresol 1,50, R²=0,36). P-Cresol wird deutlich weniger extrahiert bzw. mineralisiert als Phenanthren, was mit einer vermehrten Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen, mit der Polymerisation und der kovalenten Bindung von p-Cresol an das organische Material zu erklären ist.

Schlussfolgerung der Autoren: Eine Extraktion nur mit Wasser eignet sich nicht für die Abschätzung der mikrobiellen Bioverfügbarkeit hydrophober organischer Kontaminanten. Die HPCD-Extraktion hingegen scheint ein geeignetes Werkzeug zu sein.

Quelle:	Hickman Z.A., Swindell A.L., Allan I.J., Rhodes A.H., Semple K.T., Hare R., Reid B.J. (2008): Assessing biodegradation potential of PAHs in complex multi-contaminant matrices. Environmental Pollution 156, 1041-1045.
---------	---

Organismus: Kohlenwasserstoff-Abbauer

Matrix: Referenzböden mit PAK-Gehalten von 5,6 - 44,4 mg/kg; Co-Kontaminanten (Phenole, Cyanide, MKW)

Böden aus Gaswerken mit PAK-Gehalten von bis zu 2520 mg/kg; Co-Kontaminanten (Phenole)

Schadstoff: PAK (5 - 2520 mg/kg)
Phenole, Cyanide, MKW

Versuchsdesign: Untersuchung des biologischen Abbaus von PAK in kontaminierten und gealterten Böden und Vergleich mit der mit HPCD extrahierbaren PAK-Konzentration; der Abbau wurde durch Zugabe von Kohlenwasserstoff-abbauenden Bakterien stimuliert.

Extraktionsverfahren:

- HPCD- Extraktion: 3 g Boden, 30 ml 60 mM HPCD-Lösung, 24 h schütteln bei 100 rpm, nach Filtration (Glasfaserfilterpapier) Filterkuchen auf PAK analysieren
- Gesamtgehaltsbestimmung: 3 g Boden (oder Filterkuchen), 30 ml Hexan :Aceton = 1:1, 24 h schütteln, anschließend Clean-up, dann GC-FID bzw. GC-MS

Biologischer Abbau: 10 g Boden werden mit 30 ml Mineralsalzlösung und einem Inokulum Kohlenwasserstoff- abbauender Bakterien versetzt. Es wird bei 22 °C im Dunkeln 6 Wochen geschüttelt. Anschließend wird filtriert und der Filterkuchen auf übriggebliebene PAK analysiert.

Ergebnis: Für die Referenzböden ergibt sich eine streng lineare Beziehung zwischen den PAK- Resten nach dem biologischen Abbau und nach der HPCD-Extraktion für alle Ringklassen (2/3-Ring-PAK: Steigung 0,98, $R^2=0,97$; 4-Ring-PAK: Steigung 0,98, $R^2=0,93$; 5/6-Ring-PAK: Steigung 0,78, $R^2=0,83$). Für die Standortböden ergeben sich Überbewertungen des biologischen Abbaus für 4-, 5- und 6-Ring PAK (2/3-Ring-PAK: Steigung 0,75, $R^2=0,95$; 4-Ring-PAK: Steigung 1,38, $R^2=0,97$; 5/6-Ring-PAK: Steigung 1,80, $R^2=0,98$).

Schlussfolgerung der Autoren: Die HPCD-Extraktion ist geeignet, die Endpunkte des biologischen Abbaus für 2/3-Ring PAK in Anwesenheit von Cyaniden, Oxiden und MKW (in Form von Teer, Ruß und NAPL) vorherzusagen, während der Abbau für 4-, 5- und 6-Ring PAK etwas überbewertet wird. Dies rechtfertigt den Gebrauch der HPCD-Extraktion für die Abschätzung der biologischen Abbaubarkeit von PAK in komplexen mehrfach kontaminierten Matrices.

Quelle:	Papadopoulos A., Paton G.I., Semple K.T., Reid B.J. (2007): Prediction of PAH biodegradation in field contaminated soils using a Cyclodextrin extraction technique. Journal of Environmental Monitoring 9, 516-522.
---------	---

Organismus: Bodenmikroflora

Matrix: Böden aus Gaswerk

Schadstoff: PAK

Versuchsdesign: Vergleich des biologischen Abbaus von PAK in kontaminierten gealterten Standortböden mit der mit HPCD extrahierbaren PAK-Konzentration.

Extraktionsverfahren:

- Dichlormethan-Extraktion (erschöpfende Extraktion): 1,5 g Boden, 1,5 g Natriumsulfat, 20 ml Dichlormethan, 24 h schütteln bei 100rpm. Nach Zentrifugation Reduktion unter Stickstoff auf 0,1 ml, in Acetonitril aufnehmen, durch 0,45 µm PTFE-Filter filtrieren und per HGPLC analysieren.
- HPCD-Extraktion: 1,5 g Boden, 20 ml 50 mM HPCD-Lösung, 24 h schütteln bei 100 rpm, nach Zentrifugation Bodenrückstand mit Dichlormethan extrahieren und auf PAK analysieren (siehe oben)

Biologischer Abbau: 10 g Boden werden mit 35 ml Mineralsalzlösung versetzt. Es wird bei 20±2 °C im Dunkeln 8 Wochen bei 100 rpm geschüttelt. Wöchentlich werden Proben per Dichlormethan- Extraktion auf PAK-Restgehalte untersucht.

Ergebnis: Die HPCD-Extrahierbarkeit nimmt mit steigender Ringzahl ab, ebenso verhält es sich bei dem biologischen Abbau. 5- und 6-Ring PAK werden nur zu einem kleinen Anteil abgebaut. Mit Zunahme der K_{ow} -Werte nimmt die Extrahierbarkeit durch HPCD-Lösung und die Abbaubarkeit ab. Die HPCD-Methode überschätzt die Abbaubarkeit von PAK mit größerem Molekulargewicht (5/6-Ring PAK).

Schlussfolgerung der Autoren: Die HPCD-Extraktion stellt eine robuste, reproduzierbare Methode zur Vorhersage der biologischen Abbaubarkeit von PAK in Standortböden dar, trotz Überbewertung höhermolekularer PAK.

Quelle:	Patterson C.J., Semple K.T., Paton G.I., (2004): Non-exhaustive extraction techniques (NEETs) for the prediction of naphthalene mineralisation in soil. FEMS Microbiology Letters 241, 215-220.
---------	---

Organismus: *Pseudomonas fluorescens*

Matrix: gespikte Böden, 60 - 80% WHK_{max}

Schluffiger Lehmboden: 1,93 % C_{org} , pH 6,8, DOC 26,3

Lehmiger Sandboden:	0,96 % C _{org} , pH 6,5, DOC 22,0
Lehmboden:	4,80 % C _{org} , pH 5,9, DOC 17,0
Sandiger Lehmboden:	7,12 % C _{org} , pH 6,2, DOC 18,6
Sandboden:	0,42 % C _{org} , pH 4,8, DOC 15,4

Schadstoff: Naphthalin (100 mg/kg Boden)

Versuchsdesign: In dieser Studie soll geklärt werden, ob eine nicht erschöpfende Extraktionsmethode (XAD-4, Cyclodextrin) den Grad der Mineralisation von Naphthalin in 5 verschiedenen Böden vorhersagen kann.

Extraktionsverfahren:

- HPCD-Extraktion: 1 g Boden, 20 ml 50 mM β - HPCD-Lösung, 20 h schütteln bei 60 rpm. Nach Zentrifugation 450 μ l Überstand mit 450 μ l Methanol versetzen und per HPLC analysieren.
- Amberlite XAD-4-Extraktion: 2,5 g Boden, 20 ml 0,01 M CaCl₂- Lösung und 1 g XAD-4 (mit Dichlormethan gewaschen), 20 h schütteln bei 60 rpm. Nach Zugabe von 2,25 g Kaliumcarbonat und fünfminütigem intensiven Schüttelns wird zentrifugiert. Das XAD wird abgesaugt und mit 10 ml Dichlormethan 30 min ausgeschüttelt. Das Dichlormethan wird unter Vakuum abgedampft und durch 4,95 ml Butanol und 4,95 ml Acetonitril ersetzt. Der Extrakt wird per HPLC analysiert.
- Wässrige Extraktion:

Biosensor *Pseudomonas fluorescens* HK44 pUTK21: 0,1 ml der Zellsuspension (*P. fluorescens* HK44 pUTK21 angezüchtet in einem YEPSS-Medium) wird mit 0,9 ml eines wässrigen Bodenextraktes per Lumineszenz- Messung gegen wässrige Naphthalin- Standards analysiert.

Mineralisation: 20 g Boden wird mit ¹⁴C-markiertem Naphthalin gespikt (100 mg/kg). Der Boden wird auf 60 - 80% WHK_{max} eingestellt. Die Mineralisation wird in Respirometern per LSC verfolgt. [Reid et al. 2001]

MPN- Methode: Bestimmung der Naphthalin-Abbauer über die MPN-Methode. [Paton et al. 2003]

Ergebnis: Die Wasser-extrahierbare Naphthalin-Konzentration, ermittelt über Lumineszenzmessung, ist umso höher je niedriger der DOC-Wert des Bodens

ist. Für alle getesteten Böden ergibt sich eine streng lineare Korrelation zwischen dem mineralisierten Naphthalin- Anteil und dem durch HPCD extrahierten Anteil ($R^2 = 0,917$). Die Böden mit den niedrigsten DOC-Werten haben die höchsten wässrig- und per HPCD-extrahierbaren Naphthalin-Anteile, während der Anteil an organischem Kohlenstoff scheinbar eine geringere Auswirkung auf die Extrahierbarkeit hat. Der mit XAD-4 extrahierte Naphthalin-Anteil korreliert kaum ($R^2=0,044$). Böden mit feiner Textur überziehen die XAD-Kügelchen mit mineralischem Material, was zu einer geringeren Extraktionseffizienz führt. Wasser extrahiert signifikant weniger Naphthalin als die anderen Extraktionsmethoden. Die MPN-Methode korreliert nicht mit dem Ergebnis der Mineralisation und eignet sich aber für eine qualitative Annäherung.

Schlussfolgerung der Autoren: Die HPCD-Extraktion eignet sich im Gegensatz zur XAD-Extraktion den für die Mineralisation verfügbaren Anteil vorherzusagen. Verbindet man nicht vollständige Extraktionsverfahren mit anderen mikrobiologischen Techniken, wie MPN oder Biosensorverfahren, kann eine Bewertung von biologischen Sanierungen möglich sein.

Quelle:	Lei L., Suidan M.T., Khodadoust A.P., Tabak H.H. (2004): Assessing the bioavailability of PAHs in fiel-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption. Environmental Science and Technology 38, No. 6, 1786-1793.
---------	--

Organismus: Flussmikroflora

Matrix: kontaminiertes Flusssediment (32,1% Sand, 62,9% Schluff, 5% Lehm = schluffiger Lehm)

Schadstoff: PAK (7 bis 140 mg/kg)

Versuchsdesign: In dieser Studie soll geklärt werden, ob eine nicht erschöpfende Extraktionsmethode mit XAD-2-Adsorberharz die Bioverfügbarkeit von PAK in Flusssediment bestimmen kann.

Extraktionsverfahren:

- XAD-2-Extraktion: 6 g Sediment, 120 ml Flusswasser, Natriumazid, Natriummolybdat und Quecksilberchlorid zur Unterdrückung biologischer Aktivität, 6, 12, 24, 48 g XAD-2, Puffer aus Kaliumdihydrogenphosphat und Natriumhydroxid (pH 6 - 7,5)

werden bei Raumtemperatur geschüttelt. Periodisch werden Proben auf Rest-PAK per Dichlormethan/Methanol-Extraktion untersucht bis konstante Werte erreicht sind. Nach Zentrifugation wird das XAD abgeschöpft. Im Sediment und Überstand werden die PAK mit Dichlormethan: Methanol (1:1) 24 h geschüttelt. Der Extrakt wird per GC-FID analysiert.

Biologischer Abbau: 10 g Sediment werden mit 50 ml Flusswasser und 2 g Kalkstein (pH 6 - 7,5) bei Raumtemperatur geschüttelt. Periodisch werden Proben auf Rest- PAK per Dichlormethan/Methanol- Extraktion untersucht bis konstante Werte erreicht sind.

Ergebnis: Ein beachtlicher Abbau aller 2-, 3- und 4- Ring PAK wird beobachtet, während 5- und 6- Ring PAK nur eingeschränkt abgebaut werden. Nach 24 Wochen sind konstante Werte erreicht. Alle XAD-2 Mengen reichen aus um die PAK zu adsorbieren. PAK mit 2-4 Ringen erreichen das Desorptions- Gleichgewicht schneller (2 Wochen) als PAK mit 5-6 Ringen (8 Wochen). Die Restgehalte der 2-4-Ring PAK, die beim biologischen Abbau und bei der XAD- Extraktion erhalten werden, sind vergleichbar (Steigung 1,04, $R^2=0,875$). 5- und 6- Ring PAK werden im XAD- Versuch deutlich desorbiert, während kein Abbau beobachtet werden kann.

Schlussfolgerung der Autoren: Für alle 2-, 3- und 4-Ring PAK kann der Endpunkt der biologischen Sanierung durch Messung ihrer desorbierbaren Gehalte erhalten werden, während bei höherwertigen PAK ihre Widerspenstigkeit gegenüber des biologischen Abbaus die Bioverfügbarkeit kontrolliert. Die XAD-Extraktion bewertet die Abbaubarkeit der 5- und 6-Ring PAK über. Eventuell erhöhen andere XAD-Harze mit größerer Oberfläche die Desorptionsgeschwindigkeit.

Quelle:	Cornelissen G., Rigterink H., Ferdinandy M.M.A., van Noort P.C.M. (1998): Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. Environmental Science and Technology 32, No. 7, 966-970.
---------	--

Organismus: Bodenmikroflora

Matrix: - kontaminiertes, unbehandeltes Sediment (Gesamt-PAK 1000 mg/kg)
saniertes (Bioreaktor) Sediment

- kontaminiertes, unbehandeltes Sediment (Gesamt-PAK 40 mg/kg)
saniertes (Landfarming) Sediment

Schadstoff: PAK

Versuchsdesign: In dieser Studie soll geklärt werden, ob langsame Desorption der Grund für begrenzten biologischen Abbau ist und in wie weit die Durchführbarkeit einer Sanierung durch Messung der Desorptionskinetik vorhergesagt werden kann.

Extraktionsverfahren:

- Tenax- Extraktion: 1 g Sediment, 0,6 g Tenax TA ,1 mg Quecksilberchlorid (Biozid) und 70 ml UHQ-Wasser werden geschüttelt. Regelmäßig wird das Tenax erneuert und mit 15 ml Hexan extrahiert. Nach Lösungsmittelwechsel wird der Extrakt per HPLC analysiert.
- Soxhlet-Extraktion (zur Gesamtgehaltsbestimmung): 1 - 3 g Sediment mit 50 ml Wasser, 50 ml Hexan und 20 ml Aceton 6 h unter Rückfluss extrahieren. Nach Wechsel des Lösungsmittels wird der Extrakt per HPLC analysiert.

Biologischer Abbau: Die Sedimente wurden zum einen unbehandelt und zum anderen nach Sanierung im Bioreaktor bzw. nach Sanierung per Landfarming untersucht.

Ergebnis: Durch die biologische Sanierung wird die schnell desorbierbare Fraktion der abgebauten PAK (2- bis 4-Ring-PAK) reduziert, d.h. schnell desorbierbare PAK werden bevorzugt abgebaut, vermutlich weil das langsam desorbierbare Material für die abbauenden Mikroorganismen nicht verfügbar ist. Die geringe Abbaubarkeit von 5- und 6-Ring PAK wird begründet durch mikrobiologische Faktoren und nicht durch ihre Bioverfügbarkeit. Der Grad des Abbaus kann über die schnell desorbierbare Menge des unbehandelten Sedimentes vorhergesagt werden. Tenax-Extraktion und das 1. Ordnung-2-Kammer-Modeling, scheinen ein gutes Werkzeug für die Bestimmung des Grades der biologischen Abbaubarkeit zu sein.

Schlussfolgerung der Autoren: Die Tenax-Extraktion scheint den Grad der biologischen Sanierung gut über die Bestimmung der schnell desorbierbaren Fraktion voraussagen zu können.

Quelle: Cuypers Ch., Pancras T., Grotenhuis T., Rulkens W. (2002): The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. Chemosphere 46, 1235-1245.

Organismus: Mikroorganismen-Kultur (PAK-Abbauer)

Matrix:

- Hafensediment (9,7 % organisches Material, pH 7,8, 64 % Sand, 15 % Schluff, 21 % Ton, PAK=2036 mg/kg, Mineralöl=13600 mg/kg)
- Sediment aus Wasserstraße (13,3 % organisches Material, pH 7,1, 70 % Sand, 11 % Schluff, 10 % Ton, PAK=122 mg/kg)

Schadstoff: PAK

Versuchsdesign: Zwei verschieden kontaminierte Sedimente werden mit HPCD- bzw. Triton X-100-Lösung extrahiert. Das Ergebnis wird mit dem biologischen Abbau und dem Ergebnis aus einer Festphasenextraktion (Tenax) verglichen. Es soll ermittelt werden, welcher PAK-Anteil abgebaut werden kann und zu welchem Anteil der biologische Abbau durch die Bioverfügbarkeit bestimmt wird.

Extraktionsverfahren:

- Gesamtgehaltsbestimmung: Das Sediment wird mit einem Verhältnis von Aceton: Wasser = 4:1 und einem Verhältnis von fest: flüssig = 1: 10 g/ml 15 Minuten im Ultraschall behandelt und anschließend 1 h bei 150 rpm geschüttelt. Nach der Zentrifugation wird der Extrakt per HPLC analysiert.
- HPCD-Extraktion: 2,5 g Sediment, 50 ml 0,5 g/l Natriumazid- Lösung und 5,28 - 7,26 g HPCD werden bei Raumtemperatur mit 150 rpm geschüttelt. Nach 2, 6, 12, 24, 48, 72 und 172 h wird der Überstand verworfen und erneuert. Nach 0, 24, 72 und 172 h wird das Sediment per Aceton-Extraktion auf Rest-PAK-Gehalte untersucht.
- Triton X-100-Extraktion: 2,7 - 3 g Sediment, 200 mg/l Quecksilberchlorid-Lösung und Triton X-100 (10,3 mmol) werden bei 20 °C mit 16 rpm geschüttelt. Nach 2, 6, 24, 48, 72, 120 und 172 h werden die Sedimente mit Aceton extrahiert.
- Tenax- Extraktion: 1,5 - 2,5 g Sediment, 40 ml 0,01 M CaCl₂-Lösung, 20 mg Natriumazid, 0,5 g Tenax-TA schütteln. Nach 1, 3, 6, 24, 48, 72, 98, 192 h Tenax erneuern. Tenax mit 20 ml Aceton extrahieren.

Biologischer Abbau: 5 g Sediment wird mit 7,5 ml Mineralmedium und 2,5 ml Mikroorganismen-Kultur bei 30 °C mit 22 rpm geschüttelt. Nach 7, 14, 21 d wird das Sediment mit Aceton zur Bestimmung der Rest-PAK extrahiert.

Ergebnis: Der Vergleich der restlichen PAK-Konzentration nach der Tenax- und nach der HPCD-Extraktion mit der Restkonzentration nach dem biologischen Abbau zeigt, dass der Grad des biologischen Abbaus für 2- bis 4-Ring PAK durch diese beiden Methoden gut vorhergesagt werden kann. Beide Methoden bewerten die Abbaubarkeit für 5- und 6-Ring PAK über. Triton X-100 extrahiert alle PAK (2 bis 6-Ring) gleich zu etwa 70 - 80 % und bewertet deren Abbaubarkeit über. Der Unterschied zwischen Tenax- und HPCD-Extraktion auf der einen Seite und Triton X-100-Extraktion auf der anderen Seite wird dadurch erklärt, dass Triton X-100 mit der Sedimentmatrix interagiert, wodurch das Desorptions-Verhalten der PAK verändert wird. Dies führt zu einer vergrößerten Verfügbarkeit.

Schlussfolgerung der Autoren: Die Extraktion mit HPCD ist eine geeignete Methode, um die PAK-Bioverfügbarkeit für kontaminierte Sedimente vorherzusagen, wohingegen die Triton X-100-Methode ungeeignet ist.

Quelle:	Cornelissen G., Rigterink H., ten Hulscher D.E.M., Vrind B.A., van Noort P.C.M. (2001): A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. Environmental Toxicology and Chemistry 20, No.4, 706-711.
---------	--

Matrix: 6 verschieden kontaminierte Sedimente

Schadstoff: 10 PAK, 4 polychlorierte Biphenyle, 9 Chlorbenzole

Versuchsdesign: Die durch Tenax nach 6 und nach 30 Stunden extrahierten Kontaminanten- Fraktionen werden mit der schnell desorbierbaren Fraktion verglichen, die durch eine fortlaufende Extraktion bestimmt wird.

Extraktionsverfahren:

- Soxhlet-Extraktion (zur Gesamtgehaltsbestimmung): 1 - 3 g Sediment mit 50 ml Wasser, 50 ml Hexan und 20 ml Aceton 6 h unter Rückfluss extrahieren. Nach Wechsel des Lösungsmittels wird der Extrakt per HPLC (PAK) bzw. ohne Wechsel des Lösungsmittels per GC-ECD (PCB, CB) analysiert.

- Tenax-Extraktion: 1 g Sediment, 0,6 g Tenax TA, 0,5 mg Quecksilberchlorid und 32 mg Natriumazid (Biozid) und 70 ml UHQ-Wasser werden geschüttelt. Regelmäßig (11 Schritte) wird das Tenax erneuert und mit 20 ml Hexan extrahiert. Analyse der Extrakte siehe unter Soxhlet- Extraktion.
- Tenax-Extraktion: 1 g Sediment, 1,5 g Tenax TA ,1 mg Quecksilberchlorid (Biozid) und 70 ml UHQ-Wasser werden 6 h bzw. 30 h geschüttelt. Das Tenax wird mit 20 ml Hexan extrahiert. Analyse der Extrakte siehe unter Soxhlet-Extraktion.

Ergebnis: Die Desorption vom Sediment verhält sich dreiphasig. Es ergeben sich eine schnelle Anfangsphase, eine langsame und eine sehr langsame Desorptionsphase. Die Studie zeigt, dass die Konzentration der schnell desorbierbaren Fraktion durch Messung der durch Tenax desorbierten Menge bestimmt werden kann. Eine Kontaktzeit von 30 h extrahiert auch einen Teil der langsam desorbierbaren Fraktion, während eine Kontaktzeit von 6 h die Hälfte der verfügbaren, linear sorbierten Konzentration wiedergibt.

Schlussfolgerung der Autoren: Die Tenax-Extraktion erweist sich als geeignet, die verfügbare, linear sorbierte Konzentration zu bestimmen.

Quelle:	Cuypers Ch., Clemens R., Grotenhuis T., Rulkens W. (2001): Prediction of petroleum hydrocarbon bioavailability in contaminated soils and sediments. Soil and Sediment Contamination 10, No.5, 459-482.
---------	--

Organismus: Mikroorganismen-Kultur (Kohlenwasserstoff-Abbauer)

Matrix: Hafensediment: Organisches Material 9 %, pH 7,1, 64 % Sand, 15 % Schluff, 21 % Ton, 13640 mg/kg MKW, 2036 mg/kg PAK

Boden: Organisches Material 3,5 %, pH 7,2, 8420 mg/kg MKW

Boden: Organisches Material 9,5 %, pH 7,3, 34100 mg/kg MKW, 40mg/kg PAK

Schadstoff: MKW inklusive Sterane, verzweigte und unverzweigte Alkane, Alkene etc., PAK

Versuchsdesign: Ein kontaminiertes, gealtertes Sedimente und zwei kontaminierte, gealterte Böden werden mit Peroxodisulfatlösung oxidiert. Das Ergebnis wird mit dem biologischen Abbau und dem Ergebnis aus einer Festphasenextraktion (Tenax) verglichen. Es soll ermittelt werden, welcher Schadstoff- Anteil abgebaut

werden kann und zu welchem Anteil der biologische Abbau durch die Bioverfügbarkeit bestimmt wird.

Extraktionsverfahren:

- Aceton- Extraktion (zur Gesamtgehaltsbestimmung): Das Sediment bzw. der Boden wird mit einem Verhältnis von Aceton: Wasser = 4:1 und einem Verhältnis von fest: flüssig = 1: 10 g/ml 15 min im Ultraschall behandelt und anschließend 1 h bei 150 rpm geschüttelt. Nach der Zentrifugation wird der Extrakt zur Bestimmung der PAK per HPLC analysiert. Zur Bestimmung der MKW wird der Slurry mit Petrolether (6 ml/g) 30 min. bei 16 rpm ausgeschüttelt. Die flüssige Phase wird über einen Vakuumfilter abgegossen. Der Rückstand wird erneut ausgeschüttelt. Nach Filtration wird das Filtrat zweimal mit Wasser (Wasser: Lösungsmittel = 20:3) ausgeschüttelt. Die Petroletherphase wird mit Na_2SO_4 (1:10 g/ml) und Florisil (0,85:1 g/g) 30 min gemischt, filtriert und das Filtrat per GC-FID und GC-MS analysiert.
- Tenax-Extraktion: 2 - 3 g Boden/Sediment, 40 ml 0,01 M CaCl_2 -Lösung, 1 g HgCl_2 und 2 g Tenax TA werden geschüttelt. Nach 8, 24, 48, 72, 96, 168, 192, 216 und 240 h wird das Tenax erneuert. Nach 4, 8, 24, 48, 96, 168 und 264 h werden die Rückstände wie oben beschrieben extrahiert und analysiert.
- Persulfatoxidation: 3,5 g Boden/Sediment werden mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Wasser ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / organisches Material = 12 g/g und $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 0,0357 g/ml) bei 70 °C 3 h geschüttelt. Nach Filtration wird der Rückstand wie oben beschrieben extrahiert und analysiert.

Biologischer Abbau: 5g Boden/Sediment werden mit Mineralmedium (2 ml/g) und 2,5 ml Mikroorganismen- Kultur bei 30 °C mit 22 rpm geschüttelt. Nach 7, 14, 21, 35, 49, 63 und 84 d wird der Boden bzw. das Sediment wie oben beschrieben extrahiert und analysiert.

Ergebnis: Die Kohlenwasserstoffe mit geringerem Molekulargewicht werden schneller und zu einem größeren Umfang abgebaut als höhermolekulare Kohlenwasserstoffe. Nach 84 Tagen ist kein weiterer Abbau mehr zu beobachten. Die Tenax-Extraktion zeigt zweiphasiges Verhalten. In den ersten 24 bis 100 h nimmt die Gesamtmineralölkohlenwasserstoff-konzentration schnell ab, danach nur noch langsam. Die Kohlenwasserstoffe mit geringerem Molekulargewicht werden schneller und zu einem größeren Umfang extrahiert als höhermolekulare Kohlenwasserstoffe. Der Vergleich der Restkonzentrationen nach der SPE mit der Restkonzentration nach dem biologischen Abbau zeigt, dass der Grad des

Abbaus gut mit der Tenax-Extraktion (168 h) vorhergesagt werden kann. Wobei die SPE Substanzen mit geringerem Molekulargewicht etwas weniger und Substanzen mit höherem Molekulargewicht etwas mehr extrahiert als sie abgebaut werden. Der Grad des biologischen Abbaus wird durch die Bioverfügbarkeit der Kontaminanten bestimmt. Während der Persulfatoxidation werden erheblich weniger MKW oxidiert als abgebaut werden. Die Persulfatoxidation eignet sich also nicht zur Vorhersage des Abbaugrades von MKW, wohingegen der Grad des Abbaus von PAK gut vorhergesagt werden kann. Diese Diskrepanz ist mit Unterschieden im Ionisationspotential und mit einer unvollständigen Oxidation der MKW zu erklären.

Schlussfolgerung der Autoren: Die Tenax-Extraktion (168 h) erweist sich als geeignet, den Grad des biologischen Abbaus vorherzusagen. Wobei die Tenax- Extraktion den Grad des Abbaus niedermolekularer Kohlenwasserstoffe leicht unterbewertet und den der höhermolekularen etwas überbewertet. Die Persulfatoxidation ist geeignet, die Bioverfügbarkeit von Komponenten mit geringem Ionisationspotential vorherzusagen.

Quelle: de la Cal A., Eljarrat E., Grotenhuis T., Barcelo D. (2008): Tenax extraction as a tool to evaluate the availability of polybrominated diphenyl ethers, DDT, and DDT metabolites in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 1250-1256.

Organismus:

Matrix: im Labor gespiktes Sediment: organischer Kohlenstoff 3,2 %,
10 µg/kg je Kontaminant
Alterung 12 Tage bei 4 °C

Schadstoff: polybromierte Diphenylether (PBDE), DDT und DDT-Metabolite

Versuchsdesign: Das Verhältnis zwischen der schnell desorbierbaren Fraktion und der Fraktion, die während einer festgesetzten Zeit (6 oder 24 h) desorbiert wird, wird ermittelt. Das Ergebnis wird diskutiert.

Extraktionsverfahren:

- Aceton/Petrolether-Extraktion (zur Gesamtgehaltsbestimmung): siehe unten
- Tenax- Extraktion: 2 g Sediment, 40 ml 0,01 M CaCl₂-Lösung, 0,5 ml einer 10 g/l HgCl₂ -Lösung, 1 g Kupfer und 2 g Tenax TA werden bei 20 °C geschüttelt. Nach 1, 3, 6, 19, 30, 72, 144, 288 und 432 h wird das Tenax erneuert. Ferner wird einmal 6 und einmal 24 Stunden extrahiert. Tenax und am Ende der Extraktion das Sediment werden mit 30 ml eines 1:1 Gemisches von Aceton und Petrolether 20 Minuten bei 100 °C in der Mikrowelle extrahiert. Der Extrakt wird mit 200 ml Wasser extrahiert. Unter Stickstoff wird abgeblasen und mit Isooctan aufgenommen. Es wird per GC-MS analysiert.

Ergebnis: Bei der Desorptionskurve zeigen sich 3 deutliche Phasen, eine schnelle, eine langsame und eine sehr langsame. Es lässt sich weder für die Fraktion nach 6 h Extraktionsdauer noch für die nach 24 h eine Verbindung zu der schnell desorbierbaren Fraktion herstellen. Es sollte daher die gesamte Desorptionskurve aufgezeichnet werden. Die 24-stündige Extraktion kann zur vorläufigen Bestimmung der verfügbaren Fraktion herangezogen werden. Ferner zeigt diese Studie, dass eine inverse Beziehung zwischen dem Ausmaß der Desorption und dem Grad der Bromierung besteht. Je höher die Bromierung ist, umso größer ist die Substanz und umso langsamer (Diffusion durch organisches Material und Mikroporen erschwert) und schwerer ist sie zu desorbieren.

Schlussfolgerung der Autoren: Die Tenax-Extraktion kann zur Bestimmung der leicht desorbierbaren Fraktion eines Schadstoffes im Sediment herangezogen werden. Hierzu ist eine Langzeitmessung der Desorption einer Messung mit festgesetzter Zeit (z.B. 6 oder 24 h) vorzuziehen. Die Desorption korreliert invers mit der Hydrophobizität der Analyten, was auf eine geringe Bioverfügbarkeit für hochbromierte Diphenylether hindeutet.

Quelle:	Braida W.J., Pignatello J.J. (2004): Indices for bioavailability and biotransformation potential of contaminants in soils. Environmental Toxicology and Chemistry 23 (7), 1585-1591.
---------	--

Organismus: Pseudomonas

Matrix: 15 verschiedene Böden: organischer Kohlenstoff 0,07 - 43,9 %,

< 2 mm gesiebt

Sterilisiert mit γ -Strahlung

Schadstoff: Phenanthren, [9- ^{14}C] und nicht markiert

Versuchsdesign: Es besteht eine Verbindung zwischen der physikalischen Verfügbarkeit (Desorption) und biologischen Prozessen (Biotransformationskinetik, Toxizität, andere Bodenfaktoren), die während des biologischen Abbaus beobachtet werden und das Sanierungspotential des Schadstoffes repräsentieren.

Versuchsdurchführung:

- Böden werden mit anorganischer Salzlösung unter Zusatz von Phenanthren bei $21 \pm 0,2$ °C 178-190 Tage im Dunkeln equilibriert.
- Tenax- Extraktion: Die Böden werden mit 200 mg Tenax (20/35 mesh) (15-80* organisches Material) bei 21 °C geschüttelt. Das Tenax wird aufgefrischt. Anschließend wird das Tenax 16 Stunden mit Acetonitril extrahiert. Die Lösung wird radioaktiv vermessen.
- Mineralisation: Der Boden wird mit 75 ml Mineralsalzlösung und einem Inokulum von Pseudomonaden versetzt. Bei $21 \pm 0,2$ °C und 100 rpm wird er inkubiert. Das entstehende $^{14}\text{CO}_2$ wird in 2 ml 0,5molare Natronlauge aufgefangen. Die Lösung wird radioaktiv vermessen. Der Boden wird mit Methanol extrahiert und der Extrakt wird ebenfalls radioaktiv vermessen. Der extrahierte Boden wird zur Bestimmung der NER verbrannt.

Ergebnis: Die Desorption in Anwesenheit von Tenax folgt einem 2-Phasen Modell, mit einer schnellen und einer langsamen Phase. Die mineralisierte Menge ist geringer als die desorbierbare.

Schlussfolgerung der Autoren: Es besteht eine Korrelation zwischen der gegen Desorption in Anwesenheit von Tenax resistenten und der gegen die Biotransformation resistenten Fraktion in einem gegebenen Zeitintervall. Der mikrobielle Abbau wird durch die Desorption kontrolliert.

Quelle: Reid B.J., Stokes J.D., Hones K.C., Semple K.T., (2000): Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction techniques for the evaluation of PAH bioavailability. Environ. Sci. Technol. 34, 3174-3179.

Organismus: natürliche Bodenmikroflora

Matrix: gespikter Boden ($3,74 \pm 0,15$ % organischer Gehalt, pH 5,1) mit Alterung (1 – 322 d); gesiebt auf ≤ 2 mm

Schadstoff: Phenanthren (25, 50 mg/kg), [9- 14 C] Phenanthren
Pyren, Benzo[a]pyren

Versuchsdesign:

Vergleich der Phenanthrenabbau mit dem Gehalt, der über verschiedene Extraktionsverfahren ermittelt wird.

Der Abbau wurde in Suspension nach Zusatz eines Inokulum von Phenanthren-abbauenden Mikroorganismen erfasst; freigesetztes $^{14}\text{CO}_2$ wurde aufgefangen und täglich die Radioaktivität bestimmt, bis ein Plateau erreicht war (10 d).

Extraktionsverfahren:

- Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (HPCD): 1,25 g Boden mit 25 ml HPCD-Lösung (0-60 mM) 20 (3, 6, 12, 18, 24) Stunden bei 150 rpm schütteln, Überstand per Szintillation vermessen.
- Dichlormethan-Soxtec-Extraktion: 2,5 g Boden, Extrakt per Szintillation vermessen. Zur Bilanzierung wird der extrahierte Boden verbrannt.
- Butanol: 3,5 g Boden mit 35 ml Butanol 12 Stunden bei 150 rpm extrahieren. Überstand vermessen
- Mineralisation: 10 g Boden in Respirometern mit 25 ml Mineralmedium und 5 ml Inokulum von Phenanthren-Abbauern inkubieren. Täglich wird $^{14}\text{CO}_2$ per Szintillation bestimmt.
- Gesamtgehalt (C^{14} -Markierung) über Verbrennung

Ergebnis:

Korrelation von mineralisiertem Phenanthren mit dem Gehalt, der über verschiedene Extraktionsverfahren ermittelt wurde

- Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (HPCD) : $r^2 = 0,964$ (n = 24)
- Dichlormethan: $r^2 = 0,986$ (n = 24)

- Butanol: $r^2 = 0,957$ (n = 24)
- Gesamtgehalt: $r^2 = 0,889$ (n = 24)

Schlussfolgerung der Autoren:

Die beste Korrelation zum Phenanthrenabbau wurde mit der HPCD-Extraktion erhalten, wohingegen mit Butanol und Dichlormethan eine Überbestimmung der Verfügbarkeit im Mittel von >60 % erfolgte.

Quelle: Cuypers Chiel, Grotenhuis T., Joziase J., Rulkens W., (2000): Rapid Persulfate Oxidation Predicts PAH Bioavailability in Soils and Sediments. Environ. Sci. Technol. 34, 2057-2063.

Organismus: natürliche Bodenmikroflora (*PAK- Abbauer angereichert*)

Matrix: 7 verschiedene Böden (1,7 - 13 % organisches Material)
36 - 161 mg/kg PAK, gesiebt auf ≤ 2 mm
7 verschiedene Sedimente (9,7 - 33,8 % organisches Material)
28 - 2036 mg/kg PAK, gesiebt auf ≤ 2 mm

Schadstoff: PAK

Versuchsdesign:

Vergleich des Rest-PAK-Gehaltes nach dem biologischen Abbau mit dem Rest-PAK-Gehalt nach einer dreistündigen Oxidation des Bodens mit Kaliumperoxodisulfat.

Extraktionsverfahren:

- Gesamtgehalt: Aceton/Wasser 4:1 (v/v) und Fest/flüssig-Verhältnis = 1:10 g/ml. 15 Minuten Ultraschall und einstündiges Schütteln bei 150 rpm. Nach der Zentrifugation PAK-Bestimmung des Überstandes per HPLC.
- Biologischer Abbau: 5 g Boden/Sediment, Mineralmedium 1,5 ml/g, 2,5 ml Mikroorganismenkultur inkubiert bei 30 °C unter Umschütteln. Nach 21 Tagen wird der Rest-PAK-Gehalt mittels Acetonextraktion (siehe oben) bestimmt.

- Persulfatoxidation: 5 g Boden/Sediment mit $K_2S_2O_8$ und destilliertem Wasser in einem Verhältnis von 12 g/g $S_2O_8^{2-}$ /organischem Material und $S_2O_8^{2-}$ von 0,0357 g/ml mischen und bei 70 °C in einem Wasserbad 3 h bei 120 rpm horizontal schütteln.
- Tenax- Festphasenextraktion: 1,5 g Sediment mit 40 ml 0,01 M $CaCl_2$ -Lösung, 20 mg NaN_3 und 0,5 g Tenax-TA schütteln. Nach 1, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 120, 192 h das Tenax abtrennen und erneuern. Nach 264 h wird der Rest-PAK-Gehalt im Boden per Aceton-Extraktion ermittelt.

Ergebnis:

Der Gehalt der durch eine Persulfatoxidation entfernten PAK entspricht weitgehend dem Gehalt der abgebauten PAK mit Ausnahme der 5- und 6-Ring PAK, die besser oxidiert als abgebaut werden. Das organische Material, das durch die Persulfatoxidation angegriffen wird, beinhaltet hauptsächlich schnell desorbierbare PAK. PAK, die für Mikroorganismen nicht verfügbar sind, sind prinzipiell an organisches Material sorbiert, welches nicht durch die Oxidation beeinflusst wird. Nach 21 Tagen biologischer Abbau sind alle schnell desorbierbaren PAK abgebaut und der Abbau wird hauptsächlich durch die langsame Desorption kontrolliert. Nach 24-stündiger bzw. 72-stündiger Tenax-Extraktion wird der biologische Abbau überbewertet, während eine 264-stündige Extraktion die PAK-Verfügbarkeit gut vorhersagen kann.

Schlussfolgerung der Autoren:

Sowohl die Peroxodisulfatoxidation, als auch die Tenax-Extraktion sind vielversprechende Methoden zur Vorhersage der PAK-Verfügbarkeit, wobei die Oxidation schneller Ergebnisse liefert.

Quelle:	Doick K.J., Clasper P.J., Urmann K., Semple K.T., (2006): Further validation of the HPCD-technique for the evaluation of PAH microbial availability in soil. Environ. Pollution 144, 345-354.
---------	---

Organismus: Pseudomonas angereichert über Phenanthren und Pyren als einzige C-Quelle

Matrix: 2 verschiedene sandig-lehmige Böden, ≤ 2 mm, pH 3,7 - 4,8; organisches Material 5,7 - 10,8 %

Schadstoff: Phenanthren und Pyren, auch radioaktiv markiert

Versuchsdesign: Hier soll die HPCD- Extraktion auf ihre Eignung, die mikrobielle Verfügbarkeit von Phenanthren vorherzusagen zu können, getestet werden. So werden Böden über einen weiten Konzentrationsbereich gespikt und unterschiedlich lange gealtert. Auch der Effekt von Co- Kontaminanten auf das Ergebnis wird untersucht:

1. Boden gespikt mit 0, 5, 10, 25, 50, 100 mg/kg Phenanthren, 60 Bq/g [9-¹⁴C]Phenanthren und 0, 7, 14, 21, und 28 Tage gealtert
2. 10 mg/kg Phenanthren und 60 Bq/g [9-¹⁴C]Phenanthren, 0-58 Tage gealtert, 2 verschiedene Böden
3. Phenanthren und Pyren je 10 mg/kg, zusammen und einzeln und wechselseitig ein PAK radioaktiv markiert

Extraktionsverfahren:

- HPCD-Extraktion: 1,25 g Boden wird mit 25 ml einer 50 mM HPCD-Lösung 20 Stunden bei 100 rpm geschüttelt. Der Überstand wird per Szintillation vermessen.
- CaCl₂-Extraktion: 1 g Boden wird mit 30 ml einer 0,01 M CaCl₂-Lösung 20 Stunden bei 100 rpm geschüttelt. Der Überstand wird per Szintillation vermessen.
- Mineralisation: 10 g Boden werden mit 10 ml Inokulum und 30 ml Mineralmedium in Respirometern bei 20°C bei 100 rpm inkubiert. Das ¹⁴CO₂ wird in 1 M NaOH aufgefangen. Über einen Zeitraum von 10-42 Tagen wird die NaOH täglich per Szintillation vermessen

Ergebnis:

Die gesamtmineralisierbare Fraktion und die HPCD- extrahierbare Fraktion korrelieren über einen weiten Konzentrationsbereich unabhängig von der Boden- Kontaminanten-Kontaktzeit. HPCD extrahiert nur die Kontaminantenfraktion, die für Mikroorganismen zur Mineralisation verfügbar ist. Eine einmalige HPCD-Extraktion ist geeignet, um die mikrobielle Verfügbarkeit von Phenanthren in verschiedenen Böden (unterschiedlicher Gehalt an organischem Material) vorherzusagen. Ferner wird mehr Phenanthren extrahiert, wenn Pyren als Co-Kontaminant vorhanden ist. Es wird prozentual mehr Phenanthren als Pyren extrahiert. In Anwesenheit von Phenanthren wird weniger Pyren extrahiert. Dies ist auf konkurrierende Verteilungs- und Absorptionsmechanismen zurückzuführen. Vermutlich wird Pyren aufgrund seiner Molekülgröße von β-Cyclodextrin schlechter eingeschlossen und damit schlechter extrahiert.

Schlussfolgerung der Autoren:

Eine einmalige HPCD-Extraktion ist ein geeignetes Werkzeug zur Vorhersage der mikrobiologischen Verfügbarkeit von Phenanthren und Pyren über einen breiten Konzentrationsbereich und einen ausgeweiteten Alterungszeitraum. Die Methode ist auch für Böden unterschiedlicher Eigenschaften und in Anwesenheit von Co-Kontaminanten geeignet.

Quelle: Doick K.J., Dew N.M., Semple K.T., (2005): Linking Catabolism to Cyclodextrin Extractability: Determination of the Microbial Availability of PAHs in Soil. Environ. Sci. Technol.39, 8858-8864.

Organismus: bodeneigene Mikroflora, Inokulum eines Phenanthren-Abbauers

Matrix: 1. Boden, $\leq 2\text{mm}$, pH 6,5; organisches Material 2,7 %, mit Phenanthren 10 mg/kg und 1KBq/g unter Zusatz von Transformatorenöl gespikt, 54 Wochen bei 20 °C gealtert
2. Boden einer Kokerei, 34,9 % organisches Material, pH 7,7

Schadstoff: Phenanthren und PAK- Gemisch

Versuchsdesign: Hier soll die HPCD-Extraktion auf ihre Eignung, den Endpunkt des biologischen Abbaus/Mineralisation in laborgespiktem Boden und in Altlasten vorhersagen zu können, getestet werden. Die Extraktion wird mit den Ergebnissen eines biologischen Abbaus, durchgeführt mit bodeneigener Mikroflora bzw. unter Zusatz eines Inokulums, verglichen. Den Böden wird ein Transformatorenöl in unterschiedlichen Konzentrationen zur Bildung einer nicht-wässrigen Phase (NAPL non aqueous phase liquid) zugesetzt und sein Einfluss auf Extraktion bzw. Abbau untersucht.

Extraktionsverfahren:

- HPCD- Extraktion: 1,3 g Boden wird mit 25 ml einer 50 mM HPCD-Lösung 20 Stunden bei 100 rpm geschüttelt. Der Überstand wird per Szintillation vermessen. Der Boden wird zur Erstellung der Massenbilanz per Soxtec extrahiert und anschließend verbrannt.

- Gesamtgehaltsbestimmung: Der Boden wird per Dichlormethan-Soxtec (30 Minuten kochen und 150 Minuten Rückfluss-Zyklus) extrahiert und der Extrakt per GC-FID vermessen.
- Mineralisation:
 1. 10 g Boden und 30 ml Mineralmedium in Respirometern bei 20 °C bei 100 rpm 10 Tage inkubiert. Das $^{14}\text{CO}_2$ wird in 1 M NaOH aufgefangen. Die NaOH wird täglich per Szintillation vermessen.
 2. 10 g Boden 5 ml Inokulum, 25 ml Mineralmedium in Respirometern bei 20 °C bei 100 rpm 10 Tage inkubiert. Das $^{14}\text{CO}_2$ wird in 1 M NaOH aufgefangen. Die NaOH wird täglich per Szintillation vermessen.
- Abbau:
 1. 10 g Kokereiboden mit 30 ml Mineralmedium unter Zusatz von Transformatorenöl bei 20 °C und 100 rpm 6 Wochen inkubieren. Im Anschluss wird der Boden per Soxtec extrahiert.
 2. 10 g Kokereiboden mit 1ml Inokulum und 29 ml Mineralmedium bei 20 °C und 100 rpm 6 Wochen inkubieren. Im Anschluss wird der Boden per Soxtec extrahiert.

Ergebnis:

Die Abnahme des Phenanthren verläuft zweiphasig. Die HPCD-Extrahierbarkeit des Phenanthrens nimmt mit der Alterung der Kontamination ab (0-Tage:75 %, 54 Wochen: 8 %). Die Anwesenheit von Transformatorenöl hat keinen Effekt auf die Phenanthren-Extrahierbarkeit und die Phenanthren-Abnahme. Bei Alterungen > 4 Wochen ist kein Unterschied zwischen Mineralisation durch ein Inokulum oder durch bodeneigene Mikroflora erkennbar. Die HPCD-Extraktion sagt die Kontaminanten-Verfügbarkeit für die Mineralisation und den Endpunkt des biologischen Abbaus voraus.

Schlussfolgerung der Autoren:

Die bodeneigene Mikroflora ist geeignet die degradative Verfügbarkeit zu bestimmen. HPCD besitzt ein großes Potential zur Bestimmung von Endpunkten biologischer Sanierungen.

6.2.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die 3-Phasen-Extraktion, im Besonderen die Extraktion mittels Tenax und HPCD, sehr umfassend getestet wurde. Diese beiden Verfahren

scheinen eine gute Vorhersage für den Endpunkt eines mikrobiologischen Abbaus treffen zu können.

Die HPCD-Extraktion ist am umfangreichsten getestet worden, wie z.B. an laborgespickten und an Altlasten-Böden in einem weiten Konzentrationsbereich und an einer Vielzahl Böden mit unterschiedlichen Eigenschaften. Als Kontaminanten dienten hauptsächlich einzelne PAK und PAK-Gemische.

Bei der Tenax-Extraktion gibt es, wie die Literatur zeigt, noch Uneinigkeiten bezüglich der Extraktionsdauer. Hier gibt es widersprüchliche Ergebnisse. Dennoch scheint diese Methode nach einer geeigneten Validierung zur Vorhersage des biologisch verfügbaren Schadstoffanteils geeignet zu sein.

Von der Verwendung von Lösungsmittelgemischen zur Bestimmung des verfügbaren Schadstoffanteils ist abzuraten, da die Bedingungen der Extraktion auf empirisch und sehr willkürlichen festgesetzten Bedingungen beruhen. Eine Validierung scheint hier unmöglich. Ebenso haben sich die Extraktion mit XAD und die Persulfatoxidation nicht durchgesetzt bzw. zeigen nur geringe Übereinstimmung mit den biologisch verfügbaren Fraktionen. Hauptsächlich wurden die Studien an der Schadstoffgruppe der PAK durchgeführt. Studien an anderen Schadstoffgruppen müssen folgen.

Tabelle 4: Potentielle Extraktionsmittel zur Erfassung des bioverfügbaren Schadstoffanteils mit Bezug zu biologischen Prozessen

Extraktionsmittel	Extraktionsmittel: Bezug zu biologischen Prozessen	Schadstoff	Organismus / Parameter	Eignung	Referenz
HPCD-Lösung, 60mM	JA	Phenanthren, Pyren Benzo(a)pyren		eventuell	Swindell et al., 2006
n-Butanol		Phenanthren, Pyren Benzo(a)pyren		eventuell	Swindell et al., 2006
Verschiedene Lösungsmittel/-Gemische		Atrazin Phenanthren	<i>Atrazin- bzw. Phenanthren-Abbauer</i>	eventuell, keine Festlegung auf ein bestimmtes Lösungsmittel/-Gemisch	Kelsey et al., 1997
Butanol		Pyren Phenanthren	<i>Bodenmikroflora</i>	Gute Korrelation für Phenanthren und Pyren mit dem biologischen Abbau	Liste & Alexander, 2002
HPCD-Lösung, 60mM	JA	Phenanthren Cresol	<i>Phenanthren-, Cresol-Abbauer</i>	Gut geeignet, Mineralisation und Extrahierbarkeit korrelieren	Alan et al., 2006
CO ₂ -equilibriertes Wasser	JA	Phenanthren Cresol	<i>Phenanthren-, Cresol-Abbauer</i>	Ungeeignet, keine Übereinstimmung von Mineralisation und Extrahierbarkeit	Alan et al., 2006
HPCD-Lösung, 60mM	JA	PAK (Referenzböden und Altlasten) Co-Kontaminanten	<i>Kohlenwasserstoff-Abbauer</i>	Bedingte Eignung, gut geeignet für 2/3-Ring-PAK, Überbewertung für 4-6-Ring-PAK	Hickman et al., 2008
HPCD-Lösung, 60mM	JA	PAK (Altlasten)	<i>Bodenmikroflora</i>	Bedingte Eignung, gut geeignet für 2/3-Ring-PAK, Überbewertung für 4-6-Ring-PAK	Papadopoulos et al., 2007
Amberlite XAD-4	JA	Naphthalin	<i>Mineralisation</i>	Ungeeignet, Keine Korrelation zur Mineralisation	Patterson et al., 2004
HPCD-Lösung, 50mM	JA	Naphthalin	<i>Mineralisation</i>	Gut geeignet, Korrelation mit Mineralisation gegeben	Patterson et al., 2004

Extraktionsmittel	Extraktionsmittel: Bezug zu biologischen Prozessen	Schadstoff	Organismus / Parameter	Eignung	Referenz
XAD-2	JA	PAK (Fluss-Sediment)	<i>Flussmikroflora</i>	Bedingte Eignung, gut geeignet für 2-4-Ring-PAK, Überbewertung für 5 und 6-Ring-PAK	Lei et al., 2004
Tenax	JA	PAK (Fluss-Sediment)	<i>Bodenabbau, PAK-Abbauer</i>	Bedingte Eignung, gut geeignet für 2-4-Ring-PAK, Überbewertung für 5 und 6-Ring-PAK	Cuypers et al., 2002
HPCD- Lösung	JA	PAK (Flusssediment)	<i>Bodenabbau, PAK- Abbauer</i>	Bedingte Eignung, gut geeignet für 2-4-Ring-PAK, Überbewertung für 5 und 6-Ring-PAK	Cuypers et al., 2002
Triton X-100- Lösung	Nein	PAK (Flusssediment)	<i>Bodenabbau, PAK- Abbauer</i>	Ungeeignet, alle PAK werden überbewertet	Cuypers et al., 2002
Tenax	JA	PAK (Flusssediment)	<i>Bodenmikroflora Landfarming Bioreaktor</i>	Geeignet Grad der biologischen Sanierung über schnell desorbierbare Fraktion bestimmbar	Cornelissen et al. , 1998
Tenax	JA	PAK , PCB, CB (Fluss- Sediment)		Geeignet Vorhersage, der verfügbaren, linear sorbierten Fraktion	Cornelissen et al. , 2001
Tenax	JA	PAK, Mineralölkohlen- wasserstoffe (Altlasten)	<i>Bodenabbau, Kohlenwasserstoff-Abbauer</i>	Bedingte Eignung, Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht werden unterbewertet, die mit höherem überbewertet	Cuypers et al., 2001
Persulfat- Oxidation		PAK, Mineralölkohlen- wasserstoffe (Altlasten)	<i>Bodenabbau, Kohlenwasserstoff-Abbauer</i>	Bedingte Eignung, nur für Substanzen mit geringem Ionisationspotential	Cuypers et al., 2001
Tenax	JA	PBDE, DDT, DDT- Metabolite (gespiktes Sediment)		Tenax-Extraktion korreliert mit schnell desorbierbarer Fraktion	de la Cal et al., 2008
Tenax	JA	Phenanthren	<i>Mineralisation Phenanthren, [9-¹⁴C]Phenanthren</i>	Korrelation	Braida et al., 2004

Extraktionsmittel	Extraktionsmittel: Bezug zu biologischen Prozessen	Schadstoff	Organismus / Parameter	Eignung	Referenz
HPCD	JA	Phenanthren	<i>Mineralisation Phenanthren, [9-¹⁴C]Phenanthren</i>	Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem Phenanthrenabbau	Reid et al., 2000
Butanol		Phenanthren	<i>Mineralisation Phenanthren, [9-¹⁴C]Phenanthren</i>	Überschätzung des Phenanthrenabbaus	Reid et al., 2000
Dichlormethan		Phenanthren	<i>Mineralisation Phenanthren, [9-¹⁴C]Phenanthren</i>	Überschätzung des Phenanthrenabbaus	Reid et al., 2000
Persulfat-Oxidation	JA	PAK (Altlast)	<i>Bodenabbau Inokulum PAK- Abbauer</i>	Gute Korrelation mit Abbau, Überschätzung der 5- und 6-Ring-PAK	Cuypers et al., 2000
Tenax	JA	PAK (Altlast)	<i>Bodenabbau Inokulum PAK- Abbauer</i>	Gute Korrelation mit Abbau	Cuypers et al., 2000
HPCD	JA	Phenanthren, Pyren (Co- Kontaminant)	<i>Mineralisation Pseudomonas</i>	Gute Korrelation des Phenanthren- Extrahierbaren mit Mineralisation	Doick et al., 2006
HPCD	JA	Pyren, Phenanthren (Co- Kontaminant)	<i>Mineralisation Pseudomonas</i>	Pyren-Mineralisation wird etwas unterschätzt	Doick et al., 2006
CaCl ₂	JA	Phenanthren, Pyren	<i>Mineralisation Pseudomonas</i>	Schlechte Korrelation, Unterschätzung der Mineralisation	Doick et al., 2006
HPCD	JA	Phenanthren (gespikt), PAK (Altlast) Transformatoröl	<i>bodeneigene Mikroflora, Phenanthren- Abbauer Mineralisation Abbau</i>	Gute Korrelation mit Mineralisation sowohl bei Abbau durch bodeneigene Mikroflora, als auch durch Inokulum	Doick et al., 2005

VII. Transferpfad Boden-Pflanze

7.1 Metalle

Ausführliche Zusammenstellungen und Beurteilungen von Extraktionsverfahren zur Erfassung der pflanzenverfügbaren Schwermetalle in belasteten Böden erfolgten insbesondere in dem Veröffentlichungsmanuskript „Extraction and Fractionation Methods for Exposure Assessment of Trace Metals, Metalloids and Hazardous Organic Compounds in Terrestrial Environments“ (Fedotov et al., in press), sowie im Arbeitsentwurf von ISO/TC 190/SC 7/WG 8 „Soil Quality - Assessment of the environmental bioavailability in soil – Use of soil extract for the measurement of metal availability and the estimation of metal bioavailability of organisms“. Auch in der ISO-Arbeitsgruppe ist das Institut mit Herrn Dr. Werner Kördel und Herrn Dr. Dieter Hennecke vertreten.

Die folgende Übersicht zu wichtigen publizierten Artikeln kann nicht erschöpfend sein, da ansonsten der Rahmen der Studie gesprengt würde (siehe **Tabelle 5**). Die Übersicht soll vielmehr einen Eindruck in die Vielfalt des angewendeten Methodenspektrums geben. Berücksichtigt man weiter, dass die Aufnahme in Pflanzen sehr stark von der Pflanzenart abhängt und die Verteilung in der Pflanze von Wurzel über Spross bis hin zum Weizenkorn wiederum pflanzen- und metallspezifisch verläuft, so wird deutlich, dass Schlussfolgerungen einer Veröffentlichung teilweise nur schwer auf die andere zu übertragen sind.

In den BMBF – Verbundvorhaben „Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen“ (Sauerbeck und Lübben, 1991) wurden geeignete Böden aus 14 Feldversuchen entnommen und im Vegetationsgefäßen vier Jahre lang mit 13 verschiedenen Kulturpflanzen bestellt. Gemessene Transferfaktoren (Gehalt in der Pflanze bzw. Pflanzenteil zu Gesamtgehalt im Boden) zeigen die großen Unterschiede zwischen Pflanzenarten und der Verteilung der aufgenommenen Metalle in den verschiedenen Pflanzenteilen. Für Cd z.B. liegt die Spanne der Transferfaktoren zwischen 0,01 – 0,1 für Mais und 3,0 – 6,0 für Salat und Spinat. Besonders gering sind die Transferfaktoren für Pb und Cr, die zwischen 0,001 – und 0,1 liegen. Dies zeigt gleichzeitig Probleme bei der Auswertung der Literaturdaten auf. Viele Untersuchungen in wissenschaftlichen Veröffentlichungen sind oft mit einer oder wenigen Pflanzenarten durchgeführt. Eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Pflanzenarten und somit der Vergleich verschiedener Literaturstellen ist damit oftmals problematisch. Des Weiteren unterscheiden sich die Gehalte elementspezifisch in den verschiedenen Pflanzenteilen. Ein starkes Gefälle zwischen Wurzel und Spross findet man z.B. für Cd, Cu und Ni. Für Pb und Cr zeigte sich bereits eine deutliche Konzentrationsdifferenz zwischen Boden und Wurzel; d.h. die Gehalte in der Wurzel sind deutlich niedriger als im Boden (Gesamtgehalte). In dem

Verbundvorhaben wurden des Weiteren von der Arbeitsgruppe von Prof. Brümmer chemische Extraktionsverfahren erprobt und optimiert, um in einem speziellen Extraktionsverfahren die Bindungsformen der Metalle an die Bodenmatrix zu erfassen. Die vorgeschlagene siebenstufige Extraktionssequenz ist sehr aufwändig, was einer Einführung in die Routineanalyse entgegensteht.

Verglichen mit dem dreistufigen modifizierten BCR-Verfahren verzichtet Prof. Bümmer auf die Zerstörung der organischen Matrix durch ein starkes Oxidationsmittel. Aus dem vorgeschlagenen Methodensatz wird jedoch Stufe 1 - die Extraktion mit 1 M NH_4NO_3 -Lösung, die Stufe 2 – Extraktion mit 1 M NH_4OH pH 6,0 (leicht nachlieferbare Fraktion) sowie die Extraktion mit Komplexbildner (0,02 M NH_4 – EDTA, pH 4,6: Erfassung des an die organische Fraktion gebundenen Anteils) von verschiedenen Autoren prinzipiell als Extraktionsverfahren zur Erfassung des pflanzenverfügbaren Anteils von Metallen eingesetzt.

In dem Teilvorhaben „Eignung chemischer Bodenextraktionsverfahren zur Prognose der Schwermetallgehalte in Pflanzen“ vergleichen die Arbeitsgruppe von Dr. Birke und Prof. Werner verschiedene Extraktionsverfahren:

- Bodenlösung/Bodensättigungsextrakt
- Neutralsalzlösungen (0,1 M CaCl_2 -Lösung, 1 M NH_4NO_3 -Lösung, 1 M HN_4OAc (pH 6,0)
- Komplexbildner (0,025 M NH_4EDTA , DTPA (0,005mol/l DTPA, 0,01 mol/l, CaCl_2 und 0,1 mol/l Triethanolamin, pH 7,3)
- starke Säuren (Königswasserextraktion)

Sie stellen fest, dass für Cd, Zn und Ni in der Regel der mit CaCl_2 -Lösung extrahierbare Schwermetallgehalt mit dem Gehalt in den Pflanzen erheblich besser korreliert als die mit DTPA oder Königswasser extrahierbare Anteile. Ähnlich gut wie die CaCl_2 -Extraktion erwies sich die Extraktion mit 1 M NH_4NO_3 . Dies gilt für die mobileren Elemente Cd, Zn und Ni. Für Cu reicht eine „einfache“ Extraktion mit Neutralsalzen nicht aus. Hier muss die Bindung insbesondere an die organische Matrix des Bodens aber auch an den gelösten Kohlenstoff der Fulvo- und Huminsäuren im Eluat berücksichtigt werden. Dies zeigt auch die Feststellung der Autoren, dass für Cu eine bessere Korrelation erhalten wird, wenn zusätzlich weitere Bodenparameter wie pH-Wert, Ton und Kohlenstoffgehalt berücksichtigt wurden (multiple Regressionsanalyse). Bei Pb und Cr waren die Pflanzengehalte bedingt durch die geringe Pflanzenverfügbarkeit dieser beiden Modelle so gering, dass sie in eine vertiefte Auswertung nicht einbezogen wurden.

Die von Birke und Werner zitierten Aussagen werden prinzipiell von mehreren Autoren bestätigt, wie die anschließende Literaturübersicht belegt.

Eine Extraktion mit Neutralsalzlösungen ist für die mobileren Elemente Cd, Zn, Ni, As geeignet. Wird wie bei dem dreistufigen modifizierten BCR-Verfahren in erster Stufe mit verdünnter Essigsäure extrahiert, so finden die Autoren auch hier teilweise gute Korrelationen für Cd, Zn, Ni, Cu, Fe, Mn. Analoges gilt auch, wenn als erster Extraktionsschritt gepufferte Essigsäurelösung (z.B. 1 M NH_4OAc pH 6,0) genommen wird.

Bei Neutrallösungen – zumindest bei deren Verwendung in hohen Konzentrationen (1,0 M bzw. 0,1 M) – besteht die Gefahr der pH-abhängigen Bildung von Amin- und Chlorokomplexen, die die Löslichkeit der entsprechenden Metalle im Eluat erhöht. Hohe Salzkonzentrationen können gleichzeitig zu Fällungsreaktionen von Humin- und Fulvosäuren in der Bodenlösung führen und so neben Erhalt einer klaren Bodenlösung auch zu einer signifikanten Veränderung in der Zusammensetzung führen (Fedotov et al., in press).

Betrachtet man das von Thakali et al. (2006) erstellte Schema zur Verdeutlichung der zwischen Bodenfestphase, Bodenlösung und Rezeptor (z.B. Pflanze) ablaufenden Prozesse und deren Interaktionen, so wird deutlich, dass die in Bodenlösung natürlich vorkommende Ionenstärke und Ionenzusammensetzung nicht drastisch verändert werden sollte. Dies führt zu der Empfehlung, die in mehreren Veröffentlichungen aber auch insbesondere von ISO/TC 190/SC 7/WG 8 „Bioavailability“ gegeben werden, für die Neutralextraktion eine verdünnte CaCl_2 -Lösung zu verwenden.

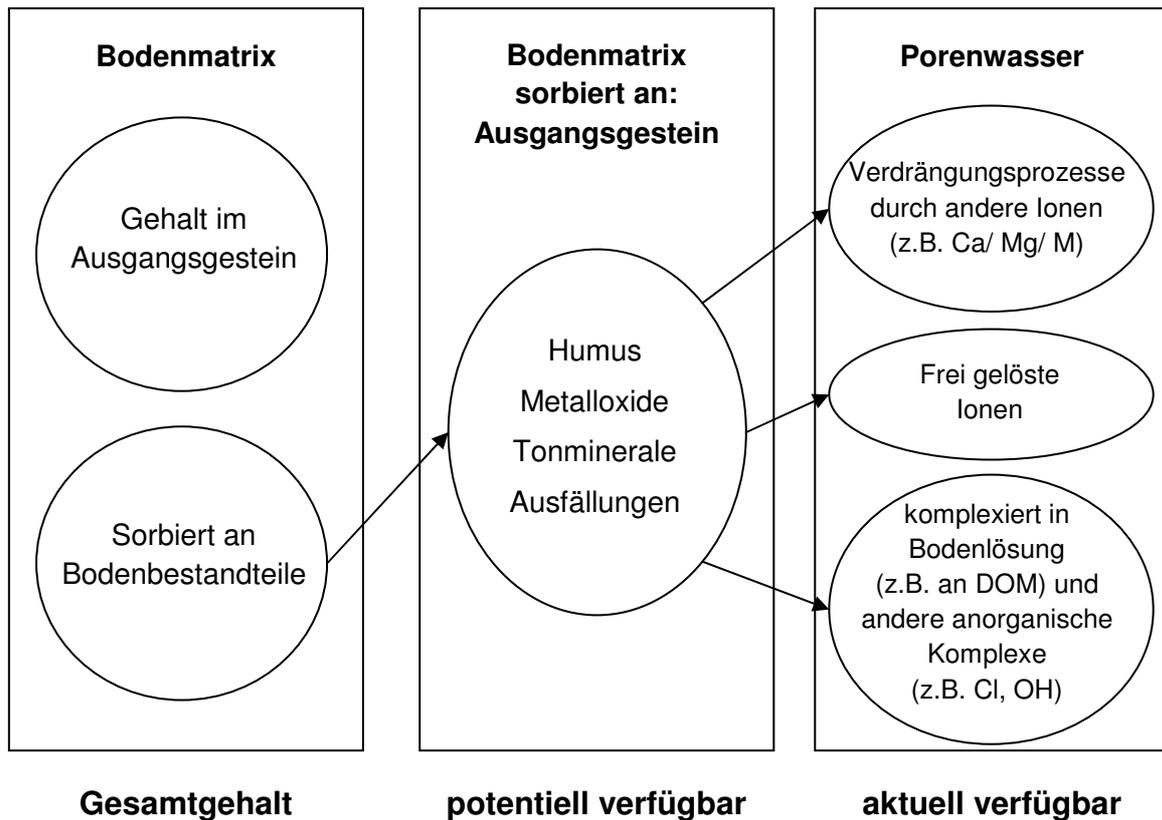


Abbildung 2: Verteilungsprozesse im Boden – Metalle

Ein wesentlicher weiterer Diskussionspunkt bei der Verwendung von Neutralsalzlösungen ist, dass diese die aktuell pflanzenverfügbare Konzentration abbilden. Die Metallkonzentration im Eluat hängt jedoch stark vom pH-Wert ab. Böden - und noch stärker Bodenmaterialien oder Sekundärrohstoffdünger - können jedoch über einen absehbaren Zeitraum ihren pH-Wert verändern. Dies sollte in einer Bewertung mit berücksichtigt werden.

Daher sollten Extraktionen in der Regel mit einem Modellierungsschritt verknüpft sein. Die Modelle wurden in Kapitel 5 bereits kurz vorgestellt. Mit ihnen lassen sich die pflanzenverfügbaren Anteile bei Änderung der Milieubedingungen abschätzen

Weitere Entwicklungen wie sie z.B. in den Arbeiten von Thakali et al. (2006) beschrieben sind, zeigen den Nutzen und die Einsetzbarkeit von einem „terrestrial biotic ligand model“ insbesondere für derzeit kritische Elemente wie Cu. Berechnet werden hierbei die Bindung an die Bodenmatrix und an verschiedenen Liganden wie Humin- und Fulvosäuren, der Bodenlösung und somit letztendlich die für Pflanzen verfügbare Konzentration (siehe **Abbildung 2**).

Der Entwurf der ISO/TC 190/SC 7/WG 8 „Soil Quality - Assessment of the environmental bioavailability in soil – Use of soil extract for the measurement of metal availability and the estimation of metal bioavailability of organisms“ schlägt vor:

- die Messung des potentiell verfügbaren Anteils mit 0,43 M HNO₃
- die Messung des aktuell verfügbaren Anteils mit Neutrallösung (CaCl₂ oder NH₄NO₃)
- die Bestimmung wesentlicher die Verteilungsprozesse steuernder Parameter wie C_{org}, pH, Fe und Al-Oxide sowie DOM
- Modellierung der jeweils verfügbaren Konzentrationen und die Konzentration frei verfügbarer Metallionen im Eluat (Bodenlösung) bzw. Vorhersage der Konzentrationen in Bodenlösung bei Änderungen der Milieubedingungen (z.B. pH-Wert, C_{org} Gehalt, weitere Einträge).

Für Metalle wie Pb, Cr mit geringer Pflanzenverfügbarkeit könnte somit zunächst der Prüfwert für Ackerböden auf den potentiell verfügbaren Anteil bezogen werden bis valide Korrelationen und Modellierungsgrundlagen vorliegen.

Tabelle 5: Anwendung chemischer Extraktions- und Fraktionierungsverfahren zur Beurteilung von Umweltbelastungen mit Metallen und Halbmetallen in terrestrischen Ökosystemen und Korrelation mit biologischer Aufnahme

Elemente	Bodenproben	Extraktionsmethoden	Pflanzen	Ergebnisse	Referenz
Cd, Zn, Cu, Ni teilweise Cr, Pb	14 Böden, langjährige Düngung mit Siedlungsabfällen	0,1 M CaCl ₂ , 1 M NH ₄ NO ₃ , 1 M NH ₄ -Acetat, 0,005 M DTPA (pH 7,3), Königswasser	13 Kulturpflanzen, teilweise unterteilt in Wurzel, Spross, Stroh, Frucht	CaCl ₂ und NH ₄ NO ₃ Eluate zeigen vergleichbar gute Korrelationen für Cd, Zn, Ni. Bei Cu zeigt die DTPA-Extraktion oft eine bessere Korrelation. Pb und Cr zeigen eine nur geringe Aufnahme	Birke & Werner, 1991
Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	21 Böden, die sich hinsichtlich Zusammensetzung und Kontaminationsgrad unterscheiden	0,01 M CaCl ₂ , 0,1 M NaNO ₃ , 1 M NH ₄ NO ₃ , 1 M NH ₄ NOAc, 1 M MgCl ₂ , 0,11 M HOAc, 0,5 M HNO ₃ , 0,1 M HCl, DTPA- TEA-CaCl ₂ , EDTA- NH ₄ OAc	<i>Phaseolus vulgaris</i> Anreicherung im Spross	0,01 M CaCl ₂ erwies sich als beste universelle Methode für alle untersuchten Metalle	Meers et al., 2007a
Cu, Cd, Pb, Zn	32 saure Böden (acidic soils) von Teeplantagen in China	0,01 M M CaCl ₂ , 1 M NH ₄ OAc and DTPA-TEA	Metallkonzentrationen in Teeblätter	Alle drei Extraktionsmethoden erscheinen bei den sauren Böden geeignet zu sein.	Zhang et al., 2006
Cu	Böden aus Weinbergen	0,01 M CaCl ₂ , NH ₄ OAc, DTPA, EDTA	Aufnahme von Cu in Maispflanzen	CaCl ₂ -extrahierbare Cu- Konzentrationen korrelierten mit dem Cu-Gehalt der oberirdischen Pflanzenteile	Brun <i>et al.</i> , 2001

Elemente	Bodenproben	Extraktionsmethoden	Pflanzen	Ergebnisse	Referenz
Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn	kontaminierte Böden aus Verhüttungsgebiet	zwei Stufen Extraktion, zunächst 0,01 M CaCl ₂ dann DTPA	Pflanzengesellschaft am Probenahmeort 28 Species aus 11 Familien	Niedrige Metallkonzentrationen in CaCl ₂ -Extrakt korrelierten mit der Abwesenheit phytotoxischer Symptome. Hohe Metallkonzentration in DTPA-Extrakt führte zu einer Überschätzung der Pflanzenverfügbarkeit.	Remon et al., 2005
Ni	100 Bodenproben mit weitem Spektrum an Ni-Gehalten und Bodeneigenschaften	DTPA Messmethode: Isotopenaustauschkinetik	Vergleich der Phytotoxizität mit austauschbaren Ni-Isotopen in Böden	labiles Ni (austauschbare Ni-Isotope) konnte mit der DTPA-Methode erfasst werden.	Echevarria et al., 2006
Zn	3 tropische Böden, die mit festem Bioabfall beaufschlagt waren	DTPA	(<i>Brassica chinensis L.</i>) Messung der Metallaufnahme	Die Konzentration im DTPA-Extrakt korrelierte mit dem Zn-Gehalt im oberirdischen Pflanzenteil	Hseu, 2006
Cu, Zn	mit Klärschlamm gedüngte Böden	DTPA	sorghum plants	DTPA-Extraktion führt zu einer Überschätzung der Pflanzenverfügbarkeit	Mendoza et al., 2006
Cd, Ni, Pb, Co, Zn	mit Klärschlamm gedüngte Böden	DTPA, verd. HCl, verd. HNO ₃	(<i>Brassica napus</i>) Futterraps	Für Cd und Pb könnte die DTPA-Extraktion geeignet sein.	Singh & Narwal, 1984

Elemente	Bodenproben	Extraktionsmethoden	Pflanzen	Ergebnisse	Referenz
Cu, Pb, Cd, Co, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn	Böden aus Teeplantagen	Dreistufige modifizierte BCR Verfahren (0,11 M CH ₃ COOH; 0,5 M NH ₂ OH·HCl + HNO ₃ pH 1,5; 8.8 M H ₂ O ₂ (2 × 1 h, 85 °C) dann 1,0 M NH ₄ OAc)	Metallgehalte in Wurzeln, Rebe und Blättern der Teepflanze	für Cd und Mn gute Korrelation des 1. Extraktionsschritters mit Aufnahme in Wurzel, Rebe und Blätter	Tokalioglu et al., 2004b
Cu, Pb, Cd, Co, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn	Böden aus urbanen Gärten	Dreistufige modifizierte BCR Verfahren	Metallgehalte in Kopfsalat, Petersilie Dill und Zwiebeln	positive Korrelationen wurden insbesondere mit dem 1. Extraktionsschritt gefunden.	Tokalioglu et al., 2006
Cu, Zn	mit Bioabfällen gedüngte Böden	Dreistufiges modifiziertes BCR Verfahren	Pflanzenaufnahme in Gras unter Obstkulturen und Sudangras	Zn- Konzentrationen im Sudangras wurden mit der 1. Fraktion korreliert. Cu-Konzentrationen aller drei Extraktionsschritte wurden mit den Pflanzengehalten korreliert.	Shober et al., 2007
Zn, Pb, Cu	Kontaminierte Kalkböden aus der Champagne	Dreistufiges modifiziertes BCR Verfahren	Metallgehalte in Blättern, Trauben, Fein- und Grabwurzeln der Weinreben	nur geringe Metallaufnahme in Blätter und Trauben. Daher keine zufriedenstellende Korrelation	Chopin et al., 2008
Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Pb, Mn	Böden aus Weinbergen	1 M NH ₄ OAc, 0,1 M HCl in 0,025 M H ₂ SO ₄ , Königswasser	Metallaufnahme in Weintrauben	beste Korrelation für Cd mit NH ₄ OAc- Extraktion für Pb mit HCl/ H ₂ SO ₄ Extraktion für Zn mit Königswasser-Extraktion	Tokalioglu et al., 2004a

Elemente	Bodenproben	Extraktionsmethoden	Pflanzen	Ergebnisse	Referenz
As	Böden aus Bergwerksregion	<p>Einfache Extraktion mit:</p> <ul style="list-style-type: none"> • destilliertem Wasser • 0,05 M HCl and 0,025 M H₂SO₄ • 1 M AcOH/NaOAc; • 0,1 M Na₂HPO₄ and 0,1 M NaH₂PO₄; • 0,04 M NH₂OH in 25% AcOH; • 0,2 M Oxalsäure/ Ammoniumoxalat <p>Vierstufige Extraktionsverfahren</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 M NH₄NO₃ • 0,04 M NH₂OH in 25% Essigsäure • 30% H₂O₂ in 0,02 M HNO₃ (2:5, v/v) • Königswasser 	Pflanzen von den belasteten Standorten und Gewächshausexperimente	geeignet erscheinen Fraktionen 1 und 2 des vierstufigen Extraktionsverfahrens sowie 1,0 M AcOH/NaOAc und H Cl/H ₂ SO ₄	Anawar et al., 2008

Elemente	Bodenproben	Extraktionsmethoden	Pflanzen	Ergebnisse	Referenz
As, Cu, Zn, Mn, Fe	saure belastete Böden aus Südspanien	Ammoniumbicarbonat-DTPA, CaCl ₂ , NaNO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄ sowie modifizierte BCR-Verfahren	Metallaufnahme in weißen Lupinen	Gute Korrelationen für As, Cu, and Zn mit CaCl ₂ Extraktion, ebenso gute Korrelation für As und Zn mit NaNO ₃ -Extraktion. Für diesen sauren Boden erwies sich allerdings (NH ₄) ₂ SO ₄ Extraktion als universelle Methode für As, Cu, Fe, Mn, and Zn	Vazquez et al., 2008
Cd, Zn	Proben aus Reisfeldern in Taiwan	0,01 M CaCl ₂ , Modellierung	Metallgehalte in Reiskörnern	gute Korrelationen würden mit 0,01 M CaCl ₂ -Extrakt erhalten. Besser für die Vorhersage. Modell basierend auf Cd, das mit 0,43 N H NO ₃ extrahiert wird, pH und KAK	Römkens et al., 2009
Cd, Zn, Ni, Cu, Pb	Auswertung von Literaturdaten	Vergleich verschiedener Extraktionsmittel <ul style="list-style-type: none"> • 0,1 M Na NO₃ • 1,0 M NH₄NO₃ • 0,01 M CaCl₂ • 1.0 M NH₄OAc • 0,1 M HCl • 0,05 M EDTA • 0,005 M DTPA • Gesamtgehalte 	Pflanzen, die oft untersucht wurden, waren : Kopfsalat Tomate Luzern Sojabohne Mais Weizen Hafer Gerste	von 500 Studien erfüllten nur 104 die Auswertekriterien. die Auswertung ergab, dass mit den Gesamtgehalten oder die mit starken Extraktionsmittel wie Komplexbildnern und Säuren extrahierten Konzentrationen nur schlechte Korrelationen erhalten wurden. Die besten Korrelationen wurden mit Neutralsalzextraktion (z.B. 0,01 M CaCl ₂ und 0,1 M NA NH ₄ NO ₃ , bzw. 1,0 M NH ₄ OAc) erhalten. die Autoren betonen den Bedarf an weiterer Forschung	Menzies et al., 2007

Elemente	Bodenproben	Extraktionsmethoden	Pflanzen	Ergebnisse	Referenz
Zn	28 unterschiedliche Böden in Textur und Zn-Gehalten	Die DGT-Methode wurde mit 0,01 M CaCl ₂ -Extraktion, Extraktion mit 0,43 M HNO ₃ , Königswasserextraktion sowie den Gehalten in Porenwasser verglichen.	Zn-Gehalte in Gras, Kopfsalat und Lupinen	Bei den ZnCl ₂ gespickten Böden stimmte die CaCl ₂ -Extraktion mit der DGT-Methode gut überein. Die Korrelation galt jedoch nicht mehr bei natürlich belasteten Böden. Die Pflanzenverfügbarkeit für Gras und Kopfsalat konnte sowohl mit den DGT-Verfahren als auch mit CaCl ₂ bzw. Porenwasser erfasst werden. ⇒ DGT-Verfahren ist CaCl ₂ nicht überlegen	Koster et al., 2005
Cd, Zn, Cu	verschiedene Bodenproben	0,43 M HNO ₃ unter Nutzung von Modellierung (Transferfunktionen)	Metallaufnahme in Gras, Mais, Kartoffeln und Weizen	Zufriedenstellende Korrelationen für Cd und Zn unter Einbeziehung der Modellierung (pH und KAK)	Römbkens et al., 2008
Cd, Zn, Ni, Cu, Co, Hg, Tl	16 unterschiedliche Böden	1 M NH ₄ NO ₃ , 1 M KNO ₃ , pH Modifikation in 5 H ₂ O-schritten von 5,0 bis 7,5	Metallaufnahme in Weizen, Kartoffeln, Karotten, Spinat, Kohl und Kopfsalat wurde gemessen	Gute Korrelationen wurden für Cd und Tl erhalten. Etwas schlechter waren die Korrelationen für Ni und Zn. Nicht zufrieden stellend waren die Korrelationen für As, Pb und Cu	Gryschko et al., 2005

Elemente	Bodenproben	Extraktionsmethoden	Pflanzen	Ergebnisse	Referenz
Cd, Pb, Zn, Lu	46 Bodenproben aus Gärten (England) Bodencharakterisierung durch pH, C _{org} , KAK	1 M NH ₄ NO ₃ , 0,05 M EDTA mit 5 % (v/v) HAc, pH 7,0, Königswasser	Metallaufnahme mit Rettich (Knolle und Blätter)	Extraktion mit Essigsäure ergab gute Korrelation für Cd während für Pb die beste Korrelation mit dem Gesamtgehalt erhalten wurde. Insbesondere die Abschätzung der Zn Aufnahme wurde über multiple Regression deutlich verbessert. Für Cu wurden keine zufriedenstellenden Korrelationen erhalten	Davies, 1992
Zn, Cd, Pb, Cu	13 mit Metallen kontaminierte Böden von verschiedenen Flächen	0,01 M CaCl ₂ , DGT-Methode, freie Metallionen über Donnan Dialyse Technik	Metallaufnahme in Weizen (Spross)	geeignete Verfahren: CaCl ₂ für Cd, Pb, DGT-Methode für Zn, Cd und Pb, nur schlechte Korrelationen für Cu	Hough et al., 2005

7.2 Organische Kontaminanten

Die Aufnahme von organischen Schadstoffen in die Pflanze erfolgt oft gleichzeitig über die verschiedenen Aufnahmewege

- Aufnahme über die Wurzel mit anschließender Verteilung in der Pflanze
- Aufnahme über das Blatt über gasförmige Exposition durch Konzentrationen flüchtiger Verbindungen in der Umgebungsluft (atmosphärischer Transport) und der Ausgasung von belasteter Bodenoberfläche
- Staubdeposition mit anhaftenden Kontaminanten wiederum über atmosphärische Deposition und Aufwirbelung von Feinstaub von der Bodenoberfläche
- Spritzwasser von der Bodenoberfläche

Bei vielen Stoffen wie Dioxine, PCB oder PAK erweist sich die direkte Aufnahme über die Wurzel als von untergeordneter Bedeutung.

In dem UBA-Texten 50/02 „Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe von Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz“ (Herrchen et al., 2002) sowie im Anschlussvorhaben: „Evaluierung und Erweiterung der Grundlagendaten für die Ableitung von Prüfwerten für den Wirkungspfad Boden – Pflanze“ (Kördel et al., 2006) werden vorliegende Daten zur Pflanzenaufnahme für organische Kontaminanten zusammengestellt sowie weitere erarbeitet. Deutlich wird, dass die Datenlage bei weitem nicht mit der für Metalle vergleichbar ist.

Der UBA-Bericht 50/02 enthält eine ausführliche Tabelle mit berechneten Transferfaktoren. Diese Tabelle zeigt, dass für löslichere Stoffe wie z.B. die Chlorphenole ein Boden-Wurzeltransferfaktor von 10 und mehr errechnet wird. Bei experimentellen Gefäßstudien im Gewächshaus mit 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol fanden Wang und Jones (1994) z.B. folgende Transferfaktoren:

Karottenrinde:	10 – 26,9
Karottenkern:	0,8 – 6,2
Blatt:	1,5 – 2,7

Die Versuche zeigen, dass für das mobilere Chlorphenol eine Pflanzenaufnahme stattfindet. Allerdings findet man die höchste Konzentration in der Karottenrinde. Der Transferfaktor für das Blatt beruht mit Sicherheit nicht nur auf einem Stofftransport von der Wurzel in das Blatt, sondern auch über die gasförmige Aufnahme des Blattes.

Wie bei den Schwermetallen hängt die Aufnahme von den Bodeneigenschaften ab. Bei dem zuvor zitierten Versuch waren die Transferfaktoren für den humusreichen Boden mit Abstand

die geringsten. Die Modellierung benutzt als eine Grundlage die Stoffkonzentration im Porenwasser. Weitaus größer sind natürlich die Unterschiede in den Transferfaktoren zwischen verschiedenen Pflanzenarten.

Die verfügbaren Datensätze für organische Kontaminanten verdeutlichen, dass wenn die Wasserlöslichkeit kleiner als 1,0 mg/l wird, der Transferfaktor Boden- Wurzel unter 1,0 abfällt. Für noch apolarere Stoffe wie Dioxine, PCB, PAK (vier- bis sechs-Ringe) und Hexachlorbenzol (HCB) werden die Aufnahme über die Wurzel und insbesondere der Transport von der Wurzel in den Spross immer geringer.

Den geringen Transfer für apolare Stoffe über die Wurzel in den Spross verdeutlichen z.B. auch das Beispiel HCB. Die Werte der **Tabelle 6** wurden dem Bericht: "Evaluierung und Erweiterung der Grundlagendaten für die Ableitung von Prüfwerten für den Wirkungspfad Boden – Pflanze" entnommen (Kördel et al., 2006).

Tabelle 6: Ermittelte Transferfaktoren für HCB

Pflanze	Transferfaktor
Karotte (gesamt)	0,46
Karotte (Schale)	2,62
Kartoffel	0,31
Gras	0,01
Grünkohl	0,01
Gerste (Korn)	< 0,01
Raps (Korn)	< 0,01

Im gerade fertig gestellten Bericht „Expositions Betrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB-Literaturstudie“ (Hennecke et al., 2010) wird sehr deutlich, dass für die Belastung der Pflanzen die Wurzelaufnahme und anschließender Transport in den Spross nur eine untergeordnete Rolle spielt. Da jedoch die anderen Pfade wie Ausgasung von der Bodenoberfläche, Staubaufwirbelung von der Bodenoberfläche sowie gasförmige und partikuläre atmosphärische Deposition nicht von der betrachteten Kultur und ihrem Wachstumsstadium, sondern auch von Blattmorphologie und einer Reihe weiterer Faktoren abhängt, ist eine Modellierung – wenn überhaupt – so doch nur mit einer großen Fehlerbreite möglich. Die vorliegenden Modelle, die im UBA-Bericht 50/02 zusammengestellt sind, gehen von Gleichgewichtseinstellungen aus. Sie erfassen somit nicht kinetisch

kontrollierte Prozesse und die pflanzentypischen Unterschiede. Für die Weiterentwicklung der Modelle sind valide, umfangreiche Datensätze nötig.

Wenn überhaupt, lässt sich für mobilere, wenig flüchtige Stoffe (z.B. Wasserlöslichkeit größer 1,0 mg/l) eine Abschätzung der Pflanzenaufnahme über die Konzentration im Porenwasser machen. Dies geschieht wiederum am einfachsten über Neutralsalzextraktion – vorzugsweise CaCl_2 – Lösung geringer Konzentration.

Bei der Diskussion des Transferpfades Boden – Pflanze ist weiter zu berücksichtigen, dass für Futtermittel bei einem angenommenen Verschmutzungsgrad von 3 %, der Schadstoffgehalt im Boden mit dem das Futtermittel verunreinigt ist, dem in der Pflanze bereits deutlich überwiegt. Sobald der Transferfaktor auf 0,01 abfällt, ist somit der Schadstoffgehalt im Boden entscheidend. Für Lebensmittel, bei denen die Blätter verzehrt werden (z.B. Blattsalat und Spinat), ist der Verschmutzungsgrad auf bzw. in der Wachsschicht der Blätter, der nicht bei der Zubereitung abgewaschen wird, vertieft zu untersuchen.

VIII. Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit am Beispiel der Bodenorganismen

8.1 Schadstoffaufnahme über Porenwasser

8.1.1 Literaturrecherche

Zur Bearbeitung dieser Fragestellung wurde in verschiedenen online-Datenbanken unter folgenden Stichworten recherchiert:

- Akkumulation
- Boden
- Extraktionsmittel
- Bodenorganismus
- Bioverfügbarkeit

Alle weiterführenden angesehenen Literaturstellen sind im Folgenden dargestellt. Ständen von einem Autor zu einem Thema mehrere Publikationen zur Verfügung, die aufeinander aufbauten, wurde die aktuellste Publikation gewählt. Die Aufarbeitung der einzelnen Literaturstellen erfolgte unter folgenden Gesichtspunkten:

- Organismus: welcher Bodenorganismus wurde hinsichtlich Bioverfügbarkeit betrachtet
- Matrix: in welcher Matrix (natürlicher Boden, künstlicher Boden, gespikt, Altlast) wurden die Untersuchungen durchgeführt
- Schadstoff: welche Schadstoffe wurden hinsichtlich ihrer Bioverfügbarkeit untersucht
- Versuchsdesign: Kurzcharakterisierung des gewählten Versuchsdesigns
- Extraktionsverfahren : Kurzcharakterisierung der gewählten Extraktionsverfahren
- Ergebnis: Darstellung der Ergebnisse
- Schlussfolgerung: welche Schlüsse werden durch die Autoren gezogen

In Einzelfällen wurde die Auswertung, das Extraktionsprinzip sowie eigene Schlussfolgerungen, wenn sie von denen der Autoren abwichen, näher dargestellt.

Quelle:	Bergknut M., Sehlin E., Lundstedt S., Andersson P.L., Haglund P., Tysklind M. (2007): Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: Uptake in <i>Eisenia fetida</i> , passive samplers and leaching using various solvents and additives. Environm. Poll. 145, 154-160.
---------	--

Organismus: adulte *Eisenia fetida* (ca. 300 mg/Tier)

Matrix: Altlast (8 % OM, pH (Wasser) 7,1)

Schadstoff: PAK

Versuchsdesign: Extraktion von Böden (erschöpfende Extraktion und Teilextraktion) sowie von *E. fetida*

Inkubation von *E. fetida*: 6 Würmer pro 400 g Boden (15 % Wassergehalt) für 32 d bei 20 °C; Im Anschluss an die Exposition Abspülen mit Wasser und Entkoten für 24 h auf Filterpapier

Extraktionsverfahren:

- Soxhlet-Extraktion mit Toluol (24 h)
- Sequentielles Leaching unter Verwendung von Lösungsmitteln mit sinkender Polarität (Methanol, n-Butanol, Aceton, n-Hexan, Toluol)
- Leaching mit verschiedenen Lösungsmittelmischungen (Methanol/Wasser 50/50 v/v; Methanol/Wasser 1/99 v/v; n-Butanol/Wasser 1/99 v/v)
- Leaching unter Verwendung von Additiven (Tween 80, 3 mM; HPCD Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin, 50 mM)
- SPME (solid phase microextraction): SPME-Faser (10 cm Länge für 2 g Boden und 5 ml Lösungsmittel; keine weitere Spezifikation der Faser)
- SPMDs (semi-permeable membrane devices; keine nähere Spezifikation der Membran)

Extraktionsprinzip:

- Soxhlet: erschöpfende Extraktion, Gesamtgehalt
- Lösungsmittel (rein bzw. Mischung): Teilextraktion, variabler Extraktionsanteil
Sequentielles Leaching : Charakterisierung der unterschiedlichen Sorptionsstärke verschiedener PAK-Gruppen
- SPMD: Lineare Aufnahme, hoher Extraktionsanteil
- Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin: Gleichgewichtseinstellung, niedriger Extraktionsanteil
- SPME: Gleichgewichtseinstellung, niedriger Extraktionsanteil

Auswertung: PCA**Ergebnis:**

PAK-Gesamtgehalt betrug 1615 mg/kg; auf Basis der Gleichgewichtseinstellung (equilibrium partitioning) wurden keine zufriedenstellenden Korrelationen ($R^2 < 0,1$) zwischen extrahierten und akkumulierten Gehalten erhalten, obwohl dies die meist akzeptierte Theorie hinsichtlich der Schadstoffaufnahme ist.

Die PAK-Profile, die mit den verschiedenen Extraktionstechniken erhalten wurden, enthielten geringere Anteile der größeren karzinogenen PAK (4- bis 6-Ring) und größere Anteile der kleineren nicht-karzinogenen PAK als das Referenzsystem *E. fetida*. Das Verhältnis der karzinogen/nicht-karzinogenen (höherkernigen / niederkernigen) PAK in den Profilen nahm in folgender Reihenfolge ab: Regenwurm > Methanol > (100 %) > Tween-80 > Methanol (1 %) > n-Butanol (1 %), HPCD > SPME > Methanol (50 %) >> SPMD.

Schlussfolgerung der Autoren:

Es wird vermutet, dass keine zufriedenstellende Extraktionsmethode entwickelt werden kann, die die bioverfügbare Konzentration für Regenwürmer widerspiegelt.

Quelle: Conder J.M., Lanno R.P. (2000): Evaluation of surrogate measured of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida*. Chemosphere 41, 1659-1668.

Organismus: *Eisenia fetida* (0,2 – 0,4 g)

Matrix: gespikter künstlicher Boden (bestehend aus Kaolin, Sand und Torf; Zusammensetzung z.B. gemäß Richtlinie OECD 207)

Schadstoff: zugesetzte Schwermetalle: Cd (413 – 4640 mg/kg), Pb (201 – 4596 mg/kg), Zn (214 – 4323 mg/kg)

Versuchsdesign:

Vergleich der Schwermetalltoxizität in Regenwürmern (14 d Inkubation) in mit löslichen Salzen (CdSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4) gespikten künstlichem OECD-Boden (Richtlinie OECD 207) und der Schwermetallkonzentrationen im Boden, die über zwei verschiedene Verfahren extrahiert wurden

Würmer wurden vor dem Einsetzen in den gespikten Boden entkotet (24 h auf feuchtem

Filterpapier); kein Hinweis auf Entkoten nach dem Test; pro Replikat 200 g Boden-Trockenmasse mit 10 Würmern; Inkubation der Tiere bei 20 ± 1 °C;

Extraktionsverfahren:

- Kommerzielle "Plant-Root-Simulators" (PRP), bestückt mit Anionen-Austauschmembranen wurden zur Extraktion der Schwermetalle verwendet; vor dem Einsatz wurden die Membranen mit DTPA (Dinatrium-dieethylen-triamin-pentaessigsäure) gecoatet, Exposition der Kammern für 1 h in dem gespikten Boden, danach Entfernung der Membran und Abspülen mit deionisiertem Wasser, um anhaftende Bodenpartikel zu entfernen; Extraktion der Schwermetalle mit 0,5 M HNO₃; Analyse der Schwermetalle mittels AAS; die Extraktion erfolgte an Tag 0 und nach 7 d
- Bestimmung der Gesamtgehalte mittels HNO₃-Extraktion
- Bestimmung der mit schwachen Elektrolyten austauschbaren Schwermetallfraktion mittels 0,1 M Ca(NO₃)₂-Lösung: Schütteln für 4 h, Zentrifugation und Filtration des Überstandes (0,45 µm Membranfilter, Millipore HAWP), Ansäuern des Filtrates mit HNO₃.

Ergebnis:

Ca(NO₃)₂-extrahierbare Schwermetallgehalte korrespondierte mit den toxischen Effekten (Mortalität); es konnte zeitunabhängige Toxizität (Berechnung von vergleichbaren LC₅₀-Werten) festgestellt werden; die Gehalte, die über PRP extrahiert wurden, variierten deutlich und korrelierten nicht befriedigend mit der beobachteten Toxizität

Schlussfolgerung der Autoren:

Ca(NO₃)₂-Extrakte werden als geeigneter als PRPs zur Charakterisierung des bioverfügbaren Schadstoffanteils angesehen.

Quelle:	Dai J., Becquer T, Rouiller J.H., Reversat G., Berhahnd-Reversat F., Nahmani J., Lavelle P. (2004): Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils. Soil Biol. Biochem. 36, 91-98.
---------	--

Organismus: Freilandfänge von *Aporectodea caliginosa*, *Lumbricus rubellus*

Matrix: natürliche mit Schwermetallen kontaminierte Altlast; Konzentrationsunterschiede durch verschiedene Abstände zur Quelle; Tongehalt 11,8 - 18,5 %

Schadstoff: Schwermetalle: Cd (2,7 - 5,2 mg/kg), Pb (45,8 - 466 mg/kg), Cu (30 - 108 mg/kg), Zn (166 - 1231 mg/kg)

Versuchsdesign:

Vergleich der Schwermetallgehalte in gesammelten Regenwürmern und der Schwermetallkonzentrationen im Boden (Gesamtgehalt sowie DTPA-Extrakt), Würmer wurden nach dem Sammeln für 7 d zum Entkoten auf feuchtes Filterpapier gesetzt.

Extraktionsverfahren:

- Bestimmung der Gesamtgehalte mittels HNO₃-Extraktion
- Bestimmung der mit einer Lösung (5 g Boden + 25 ml Extraktionslösung (5 mM DTPA, 10 mM CaCl₂)) nach Inkubation von 1 h auf Überkopfschüttler extrahierbaren Schwermetalle

Ergebnis:

Signifikante Korrelationen zwischen Gehalten in den Würmern und den über DTPA extrahierbaren Gehalten sowie den Gesamtgehalten. Ausnahme sind Cd in *L. rubellus* und Cu in *A. caliginosa*. Schadstoffmuster in den beiden verschiedenen Regenwurmarten war unterschiedlich, was auf die unterschiedliche Lebensweise der Würmer zurückgeführt wird (*A. caliginosa*: endogäisch; *L. rubellus*: epigäisch).

Schlussfolgerung der Autoren:

DTPA-Extrakte werden als geeignet zur Charakterisierung des bioverfügbaren Schadstoffanteils angesehen.

Quelle:	Hallgren P., Westbom R., Nilsson T., Sporning S., Björklund E. (2006): Measuring bioavailability of polychlorinated biphenyls in soil to earthworms using selective supercritical fluid extraction. Chemosphere 63, 1532-1538.
---------	--

Organismus: Regenwürmer (im Mittel 0,53 g schwer und zwischen 3 – 8 cm lang)

Matrix: PCB kontaminierte Altlast; Gehalt für die verschiedenen PCB zwischen 3,4 und 171 mg/kg

Schadstoff: PCB (12 Kongenere: PCB 52, 101, 87, 154, 153, 138, 187, 128, 180, 170, 195, 194)

Versuchsdesign:

Vergleich der PCB Akkumulation in Regenwürmern aus kontaminiertem Boden und dem gleichen Boden, der aber mittels SFE vorextrahiert war; da der Originalboden für Regenwürmer zu bindig war, wurden 20 g Bodentrockengewicht mit 20 g frischem Kompostboden versetzt; Zugabe von 5 ml dest. Wasser; 10 Regenwürmer pro Testgefäß; Inkubation bei 23 ± 1 °C im Dunkeln; im Anschluss an die Exposition Abspülen mit Wasser und Entkoten für 48 h auf Filterpapier

Extraktionsverfahren:

- SFE (50 °C, 350 bar, 1 h)

Ergebnis:

Bioakkumulation in dem vorextrahierten Boden lag um 83 % niedriger als in der Altlast, was darauf hindeutet, dass mit SFE bevorzugt bioverfügbare PCB extrahiert wurden. Die bioverfügbare Fraktion in den Würmern betrug 75 %, der mittels SFE extrahierte Anteil 70 %. Die Aussage gilt für alle untersuchten PCB Kongenere.

Schlussfolgerung der Autoren:

SFE wird als vielversprechende Methode zur Charakterisierung des bioverfügbaren Schadstoffanteils angesehen.

Quelle:	Hartnik T., Jensen J., Hermens J.L.M. (2008): Nonexhaustive β -Cyclodextrin as a chemical tool to estimate bioavailability of hydrophic pesticides for earthworms. Environ. Sci. Technol. 42, 8419-8425.
---------	--

Organismus: Regenwürmer *Eisenia fetida* (keine Gewichts- und Altersangabe)

Matrix: Waldboden (Sand: 54,2 %, Schluff 36,2 %, Ton 9,6 %; sandiger Lehm; 5,5 % C_{org}, pH 5,5), landwirtschaftlich genutzter Boden (Sand: 68,4 %, Schluff 18,8 %, Ton 10,4 %; sandiger Lehm; 1,4 % C_{org}, pH 6,2); Böden wurden gespikt

Schadstoff: Insektizide α -Cypermethrin (α -CYP), Chlorphenvinphos (CFVP) (jeweils 5, 10, 20 mg/kg); Substanzen waren ¹⁴C-markiert

Versuchsdesign:

Vergleich der Gehalte an α -CYP und CFVP, extrahiert über HP- β -CD (Hydroxyl- β -Cyclodextrin), mit der Akkumulation im Regenwurm

Applikation: Zugabe der Substanzen, gelöst in Aceton, zu Boden, 24 h Abdampfen von Aceton, Einstellen des Wassergehaltes auf 60 % maximale Wasserhaltekapazität

Akkumulation: 10 Würmer auf 400 g Bodentrockenmasse, Aufnahmekinetik auf Basis von 10 Messzeitpunkten von 1 - 28 d Inkubationsdauer; interne Konzentrationen an Tag 28 am höchsten, daher nur dieser Wert für den Vergleich herangezogen; Entkoten der Würmer für 198 h auf feuchtem Filterpapier

Extraktionsverfahren:

- HP- β -CD in Vorversuchen wurde die optimale Menge an HP- β -CD für den landwirtschaftlich genutzten Boden ermittelt; für beide Böden wurde folgende Vorgehensweise angewandt:

0,6 g Boden (keine Angabe ob Frisch- oder Trockenmasse) + 2,1 g HP- β -CD (Menge ist 3,5 mal höher als Bodengewicht) + 15 ml 10 mM Na-Azid: Inkubation auf Schüttler (150 rpm) für 48 h; Zentrifugation bei 2000 ron für 20 min; ein 1,75 - 2 ml Aliquot wurde mit Szintillationsflüssigkeit versehen und gemessen.

Ergebnis:

Wird die Aufnahme auf den Gehalt im HP- β -CD-Extrakt bezogen, verschwinden nahezu die Unterschiede zwischen beiden Böden für α -CYP und für CFVP. Gleichzeitig reduzieren sich die 95 %-Vertrauensintervalle deutlich. Der Zusammenhang ist unabhängig von der Bodenkonzentration.

Schlussfolgerung der Autoren:

HP- β -CD wird als geeignetes Extraktionsmittel zur Erfassung der Bioverfügbarkeit von hydrophoben Substanzen im Boden angesehen. Da mit zunehmender Hydrophobizität der Substanzen die Affinität zu HP- β -CD nicht in dem Ausmaß steigt wie die Sorption an organische Bodensubstanz, muss mit einem Überschuss an HP- β -CD gearbeitet werden, um ausreichend Sorptionskapazität zur Verfügung zu stellen.

Quelle: Hawthorne S.B., Lanno R., Kreitinger J.P. (2005): Reduction in acute toxicity of soils to terrestrial oligochaetes following the removal of bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons with mild supercritical carbon dioxide extraction. Environ. Toxicol. Chem. 24, 1893-1985.

Organismus: adulte *Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus*

Matrix: drei PAK-belastete Altlasten

Schadstoff: PAK

Versuchsdesign:

Aus Bodenproben, die 100 % Mortalität im Test mit *E. fetida* und *E. albidus* hervorriefen, wurden PAK über SFE-Extraktion entfernt und mit dem Boden erneut akute Tests mit *Eisenia fetida* und *Enchytraeus albidus* durchgeführt; Vergleich der Wirkung mit dem Spektrum der extrahierten PAK.

E. fetida: in vier Replikaten wurden 5 adulte Würmer in 20 g Boden gesetzt, der auf 100 % WHK_{max} angefeuchtet worden war; Inkubationszeit 14 d;

E. albidus: in drei Replikaten wurden 10 adulte Würmer in 15 g Boden gesetzt, der auf 75 % WHK_{max} angefeuchtet worden war; Inkubationszeit 21 d;

Extraktionsverfahren:

- SFE-Extraktion: 8 g Boden in SFE-Zelle (200 atm; 50 °C 40 min; Flussrate: 0,5 ml/min/g Probe; wurde wiederholt, bis die für die Ökotoxizitätstests notwendige Bodenmenge erreicht worden war.

Ergebnis:

2- bis 4-kernige PAK wurden durch das gewählte Verfahren zu einem hohen Anteil entfernt; höherkernige PAK blieben nahezu unverändert zurück; nur in einem Boden wurden ca. 50 % der 5-Kern-PAK eliminiert. Obwohl Restkonzentrationen von 650 – 8000 mg/kg PAK zurückblieben, war die Toxizität stark zurückgegangen. Die Mortalität betrug nur noch 0 – 5 % für *E. fetida* und 3 – 60 % für *E. albidus*.

Schlussfolgerung der Autoren:

Milde SFE-Extraktion ist geeignet, den für Oligochaeten bioverfügbaren Anteil hydrophober Schadstoffe aus Böden zu extrahieren.

Quelle:	Hu X-Y., Wen B., Zhang S., Shan X-Q. (2005): Bioavailability of phthalate congeners to earthworms (<i>Eisenia fetida</i>) in artificially contaminated soils. <i>Ecotox. Environ. Safety</i> 62, 26-34.
---------	---

Organismus: *Eisenia fetida* (Gesamtgewicht der verwendeten 300 Würmer 74000 ± 300 mg)

Schadstoff: Dimethyl-Phthalat (DMP), Diethyl-Phthalat (DEP), Di-n-butyl-Phthalat (DBP), Di-(2-ethylhexyl)-Phthalate (DEHP), and Dioctyl-Phthalate (DNOP), Konzentrationen: 5 – 50 mg/kg

Matrix: zwei natürliche Böden (sandiger Schluff: organische Substanz 1,35 %, pH 8,28, DMP: nicht nachweisbar, DEP: $0,26 \pm 0,04$ mg/kg, DBP: $0,27 \pm 0,08$ mg/kg; sandiger Schluff: organische Substanz 4,53 %, pH 7,58, DMP: $0,14 \pm 0,05$ mg/kg, DEP: $0,45 \pm 0,13$ mg/kg, DBP: $0,44 \pm 0,08$ mg/kg), gemahlen und auf ≤ 1 mm gesiebt

Versuchsdesign:

Vergleich der Phthalat-Akkumulation in Regenwürmern *Eisenia fetida* aus gespikten Boden mit den Gehalten die über verschiedene Extraktionsmittel erhalten wurden; im Anschluss an das Spiken wurden die Böden mit γ -Strahlung behandelt und verschlossen bis zum Versuchsstart im Dunkeln bei 20 °C gelagert; die Phthalat-Konzentrationen wurden bei den einzelnen Experimenten jeweils verifiziert; die Alterungsperiode betrug 0 – 440 d;

Expositionszeit der Regenwürmer 15 d bei 22 ± 2 °C; Gleichgewichtseinstellung war nach ca. 10 d erreicht; im Anschluss an die Exposition Abspülen mit Wasser und Entkoten für 24 h auf Filterpapier; nach der Expositionszeit der Regenwürmer (15 d) wurde die Bodenkonzentration bestimmt

Extraktionsverfahren:

- Soxhlet
- Methanol-Extraktion: 3 g Boden + 30 ml Methanol; Schütteln für 24 h, Filtration und Bestimmung des Phthalat-Gehaltes im Filtrat
- Methanol-Wasser(1:1)-Extraktion: Methodik s. Methanol-Extraktion

Ergebnis:

Von den untersuchten Phthalaten akkumulieren nur DBP und DEHP in *Eisenia fetida*. Es bestand eine signifikante Korrelation zwischen $\log C_{\text{Boden}}$ und $\log C_{\text{Wurm}}$, mit $r = 0,999 - 0,993$, was eine lineare Aufnahme der Phthalate aufzeigt. Die von den Würmern aufgenommenen

Gehalte an frisch zugegebenem DBP und DEHP korrelierte mit allen drei Extraktionsverfahren. Alterung führte zu einer reduzierten Aufnahme und einer reduzierten Extrahierbarkeit mit Methanol bzw. Methanol-Wasser. Die beste Übereinstimmung über verschiedene Alterungszeiträume zwischen Aufnahme und Extrahierbarkeit ergab sich für Methanol als Extraktionsmittel.

Schlussfolgerung der Autoren:

Methanol-Extraktion könnte geeignet sein, die Bioverfügbarkeit in gealterten Böden zu prognostizieren. Dabei muss berücksichtigt werden, dass diese Aussage auf der Untersuchung von nur zwei Böden und zwei Substanzen sowie einem Organismus basiert.

Quelle: Jager T., Baerselman R., Dijkman e., de Groot A.C., Hogendoorn e.A., de Jong A., Kruit-bosch A.W., Peijnenburg W.J.G.M. (2003): Availability of polycyclic aromatic hydro-carbons to earthworms (*Eisenia andrei*, Oligochaeta) in field-polluted soils and soil-sediment mixtures. Environ.Toxicol.Chem. 22, 767-775.

Organismus: adulte *Eisenia andrei* (ca. 3 g/10 Tiere)

Matrix: 7 natürliche Böden (Sand, Ton, Torf) und 15 Sediment-Boden-Mischungen

Schadstoff: PAK, Gesamtgehalt der EPA-PAK 0,25 – 25 mg/kg

Versuchsdesign:

Vergleich der PAK-Gehalte in Bodenporenwasser (differenziert nach einzelnen PAK) mit dem Gehalt im Wurm;

Inkubation von *E. andrei*: 10 Würmer pro 600 - 900 g Boden (Feuchtgewicht) für 0,25 - 21 d bei 20 °C unter Dauerlicht; im Anschluss an die Exposition Entkoten für 48 h auf Filterpapier (Filterwechsel nach 24 h)

Zusätzlich wurden einige ausgewählte Untersuchungen mit *Lumbricus rubellus* durchgeführt. Hierfür wurden Freilandfänge von einem schwach bewirtschafteten Standort verwendet (6 Würmer mit ca. 3 g auf 750 - 900 g Bodenfeuchtgewicht; Inkubationszeit 1 - 21 d)

Extraktionsverfahren:

Gewinnung von Bodenporenwasser: Böden wurden mit 2 mmol Ca(NO₃)₂ auf

85 % Wasserhaltekapazität gebracht; nach mind. 2 Wochen Gleichgewichtseinstellung wurde Porenwasser über Zentrifugation gewonnen

Ergebnis:

Der Gehalt im Bodenporenwasser war höher als erwartet, doch war der größte Anteil mit DOC assoziiert und nicht direkt verfügbar. Interne Konzentration in Regenwürmern entsprach nicht der Konzentration gemäß Gleichgewichtseinstellung (i.d.R. eine Größenordnung niedriger). Übereinstimmung war in Böden mit hohem Gehalt an Ton, C_{org} und niedrigen pH-Wert besser. Aussagen können auf *L. rubellus* übertragen werden.

Schlussfolgerung der Autoren:

Es bestehen Hinweise, dass die Nachlieferung sorbierter PAK in das Bodenporenwasser ein geschwindigkeitslimitierender Schritt ist und dass keine Gleichgewichtseinstellung erzielt wird.

Es werden Methoden benötigt, die die Desorptionskinetik und den Massentransfer sowie die Aufnahme aus dem Darm simulieren.

Quelle: Jonker M.R.O., van der Heijden S.A., Kreitinger J.P. Hawthorne S.B. (2007): Predicting PAH bioaccumulation and toxicity in earthworms exposed to manufactured gas plant soils with solid-phase microextraction. Environ. Sci. Technol. 41, 7472-7478.

Organismus: adulte *Eisenia fetida* (ca. 500 mg/Tier)

Matrix: 15 verschiedene Altlasten (keine nähere Bodencharakterisierung)

Schadstoff: PAK, Gesamtgehalt der EPA-PAK 150 – 39500 mg/kg

Versuchsdesign:

Vergleich des über SPME extrahierbaren PAK-Gehaltes (differenziert nach einzelnen PAK) mit dem Gehalt im Wurm;

Inkubation von *E. fetida*: 5 Würmer pro 20 g Boden (80 % Wasserhaltekapazität) für 7, 14 bzw. 28 d bei 20 ± 1 °C; im Anschluss an die Exposition Abspülen mit Wasser und Entkoten für 24 h auf Filterpapier

Extraktionsverfahren:

- SPME: Polydemethylsiloxan (PDMS)-gecoatete SPME-Faser (\emptyset von Faserkern: 110 μ m; PDMS Coating: 28,5 μ m); 1 oder 2 g Boden (keine Angabe ob Feucht- oder

Trockengewicht) + 5 ml Extraktionsmittel (Reinstwasser + 0,01 M CaCl₂ + 25 mg/L Natriumazid) + 1 oder 2 Fasern (5 cm Länge); leichtes Schütteln für 672 h (Zeitdauer von 4 Wochen war aufgrund von Kinetik aus Vorversuchen festgelegt worden)

Ergebnis:

Aus dem Gehalt der einzelnen PAK in den SPME-Fasern wurde der Gehalt in Wurm abgeschätzt ($C_{\text{worm}} = C_w \cdot \text{BCF}$). Als BCF wurden die K_{ow} -Werte herangezogen. Die erhaltenen Werte wurden mit den gemessenen Konzentrationen, die auf den Lipidgehalt des Wurms bezogen wurden, verglichen. Berechnete und gemessene Werte unterschieden sich maximal um den Faktor 10.

Wird stattdessen die Akkumulation unter Annahme einer Gleichgewichtseinstellung und auf Basis von generischen K_{oc} -Werten berechnet, unterscheiden sich die gemessenen und die modellierten Werte um einen Faktor 10 – 10.000.

Schlussfolgerung der Autoren:

SPME wird als geeignetes Verfahren zur Abschätzung des bioverfügbaren PAK-Anteils in Rahmen einer verfeinerten Risikoabschätzung angesehen.

Quelle: Kelsey J.W., Kottler B.D., Alexander M. (1997): Selective chemical extractants to predict bio-availability of soil-aged organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 31, 214-217.

Organismus: Regenwurm (*E. fetida*), zwei mikrobielle Reinkulturen: Atrazin-abbauender Mikroorganismus Stamm M91-3, Phenanthren-abbauendes Bakterium Pseudomonas R

Matrix: natürlicher Lehmboden pH 7,1, 8,7 % C_{org}), sterilisiert (γ -Strahlung), gespikt und gealtert (bis 124 d)

Schadstoff: Spiken der Böden mit Atrazin (6 $\mu\text{g/g}$) bzw. Phenanthren (1 $\mu\text{g/g}$); Alterung im Minimum bis zu 124 d bei 21 ± 2 °C

Versuchsdesign:

Vergleich der Schadstoffakkumulation in Regenwürmern bzw. der Substanzmineralisierung mit der Extraktionsmenge über verschiedene Lösungsmittel

Regenwurmtest: 5 Regenwürmer pro 10 g Bodentrockenmasse; Inkubation für 8

d, danach für 24 h Überführung der Würmer auf unbelasteten Boden und anschließend Einfrieren bis zur chemischen Analytik
mikrobielle Mineralisierung: Zugabe von 10^8 Bakterien aus den Reinkulturen zu 10 g Bodenproben; Inkubation 18 d

Extraktionsverfahren:

- Methanol-Wasser (1:1), vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Zentrifugenröhrchens bzw. Horizontalschüttler (2 h, 21 ± 2 °C), Zentrifugation bei 7600 g, 10 min
- Methanol-Wasser (9:1), vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Zentrifugenröhrchens, Zentrifugation bei 7600 g, 10 min
- N-Butanol, vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Zentrifugenröhrchens, Zentrifugation bei 7600 g, 10 min
- Ethanol, vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Zentrifugenröhrchens, Zentrifugation bei 7600 g, 10 min
- Hexan, vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Zentrifugenröhrchens, Zentrifugation bei 7600 g, 10 min
- Methanol, vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Zentrifugenröhrchens bzw. Horizontalschüttler (2 h, 21 ± 2 °C), Zentrifugation bei 7600 g, 10 min
- Toluol, vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Zentrifugenröhrchens, Zentrifugation bei 7600 g, 10 min
- Wasser (2 °C), vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Zentrifugenröhrchens bzw. Horizontalschüttler (2 h, 21 ± 2 °C), Zentrifugation bei 7600 g, 10 min
- Gesamtgehalt: Stufenweise Extraktion mit Methanol-Wasser (9:1) bei 21 °C, Methanol-Wasser (9:1) bei 60 °C und angesäuertem Methanol bei 60 °C und Anwendung von Horizontalschüttler (2 h, 21 ± 2 °C), Zentrifugation bei 7600 g, 10 min

Ergebnis:

Extraktion mit Horizontalschüttler (= heftiges Schütteln) führt zu keiner guten Korrelation mit biologischen Ergebnissen (extrahierte Menge zu hoch), auch bei gealterten Proben

Alle milden Extraktionen dagegen besser geeignet, Verfügbarkeit der Schadstoffe für Regenwürmer und Mikroorganismen sehr unterschiedlich

Schlussfolgerung der Autoren:

Aufgrund der unterschiedlichen Verfügbarkeit der Substanzen für Regenwürmer und Mikroorganismen kann ein Mittel nicht für beide Organismen gleichzeitig geeignet sein; auf Basis der Studie kann noch keine Empfehlung für ein Extraktionsmittel gegeben werden, da nur ein Boden, zwei Substanzen und zwei Organismen untersucht wurden. Die Schlussfolgerung lautet nur, dass prinzipiell durch milde Extraktion der verfügbare Schadstoffanteil dargestellt werden kann.

Quelle: Koster M., Reijnders L., van Oost N.R., Peijnenburg W.J.G. M. (2005): Comparison of the method of diffusive gels in thin films with conventional extraction techniques for evaluating zinc accumulation in plants and isopods. Environ. Poll. 133, 103-116.

Organismus: Pflanzen (Gras, Salat, Lupine), Isopoden (*Oniscus asellus*)

Matrix: 28 natürliche Böden (Zn-Konzentration: 97 – 3180 mg/kg), die in ihren physikochemischen Eigenschaften variieren und die zusätzlich mit Zink gespickt werden; nicht alle Böden werden bei allen Versuchsvarianten untersucht

Schadstoff: Spiken der Böden mit Zinkchlorid (100 – 2000 mg/kg); Alterung im Minimum für 4 Wochen bei Raumtemperatur unter aeroben Bedingungen

Versuchsdesign:

Vergleich der Zn-Akkumulation in Pflanzen bzw. Isopoden mit den Gehalten, die über verschiedene Bodenextraktionsverfahren, erfasst wurden.

Die Pflanzen wurden für ca. 2 Wochen in Hydrokultur bis zur Ausbildung eines gut entwickelten Wurzelsystems kultiviert, danach erfolgte ein Einpflanzen in die gealterten Böden; die Akkumulation wurde über einen Zeitraum von 28 d bei 20 ± 2 °C untersucht (Probenahmen nach 1, 3, 7, 14, 21 und 28 d); der Zn-Gehalt wurde in der gesamten oberirdischen Biomasse ohne weitere Differenzierung der Pflanzenteile untersucht

Die Isopoden wurden über einen Zeitraum von 14 Tagen bei 20 ± 2 °C untersucht (Probenahmen nach 1, 3, 7 und 14 d); im Anschluss an die Exposition Entkoten für 24 h auf Filterpapier; der Hepatopankreas sowie der restliche Organismus wurde getrennt aufgearbeitet.

Extraktionsverfahren:

- 0,01 M CaCl₂

- 0,43 M HNO₃
- Königswasser (Gesamtgehalt)
- DGT-Extraktion (DGT = diffusion gradient in thin films): Messvorrichtung besteht aus einer Schicht aus Ionenaustauschharz, die in einem Hydrogel eingebettet ist; DGT-Einheit wird in Boden (70 % WHK_{max}) eingegraben; das Schwermetall akkumuliert in dem Harz. Erfasst werden durch passive Diffusion Metallionen aus dem Bodenporenwasser und von Ionen, die durch Desorption von der festen Matrix verfügbar werden.
- Gewinnung von Bodenporenwasser

Ergebnis:

Gute Korrelation für die Zinkakkumulation von Gras und Salat mit der DGT-Methode (R^2 : 0,676 (Gras), 0,897 (Salat)), CaCl₂-Extraktion (R^2 : 0,731 (Gras), 0,897 (Salat)) und dem Gehalt im Bodenporenwasser (R^2 : 0,658 (Gras), 0,878 (Salat)); keine gute Korrelation für die Zinkakkumulation von Gras und Salat mit verdünnter HNO₃ (R^2 : 0,199 (Gras), 0,341 (Salat)), und Gesamtzinkgehalt (R^2 : 0,266 (Gras), 0,419 (Salat)); keine signifikante Korrelation für Lupine mit DGT-Methode; für die Zinkaufnahme durch Lupine stellen CaCl₂-Extraktion und der Gehalt im Bodenporenwasser bessere Indikatoren dar; Zinkgehalt in Isopoden korrelierte mit keiner Extraktionsmethode.

Generell gilt, dass die DGT-Methode nur die verfügbaren Gehalte der gespikten Zink-Fraktion anzeigen kann; der verfügbare Gehalt der vorhandenen Belastung korreliert nicht mit dem über das DGT-Verfahren extrahierten Gehalt.

Schlussfolgerung der Autoren:

DGT-Methode bietet keinen Vorteil gegenüber herkömmlichen Verfahren für die Prognose der Bioverfügbarkeit von Zink aus Boden; sie ist darüber hinaus mit einem deutlich höheren Arbeitsaufwand verbunden; es wird angenommen, dass die Aussagen zur DGT-Methode auch für alle anderen Kationen gilt, unter der Voraussetzung, dass Homöostatis nicht das Aufnahmeverhalten dominiert; besteht eine innere Regulation bei den Organismen ist kein chemisches Verfahren zur Abschätzung des verfügbaren Gehaltes geeignet.

Quelle: Kreitinger J.P., Quinones-rivera A., Neuhauser E.F., Alexander M., Hawthorne S.B., (2007): Supercritical carbon dioxide extraction as a predictor of polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation and toxicity by earthworms in manufactured-gas plant site soils. Environ. Toxicol. Chem. 26, 1809-1817.

Organismus: adulte *Eisenia fetida*, *Aporrectodea caliginosa*

Matrix: 16 PAK-belastete Altlastenproben

Schadstoff: PAK (170 – 42000 mg/kg)

Versuchsdesign:

Vergleich des über SFE-extrahierbaren Anteils und Spektrums an PAK mit Mortalität und Akkumulation von Regenwürmern; erfasst wurde die Mortalität und Akkumulation (*E. fetida*) in Labortests sowie das Spektrum und die Konzentration an akkumulierten PAK in von den Standorten gesammelten *A. caliginosa*.

Bei den Akkumulationsuntersuchungen wurden die Würmer im Anschluss an die Inkubation für 24 h auf feuchtes Filterpapier zum Entkoten gesetzt.

Extraktionsverfahren:

- SFE-Extraktion (super critical fluid extraction): 8 g Boden in SFE-Zelle (200 atm; 50 °C 40 min; Flussrate: 0,5 ml/min/g Probe

Ergebnis:

Toxizität stand in Zusammenhang mit dem Anteil der über SFE extrahierbaren PAK; die Akkumulation der PAK in *A. caliginosa* war um den Faktor 50 niedriger als die über Gleichgewichtskonzentration errechnete Konzentration; deutliche bessere Korrelation wenn nur der über SFE extrahierbare Anteil bei der Gleichgewichtsberechnung herangezogen wurde

Schlussfolgerung der Autoren:

Milde SFE-Extraktion ist geeignet, den für Regenwürmer bioverfügbaren Anteil von PAK hinsichtlich Akkumulation and Mortalität anzuzeigen.

Quelle: Liste H-H. & Alexander M. (2002): butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil. Chemosphere 46, 1011-1017.

Organismus: Bodenmikroflora; adulte *Eisenia fetida* (ca. 300 mg/Tier)

Matrix: gespikter schluffiger Lehmboden (2 % C_{org}, pH 6,3); gesiebt auf ≤ 2 mm

Schadstoff: Bioabbau: Pyren, Phenanthren
Regenwurmakkumulation: Pyren, Chrysen

Versuchsdesign: Untersuchung der Bioabbaus sowie der PAK-Aufnahme in Regenwürmer aus gespikten und gealtertem Boden und Vergleich mit der über Butanolextraktion extrahierbaren PAK-Konzentration; der Bioabbau wurde durch Zugabe von Pflanzensamen bzw. phenanthrenabbauenden Bakterien stimuliert Pyren (20, 100 mg/kg), Phenanthren (22,5, 30 mg/kg); Alterung für 14 – 47 d bei 21 °C und 80 % WHK_{max}; anschließend Zugabe von Phenanthren-abbauenden Bakterien bzw. diversen Pflanzensamen und Inkubation mit Probenahme zu verschiedenen Zeiten; nachdem sich die Pyren-Konzentration in den Pyren-Ansätzen nicht weiter veränderte (2,82 mg/kg), wurde der Boden luftgetrocknet und für 488 d bei 21 °C gelagert; im Anschluss daran wurde die Aufnahme in die Würmer untersucht;

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Pyren und Phenanthren wurde bei den Akkumulationsuntersuchungen mit Chrysen (10 mg/kg) sterilisierter Boden (γ -Bestrahlung) verwendet; In Anschluss an Alterung für 0 – 176 d bei 21 °C, Bestimmung der Regenwurmakkumulation

Regenwurmakkumulation: Bodenfeuchte betrug ca. 80 % der Feldkapazität; Inkubation der Würmer für 7 d; im Anschluss an die Exposition Abwaschen der Würmer und Entkoten für 48 h auf Filterpapier; neue Würmer wurden in den Boden eingesetzt; die Prozedur wurde wiederholt, bis die PAK-Konzentration unter die Nachweisgrenze fiel, die Würmer nicht in den Boden eindringen oder die Würmer starben; über dieses Verfahren sollte alle verfügbaren PAK aus dem Boden entfernt werden

Extraktionsverfahren:

- Butanol-Extraktion: 15 ml Butanol + 5 oder 10 g Boden
- Soxhlet-Extraktion
- SPE-Extraktion mit C18-Membran (nur bei Chrysen): 2,4 g Boden + 20 ml 0,1 N CaCl₂-Lösung + 0,5 ml 1 % Na-Azid: Inkubation für 7 – 28 d

Extraktionsprinzip:

- Butanol: milde Extraktion: Teilextraktion der PAK
- Soxhlet-Extraktion: Gesamtextraktion

- SPE-Extraktion: Teilextraktion

Ergebnis:

Der Abbau von Phenanthren und Pyren korrelierte mit den über Butanol extrahierbaren Gehalten ($R^2 = 0,971$ bzw. $0,994$).

Der Pyrengelgehalt, der von den Würmern akkumuliert werden konnte, nachdem der Bioabbau gestoppt war, entsprach dem Gehalt, der nach dem Bioabbau noch über Butanol aus dem Boden extrahierbar war (Aufnahme durch Würmer: $9.9 \mu\text{g}$; Butanol-Extraktion: $8,2 \mu\text{g}$).

Der Chrysengehalt, der durch Regenwürmer akkumuliert wurde, unterschied sich nicht signifikant von dem über Butanol zu extrahierenden Gehalt. Der über C18-Membran extrahierte Anteil war deutlich geringer.

Schlussfolgerung der Autoren:

Butanolextraktion könnte ein geeignetes Verfahren für die PAK-Verfügbarkeit für Regenwürmer darstellen.

Quelle:	Morrison D.D., Robertson B.K., Alexander M. (2000): Bioavailability to earthworms of aged DDT, DDE, DDD and Dieldrin in soil. Environ. Sci. Technol. 34, 709-713.
---------	---

Organismus: adulte *Eisenia fetida* (keine Gewichtsangabe)

Matrix: gespikte lehmige Böden ohne bzw. mit Alterung (90 oder 190 d bei ca. $22 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. Altlasten

Schadstoff: DDT, DDE, DDD, Dieldrin

Versuchsdesign:

Vergleich der Pflanzenschutzmittelakkumulation in Regenwürmern mit Gehalten, die mittels Festphasenextraktion (Tenax) aus dem Boden extrahiert wurden.

6 Regenwürmer pro 60 g Boden (Trockenmasse); Bodenfeuchte wurde auf 90 % der Feldkapazität eingestellt; Inkubation für 8 d unter Dauerlicht; im Anschluss an die Exposition Abspülen mit Wasser und Entkoten für 24 h auf Filterpapier

Extraktionsverfahren:

- Festphasenextraktion mit Tenax: 0,2 bzw. 0,5 g Boden + 25 ml anorg. Salzlösung + 10 mg Na-Azid + 0,1 bzw. 0,2 g Tenax TA Kugeln in 30 ml-Gefäßen; Überkopfschütteln (20

rpm) für 14 – 16 h; Extraktion von Tenax mit Hexan; nach Aufkonzentrierung Bestimmung mit GC

Ergebnis:

Gute Übereinstimmung für DDT, DDE und DDD zwischen Akkumulation (bezogen auf Gewebefrischmasse) und Tenax-Extraktion ($r = 0,933$; $0,980$ bzw. $0,995$).

Für Dieldrin ist keine Korrelation zu verzeichnen ($r = -0,215$).

Anmerkung:

Die Autoren deuten die Ergebnisse zu DDT, DDE und DDD, dass für alle drei Substanzen die Übereinstimmung bei geringen und bei hohen akkumulierten bzw. extrahierten Gehalten besonders gut ist; bei mittleren Gehalten wird eine gute Übereinstimmung auch für DDD, aber nicht für DDT gesehen. Diese Interpretation wird von der Bearbeiterin des vorliegenden Berichtes nicht geteilt. Die Differenzierung erscheint eher willkürlich.

Schlussfolgerung der Autoren:

Aufgrund der gemäß Autoren schlechten Übereinstimmung bei mittleren DDT-Gehalten zwischen den Gehalten mittels Tenax-Extraktion und Akkumulation wird die Festphasenextraktion mit Tenax als weniger geeignet angesehen. Eine Extraktion mittels C18-Membran wird als besser angesehen (s. Tang et al., 1999).

Quelle: Reid B.J., Stokes J.D., Hones K.C., Semple K.T., (2000): Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction techniques for the evaluation of PAH bioavailability. Environ. Sci. Technol. 34, 3174-3179.

Organismus: natürliche Bodenmikroflora

Matrix: gespikter Boden ($3,74 \pm 0,15$ % organischer Gehalt, pH 5,1) mit Alterung (1 – 322 d); gesiebt auf ≤ 2 mm

Schadstoff: Phenanthren (25, 50 mg/kg), C¹⁴-markiert

Versuchsdesign:

Vergleich der Phenanthrenabbau mit dem Gehalt, der über verschiedene Extraktionsverfahren ermittelt wird.

Der Abbau wurde in Suspension nach Zusatz eines Inokulum von Phenanthren-

abbauenden Mikroorganismen erfasst; freigesetztes $^{14}\text{CO}_2$ wurde aufgefangen und täglich die Radioaktivität bestimmt, bis ein Plateau erreicht war (10 d)

Extraktionsverfahren:

- Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)
- Dichlormethan
- Butanol
- Gesamtgehalt (C^{14} -Markierung) über Verbrennung

Ergebnis:

Korrelation von mineralisiertem Phenanthren mit dem Gehalt, der über verschiedene Extraktionsverfahren ermittelt wurde

- Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) : $r^2 = 0,964$ (n = 24)
- Dichlormethan: $r^2 = 0,986$ (n = 24)
- Butanol: $r^2 = 0,957$ (n = 24)
- Gesamtgehalt: $r^2 = 0,889$ (n = 24)

Schlussfolgerung der Autoren:

Die beste Korrelation zum Phenanthrenabbau wurde mit HPCD-Extraktion erhalten, wohingegen mit Butanol und Dichlormethan eine Überbestimmung der Verfügbarkeit im Mittel von >60 % erfolgte.

Quelle: Styriahave B., Mortensen M., Krogh P.H., Andersen OI, Jensen J. (2008): Solid-phase microextraction as a tool to predict the bioavailability and toxicity of pyrene to the springtail, *Folsomia candida*, under various soil conditions. Environ. Sci. Technol. 42, 1332-1336.

Organismus: adulte *Folsomia candida* (16 - 19 Tage alt)

Matrix: natürlicher Boden (sandiger Lehm; organische Substanz: 2,6 %), Zugabe von Torf um verschiedene C_{org} -Gehalte (5 %, 10 %, 20 %) zu erzielen, wurde mit Schadstoffen gespikt

Schadstoff: Pyren (0 – 1000 mg/kg)

Versuchsdesign:

Vergleich der Gesamtgehalte sowie des über SPME (solid phase micro extraction) aus frischem und gealterten Boden extrahierbaren Pyren-Gehaltes mit Reproduktion der Collembolen;

keine näheren Angaben zur Alterung des Bodens

Inkubation von *F. candida*: 10 Organismen pro 30 g Boden (55 - 60 % Wasserhaltekapazität) für 21 d bei 20 ± 1 °C; 12 h / 12 h Tag-Nacht-Zyklus

Extraktionsverfahren:

- Gesamtgehalt: Mikrowellenextraktion (5 g Boden, 30 ml Dichlormethan + 5 ml Wasser, 35 min bei 110 °C, Filtration über Silan-behandelte deaktivierte Glaswolle und Na₂SO₄, Trocknung und Rücklösen in Acetonitril)
- SPME: mit Polydimethylsiloxan (28,5 µm) gecoatete Faser (ø 110 µm, 5 cm Länge), PDMS Volumen 12,4 µl/m⁻¹, Zugabe zu 2 g Boden, 48 h Überkopf-Schüttler; Entnahme der Faser und Extraktion mit Acetonitril

Ergebnis:

Alterung und Zugabe von organischem Material führt zu Reduktion des über SPME extrahierbaren Anteils, gleichzeitig ist die Wirkung reduziert. Gute Übereinstimmung zwischen kalkulierter Porenwasserkonzentration und über SPME-extrahierbarem Gehalt; maximale Porenwasserkonzentration lag bei 131 µg Pyren/l

EC₅₀ bezogen auf die Porenwasserkonzentration ist von der Pyrenkonzentration im Boden, dem organischen Anteil sowie der Alterung unabhängig und beträgt 23 ± 9 µg/l. Bezogen auf den Bodengehalt ergeben sich EC₅₀-Werte von 38.8 - ca. 190 mg/kg

Schlussfolgerung der Autoren:

SPME ist geeignet, um den für Mikroarthropoden bioverfügbaren Gehalt darzustellen.

Quelle:	Sun H-W., Li J-G. (2005): Availability of pyrene in unaged and aged soils to earthworm uptake, Butanol extraction and SFE. Water, Air and Soil Pollution 166, 353-365.
---------	--

Organismus: adulte *Eisenia fetida* (ca. 600 mg/Tier)

Matrix: 6 verschiedene gespikete Böden, mit und ohne Alterung (0,32 – 18,68 % OM, pH (Wasser) 6,99 – 8,10; lehmiger Sand, schluffig-lehmiger Sand, stark sandiger Lehm, mittel-schluffiger Sand, sandig-toniger Lehm)

Schadstoff: Pyren (0 – 150 mg/kg)

Versuchsdesign:

Vergleich des über Butanol bzw. SFE (supercritical fluid extraction) aus frischem und gealterten Boden extrahierbaren Pyren-Gehaltes mit dem Gehalt im Wurm;

Alterung des Bodens: 120 d bei 30 ± 2 °C

Inkubation von *E. fetida*: 5 Würmer pro 10 g Boden (80 % Wassergehalt) für 10 d bei 28 ± 2 °C; Im Anschluss an die Exposition Abspülen mit Wasser und Entkoten für 24 h auf Filterpapier

Extraktionsverfahren:

- Butanol-Extraktion (1 g Boden, 10 ml Butanol); geschüttelt für 2 h (125 rpm bei 30 ± 1 °C), Zentrifugation und Pyren-Bestimmung im Überstand
- SFE: 40 °C, 2000 psi mit einem CO₂-Durchfluss von 2 ml/min

Ergebnis:

Extrahierte Schadstoffgehalte – frischer Boden: *E. fetida* 1,9 – 18,5 %; Butanol 41,8 – 50,8 %; SFE ca. 50 % (keine Differenzierung zwischen den verschiedenen Böden bei SFE)

Extrahierte Schadstoffgehalte – gealterter Boden: *E. fetida* 0,87 – 3,65 %; Butanol 18,7 – 27,6 %; SFE ca. 12,9 – 28,2 %;

Im Vergleich zu Butanol wurde mit SFE ein höherer Pyrenanteil extrahiert.

Werden diejenigen Ansätze berücksichtigt, bei denen die Extraktionsverfahren zwischen den Böden differenzieren, wurden mit beiden Verfahren gute Korrelationskoeffizienten zwischen Pyrenakkumulation und Pyrenextraktion erhalten.

- Butanol-Extraktion: 0,9298 (frischer Boden) bzw. 0,8567 (gealterter Boden)
- SFE-Extraktion: 0,978 (gealterter Boden)

Schlussfolgerung der Autoren:

Die Vorgänge der Butanol-Extraktion unterscheiden sich deutlich von dem Prozess der Schadstoff-Aufnahme durch den Wurm. Im Gegensatz hierzu wird die SFE, die nicht zu einer Bodenveränderung führt, den Aufnahmevorgängen im Wurm als nächstehend betrachtet. Milde SFE-Extraktion wird daher einer Butanol-Extraktion vorgezogen.

Quelle:	Tang J., Robertson B.K., Alexander M. (1999): Chemical-extraction methods to estimate bioavailability of DDT, DDE and DDD in soil. Environ. Sci. Technol. 33, 4346-4351.
---------	--

Organismus: adulte *Eisenia fetida* (ca. 0,3 g Feuchtgewicht)

Matrix: gespikte lehmige Böden ohne bzw. mit Alterung (90 oder 190 d bei ca. 22 °C) sowie Altlasten; insgesamt 7 verschiedene Böden

Schadstoff: DDT, DDE, DDD

Versuchsdesign:

Vergleich der Akkumulation in Regenwürmern mit Gehalten, die mittels der drei Verfahren aus dem Boden extrahiert wurden.

8 Regenwürmer pro 10 g Boden (Trockenmasse); Bodenfeuchte wurde auf 80 % der Feldkapazität eingestellt; Inkubation für 10 d für 22 ± 2 °C im Dunkeln; im Anschluss an die Exposition Abspülen mit Wasser und Entkoten für 24 h auf Filterpapier

Extraktionsverfahren:

- Soxhlet
- SPE mit C18 Membran: 1 g Boden + 50 oder 100 ml deion. Wasser; Zusatz von 1 % HgCl_2 zur Verhinderung von Bioabbau; Schütteln über verschiedene Zeiten; Extraktion der Scheiben mit Hexan
- Tetrahydrofuran (25 % wässrige Lösung): 1 g Boden + 20 ml THF (25 %), 24 h Schütteln; Zentrifugation und Extraktion des Überstandes mit C18 Membran; sequentielle Extraktion der Membran mit Methanol, MTBE (Methyl-tert-Butylether) und Hexan

Ergebnis:

Die Würmer nahmen 3,15 – 66,2 % der Substanzen aus den Bodenproben auf. Unterschiedliche Mengen der drei Verbindungen wurden über die SPE- bzw. die Tetrahydrofuran-Extraktion gelöst. Die Gehalte in den Würmern korrelierten mit den Gehalten, die mit beiden Verfahren extrahiert wurden: SPE $r \geq 0,921$; THF $r = 0,831 - 0,948$.

Schlussfolgerung der Autoren:

SPE- und Tetrahydrofuran-Verfahren werden als vielversprechende Methoden zur Charakterisierung des bioverfügbaren Schadstoffanteils von DDT und verwandten Verbindungen angesehen.

Quelle: van der Waal L., Jager T., Fleuren R.H.KL.J., Barendregt A., Linnige T.L., van Gestel c.A.M., Hermens J.L.M. (2004): Solid-phase microextraction to predict bioavailability and accumulation of organic micropollutants in terrestrial organisms after exposure to a field-contaminated soil. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 4842-4848.

Organismus: zwei Regenwurmspezies: *Eisenia fetida*, *Aporrectodea caliginosa*

Matrix: zwei Böden (pH: 7,70, 7,51; Corg [%]: 6,57, 8,53) die in den 70er Jahren Klärschlamm mit verschiedenen Schadstoffen erhalten hatten

Schadstoff: HCB, Telodrin, Dieldrin, PCB (# 95, 110, 149, 153, 138, 179, 174, 180)

Versuchsdesign:

Vergleich der Schadstoffakkumulation in Regenwürmern und Gehalt, der über SPME extrahiert wurde

pro Probenahmezeitpunkt wurden 10 Regenwürmer in 500 g feuchten Boden (50 % WHK_{max}) inkubiert; Inkubationszeit: 1 – 28 d; im Anschluss an die Exposition Entkoten für 24 h auf Filterpapier (*E. fetida*: 20 °C, *A. caliginosa*: 10 °C)

Extraktionsverfahren:

- SPME: Poly-dimethylsiloxan (PDMS) gecoatete Fasern (30 µm, 10 cm Länge, 3 Stück bei 5 g Bodentrockenmasse; Menge an hydrophober Phase pro Faser: 1,3 µl), Boden war auf 100 % WHK_{max} eingestellt; Zusatz von 5 ml Natriumazid zur Hemmung von mikrobieller Aktivität; optimale Exposition für 20 d auf "rock and roller" Schüttler bei 20 °C
- Soxhlet: Aceton-Hexan (1:3, v/v)

Ergebnis:

Gleichgewichtseinstellung in den Regenwürmern innerhalb von 10 d, in den Fasern innerhalb von 20 d; Lineare Korrelation zwischen Gehalt in Würmern und Fasern über einen Bereich von Faktor 10.000. Berechnung der Porenwasserkonzentration über den Gehalt in den Fasern und daraus die Akkumulation führt nur zu einer Überschätzung der Akkumulation um den Faktor 2.

Schlussfolgerung der Autoren:

Extraktion mit PDMS gecoateten Fasern wird als gutes Verfahren zur Abschätzung des bioverfügbaren Anteils hydrophober Schadstoffe angesehen.

Quelle:	van Gestel C.A.M. (2008): Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. Sci.Total Environ. 406, 385-395.
---------	---

Organismus: Standort Biesbosch: Invertebraten, die auf den Monitoringflächen gesammelt worden waren; Biotest mit *Lumbricus rubellus*

Standorte Afferdensche und Deestsche Waarden Floodplain: Freilandfänge von Regenwürmern

Standort Ronde Venen: Freilandfänge von Regenwürmer und Biotests

Matrix: Monitoringflächen in den Niederlanden (zwei Überflutungsflächen, ein torfreiches Grünland)

Schadstoff: Schwermetalle; Konzentrationen übersteigen niederländische Eingreifwerte (Intervention values)

Versuchsdesign: flächendeckende Probenahme auf den Flächen zur Charakterisierung der Schadstoffverteilung und Schadstoffkonzentration; die Tiefenverteilung wurde exemplarisch untersucht

Metallgehalte/-konzentrationen in Freilandfängen von Invertebraten sowie Durchführung von Akkumulationstest im Labor mit Invertebraten

Extraktionsverfahren:

- Porenwasserkonzentration durch Zentrifugation mit anschließender Filtration (0,45 µm); Art des Filters nicht genannt)
- 0,01 M CaCl₂-Extraktion (Extraktion wurden ebenfalls vor der Analyse filtriert, 0,45 µm, Art des Filters nicht genannt)
- Gesamtgehalt nach niederländischem Standard NEN 6426 (die zitierte Norm betrifft die Schwermetallbestimmung in wässrigen Proben; die Extraktion aus dem Boden wird in der Publikation von van Gestel (2008) nicht erläutert)

Ergebnis:

Standort: Biesbosch: Die Schwermetallkonzentrationen überstiegen die Hintergrundwerte nicht-belasteter Standorte deutlich; in vielen Proben wurden auch die niederländischen Eingreifwerte überschritten.

Verfügbare Konzentrationen in Form der Porenwasserkonzentrationen oder der Konzentrationen in CaCl₂-Extrakten waren sehr niedrig und lagen im allgemeinen im Bereich der Konzentrationen der nicht-belasteten Standorte; nur für Cd wurden vereinzelt die

Referenzwerte (Porenwasser) bzw. die niederländischen Qualitätskriterien für Grundwasser überschritten.

Trotz der niedrigen Konzentrationen im Bodenporenwasser bzw. CaCl₂-Extrakt, wurde gegenüber den unbelasteten Referenzstandorten erhöhte Cd und Cu-Konzentrationen in *Lumbricus rubellus* und *Aporrectodea caliginosa*, die am Standort gefangen wurden, ermittelt. Die Gehalte korrelierten mit den Gesamtgehalten und Porenwasserkonzentration; wird der Gesamtgehalt bei den Regressionsgleichungen berücksichtigt, wird jedoch ein höherer Anteil der Varianz erklärt als auf Basis der Porenwasserkonzentration; der CaCl₂-Extrakt ist für eine Prognose des bioverfügbaren Anteils weniger geeignet als der Porenwasserkonzentration, was den Ergebnissen von Posthuma et al. (1998) widerspricht. Die anderen Schwermetalle (Pb, Zn) zeigten keine Korrelationen. Die Konzentrationen an Cd in Regenwürmer (*L. rubellus*), die für 54 d im Labor in 15 Proben des Standortes inkubiert wurden, lagen geringfügig unter den Werten bei den Freilandfängen. Die anderen Schwermetallkonzentrationen entsprachen sich. Biotests könnten daher ein geeignetes Instrumentarium zur Abschätzung des bioverfügbaren Schwermetallanteils darstellen.

Erhöhte Cd-Werte in Schnecken deuten darauf hin, dass Schwermetalle nicht nur über Nahrung (Pflanzen), sondern auch über Boden aufgenommen zu werden scheinen. Isopoden zeigten keinerlei erhöhte Gehalte, wohingegen Tausendfüßler Cu-Gehalte aufwiesen, die über den Hintergrundwerten lagen.

Standorte Afferdensche und Deestsche Waarden Floodplain: Gesamtkonzentrationen der Schwermetalle waren niedriger als die Konzentrationen am Standort Biesbosch; nur einige Zn-Konzentrationen überstiegen die niederländischen Eingreifwerte. Die über 0,01 M CaCl₂ extrahierbaren Konzentrationen waren niedrig im Vergleich zu den Referenzwerten aus unbelasteten Standorten, was vermutlich auf den hohen pH (7,0 – 7,6), sowie die hohen Gehalte an organischem Material (8,0 – 12,9 %) und an Ton (12,4-27,7 %) zurückzuführen ist.

Cd- und Cu-Konzentrationen in den drei gefunden Regenwurmspezies überstiegen bei einigen Proben die Gehalte in den Würmern von Referenzstandorten; die Zn-Gehalte waren nur bei *L. rubellus* teilweise erhöht. Wurden die Ergebnisse für alle Schwermetalle und Regenwürmer gemeinsam betrachtet, korrelierten die Gehalte an Cd, Cu und Zn in den Regenwürmern am besten mit den Gesamtgehalten. Die Korrelation konnte noch verbessert werden, wenn der Tatsache der Überschwemmung Rechnung getragen wurde. Für Pb traf dies nicht zu.

Standort Ronde Venen: Speziell Cu und Pb waren an diesem Standort erhöht. Bei einigen Probenahmestellen wurden die niederländischen Eingreifwerte überschritten. Verglichen mit den anderen Standorten waren die Konzentrationen im Bodenporenwasser und in den 0,01 M

CaCl₂-Bodenextrakten hoch, was möglicherweise auf den niedrigeren pH-Wert zurückgeführt werden kann (Werte sind in der Publikation jedoch nicht aufgeführt). Cu- und Pb-Konzentrationen in Freilandfängen von Regenwürmern bzw. in Laborexperimenten waren deutlich erhöht; Cd und Zn in Freilandfängen lagen dagegen im Bereich der Tiere von den Referenzstandorten.

Zusammenfassung: Die Ergebnisse erscheinen auf den ersten Blick widersprüchlich: hohe Konzentrationen im Boden, niedrige verfügbare Konzentrationen im Bodenporenwasser bzw. in CaCl₂-Bodenextrakten, aber relativ hohe Konzentrationen in Invertebraten und Schnecken.

Es lässt sich feststellen, dass die Schwermetallbelastung sowohl im Hinblick auf die Gesamtkonzentration als auch auf die Konzentrationen im Bodenporenwasser bzw. CaCl₂-Extrakt an den drei Standorten deutlich variierte. Auch wenn sich für einzelne Standorte eine Korrelation zwischen verfügbaren und Gesamtkonzentrationen, z. T. unter Berücksichtigung von Bodeneigenschaften (z.B. pH, C_{org}) aufstellen ließ, war eine Übertragung auf einen anderen Standort schwierig. Bei heterogen belasteten Standorten, wie dies für Ronde Venen der Fall war, spielt für die Schwermetallkonzentration in Regenwürmern auch deren Aktionsradius eine Rolle. Je geringer der Radius, desto stärker sollte die Konzentration in dem aktuellen Lebensraum eine Rolle spielen. Die Konzentration in Würmern mit einem größeren Aktionsradius sollte dagegen eher den Gesamtstandort widerspiegeln.

Schlussfolgerung der Autoren:

Für Bodeninvertebraten kann die Bioverfügbarkeit von Schwermetallen nicht über die verfügbaren Konzentrationen im Bodenporenwasser oder in 0,01 M CaCl₂-Bodenextrakten vorhergesagt werden. Interne Regulationsmechanismen (z.B. Entgiftung, Ausscheidung), Aufnahme von Bodenpartikeln mit der Nahrung und anschließende Erhöhung der Verfügbarkeit durch Metabolismus im Darm können beispielsweise eine Rolle spielen. Sie plädieren für einen biodynamischen Ansatz im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Schwermetallen.

Bemerkung: für eine ausführlichere Darstellung der Ergebnisse s. auch: Hobbelen et al. (2006).

8.1.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Aus dem vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, dass eine Vielzahl von verschiedenen Extraktionsmitteln eingesetzt wird. Dabei sind zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze zu

beobachten. Zum einen werden Extraktionsverfahren eingesetzt, die einem biologischen Mechanismus angelehnt sind. Beispiele sind feste Matrices wie Fasern, die die Schadstoffe sorbieren. Der sorbierte Anteil soll dem verfügbaren Anteil entsprechen. Auch milde Salzextrakte sind hierzu zu zählen, da sie einen Bezug zum Bodenporenwasser aufweisen und eine Exposition im bzw. Schadstoffaufnahme aus dem Bodenporenwasser simulieren. Im Gegensatz hierzu stehen milde Extraktionsmittel, wie beispielsweise Butanol und Methanol, die empirisch entwickelt wurden. Gemäß Richtlinie ISO 17402 sollen Extraktionsmittel nicht empirisch ermittelt werden, sondern biologische Prozesse abbilden, so dass die erst genannte Gruppe zu bevorzugen wäre.

In **Tabelle 7** sind die untersuchten Extraktionsmittel und ihre Eignung für die Charakterisierung des verfügbaren Schadstoffanteils in Abhängigkeit der Kontamination zusammengestellt. Angemerkt ist ferner, ob es sich um empirische Extraktionsmittel handelt oder ob ein Bezug zu biologischen Prozessen erkennbar ist. Nicht berücksichtigt wurden die Untersuchungen zum Bioabbau, die in einer Publikation mit Regenwurmdaten veröffentlicht sind (Liste & Alexander, 2002), da diesen ein gesondertes Kapitel gewidmet ist.

Zur rascheren Orientierung wurde bei zwei Spalten eine farbige Markierung eingefügt:

- Eignung des Testverfahrens: Grün – ja
Rot – nein
- Bezug des Extraktionsmittel zu biologischen Prozessen: Grün – ja
Rot – nein

Eine Zeile, in der beide Felder grün markiert sind, beinhaltet somit einen erfolgversprechenden Ansatz für die Erfassung der Bioverfügbarkeit.

Tabelle 7: Potentielle Extraktionsmittel zur Erfassung des bioverfügbaren Schadstoffanteils

Extraktionsmittel	Extraktionsmittel: Bezug zu biologischen Prozessen	Schadstoff	Organismus / Parameter	Eignung	Referenz
SFE (50 °C, 350 bar, 1 h)	Nein	PCB 52, 101, 87, 154, 153, 138, 187, 128, 180, 170, 195, 194	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Korrelation gegeben, als geeignet angesehen	Hallgren et al., 2006
SFE (40 °C, 2000 psi, CO ₂ - Durchfluss 2 ml/min)	Nein	Pyren	Regenwurm / Akkumulation	Das Verfahren wird aufgrund der stärkeren Realitätsnähe (keine Veränderung des Bodens während der Extraktion) einer Extraktion mit Butanol (s. dort) vorgezogen	Sun & Li, 2005
SFE (200 atm; 50 °C 40 min; Flussrate: 0,5 ml/min/g Probe)	Nein	PAK	<i>E. fetida</i> , <i>E. cryticus</i> / Mortalität	Das Verfahren wird als geeignet angesehen, den für Oligochaeten bioverfügbaren Anteil hydrophober Substanzen anzuzeigen	Hawthorne et al., 2005
SFE (200 atm; 50 °C 40 min; Flussrate: 0,5 ml/min/g Probe)	Nein	PAK	<i>E. fetida</i> / Mortalität, Akkumulation <i>A. caliginosa</i> / Mortalität, Akkumulation	Das Verfahren wird als geeignet angesehen, den für Regenwürmer bioverfügbaren von PAK anzuzeigen	Kreitinger et al., 2007
Tetrahydrofuran (25 %)	Nein	DDT, DDE, DDD	Regenwurm / Akkumulation	Als vielversprechende Methode für DDT und verwandte Verbindungen angesehen	Tang et al., 1999
HPCD (Hydroxypropyl-β- Cyclodextrin, 50 mM)	Nein	PAK (Altlast)	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Nicht empfohlen (Verhältnis von höher- zu niederkernigen PAK entsprach nicht dem Spektrum in Regenwürmern)	Bergknut et al., 2007
Butanol	Nein	Pyren, Chrysen	Regenwurm / Akkumulation	Geeignet	Hu et al., 2005
	Nein	Pyren	Regenwurm / Akkumulation	Trotz guter Korrelationen zwischen Konzentrationen im Wurm und extrahierten Konzentrationen wird das Verfahren aufgrund der großen Unterschiede zur Aufnahme von Pyren im Wurm als weniger geeignet angesehen	Bergknut et al., 2007
Methanol/Wasser (50/50; v/v)	Nein	PAK (Altlast)	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Nicht empfohlen (Verhältnis von höher- zu niederkernigen PAK entsprach nicht dem Spektrum in Regenwürmern)	Bergknut et al., 2007

Extraktionsmittel	Extraktionsmittel: Bezug zu biologischen Prozessen	Schadstoff	Organismus / Parameter	Eignung	Referenz
	Nein	Phthalate: DMP, DEP, DBP, DEHP, DNOP	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Im Vergleich zu 100 % Methanol weniger geeignet	Hu et al., 2005
Methanol/Wasser (1:1; 9:1), n-Butanol, Ethanol, Hexan, Methanol, Toluol, Wasser und vorsichtiges Mischen durch Umdrehen des Extraktionsgefäßes	Nein	Atrazin, Phenanthren	<i>E. fetida</i> / Akkumulation; 2 bakterielle Reinkulturen / Mineralisierung	Eignung bei vorsichtigem Schütteln als gegeben angesehen; Verfügbarkeit für Regenwürmer und Mikroorganismen sehr unterschiedlich, daher kann nicht ein Extraktionsmittel für alle Organismen gelten	Kelsey et al., 1997
Methanol/Wasser (1/99; v/v)	Nein	PAK (Altlast)	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Nicht empfohlen (Verhältnis von höher- zu niederkernigen PAK entsprach nicht dem Spektrum in Regenwürmern)	Bergknut et al., 2007
n-Butanol/Wasser (1/99; v/v)	Nein	PAK (Altlast)	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Nicht empfohlen (Verhältnis von höher- zu niederkernigen PAK entsprach nicht dem Spektrum in Regenwürmern)	Bergknut et al., 2007
Sequentielles Leaching unter Verwendung von Lösungsmitteln mit sinkender Polarität (Methanol, n-Butanol, Aceton, n-Hexan, Toluol)	Nein	PAK (Altlast)	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Nicht empfohlen (Verhältnis von höher- zu niederkernigen PAK entsprach nicht dem Spektrum in Regenwürmern)	Bergknut et al., 2007
0,43 M HNO ₃	Nein	Zinkchlorid	Isopoden / Akkumulation Pflanzen / Akkumulation	Weniger geeignet für Isopoden und Pflanzen	Koster et al., 2005
5 mM DTPA + 10 mM CaCl ₂	Ja	Schwermetalle (Altlast: Cd, Pb, Cu, Zn)	<i>A. caliginosa</i> , <i>L. rubellus</i> / Freilandfang, Akkumulation,	Korrelation gegeben, als geeignet angesehen; Korrelation aber auch zu Gesamtgehalten	Dai et al., 2004
0,1 M Ca(NO ₃) ₂	Ja	Schwermetalle (gespikt) (Ergebnis entspricht auch weiterer Untersuchung mit Altlast)	<i>E. fetida</i> / Mortalität	Korrelation gegeben, als geeignet angesehen	Conder et al., 2000

Extraktionsmittel	Extraktionsmittel: Bezug zu biologischen Prozessen	Schadstoff	Organismus / Parameter	Eignung	Referenz
0,01 M CaCl ₂	Ja	Zinkchlorid	Isopoden / Akkumulation Pflanzen / Akkumulation	Nicht geeignet für Isopoden; geeignet für Pflanzen	Koster et al., 2005
	Ja	Schwermetalle	Freilandfänge: Invertebraten, Biotests mit Regenwürmern	Nicht geeignet für Bodeninvertebraten	van Gestel, 2008
Bodenporenwasser	Ja	Schwermetalle	Freilandfänge: Invertebraten, Biotests mit Regenwürmern	Nicht geeignet für Bodeninvertebraten	van Gestel, 2008
Bodenporenwasser	Ja	PAK (natürlicher Boden)	<i>E. fetida</i> , <i>L. rubellus</i> / Akkumulation	Aus Bodenporenwasser kann nicht auf Gehalt in Wurm extrapoliert werden, da der dynamische Prozess von Desorption, Massentransfer und Aufnahme aus Darm nicht abgebildet wird, im Ggs. zu anderen Studien wurde nicht mit Korrelationen gearbeitet, sondern die errechneten Absolutgehalte sollten vergleichbar sein.	Jager et al., 2003
Anionen-Austausch-Membran, die vor Gebrauch in mit Na ₂ -DTPA in chelatisierende Ionen-Austauschmembran umgewandelt und in Plant-Root-Simulators exponiert wurde	Ja	Schwermetalle (gespikt) (Ergebnis entspricht auch weiterer Untersuchung mit Altlast)	<i>E. fetida</i> / Mortalität	Nicht empfohlen (keine Korrelation mit Toxizität)	Conder et al., 2000
HP-β-CD	Ja	Insektizide α-Cypermethrin, Chlorphenvinphos	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Eignung für hydrophobe Schadstoffe gegeben	Hartnik et al., 2008
SPME (keine nähere Spezifikation)	Ja	PAK (Altlast)	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Nicht empfohlen (Verhältnis von höher- zu niederkernigen PAK entsprach nicht dem Spektrum in Regenwürmern)	Bergknut et al., 2007
SPME (PDMS-gecoatete Faser)	Ja	PAK (Altlast)	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Eignung gegeben	Jonker et al., 2007

Extraktionsmittel	Extraktionsmittel: Bezug zu biologischen Prozessen	Schadstoff	Organismus / Parameter	Eignung	Referenz
	Ja	HCB, Telodrin, Dieldrin, PCB (95, 110, 149, 153, 138, 179, 174, 180)	<i>E. fetida</i> , <i>A. caliginosa</i> / Akkumulation	Eignung für hydrophobe Schadstoffe gegeben	van der Wal, 2004
	Ja	Pyren	<i>F. candida</i> / Reproduktion	Eignung gegeben	Styrishave et al., 2008
SPMD	Ja	PAK (Altlast)	<i>E. fetida</i> / Akkumulation	Nicht empfohlen (Verhältnis von höher- zu niederkernigen PAK entsprach nicht dem Spektrum in Regenwürmern)	Bergknut et al., 2007
DGT-Extraktion	Ja	Zinkchlorid	Isopoden / Akkumulation Pflanzen / Akkumulation	Weniger geeignet, da die Verfügbarkeit nur von frisch zugegebenen Schwermetallen angezeigt wird	Koster et al., 2005
SPE (C18-Membran)	Ja	Pyren, Chrysen	Regenwurm / Akkumulation	Für Chrysen weniger geeignet	Liste & Alexander, 2002
	Ja	DDT, DDE, DDD	Regenwurm / Akkumulation	Als vielversprechende Methode für DDT und verwandte Verbindungen angesehen	Tang et al., 1999
Tenax	Ja	DDT, DDE, DDD, Dieldrin	Regenwurm / Akkumulation	Nicht geeignet für Dieldrin; laut Autoren auch weniger für DDT geeignet; die Aussage einer mangelnden Korrelation in mittleren Konzentrationsbereichen wird von der Bearbeiterin dieses Berichtes nicht geteilt und daher das Verfahren nicht generell abgelehnt.	Morrison et al., 2000

Aus der Zusammenstellung wird deutlich, dass die meisten Untersuchungen zur Akkumulation mit Regenwürmern durchgeführt wurden. Ferner wurden nur wenige Extraktionsmittel von mehreren Autoren verwendet. Auch das Schadstoffspektrum ist nur eingeschränkt. Primär wurden Schwermetalle und PAK betrachtet. Die Datengrundlage hinsichtlich der Eignung eines Extraktionsverfahrens ist somit sehr schmal und eine Aussage daher nur eingeschränkt möglich.

Organische Schadstoffe:

Für organische Schadstoffe scheinen mehrere erfolgversprechende Ansätze zu bestehen. Ein erfolgversprechender Ansatz für hydrophobe Schadstoffe könnte in dem **SPME**-Verfahren mit PDMS-gecoateten Fasern (solid phase microextraction mit Polydimethylsiloxan gecoateten Fasern) bestehen. Dieser Ansatz wurde von drei Autoren für geeignet angesehen, wobei sowohl PAK als auch PCB, Telodrin und Dieldrin in die Untersuchung sowie zwei verschiedene Regenwurmspezies und eine Collembolenspezies einbezogen wurden. Die Ergebnisse stehen allerdings in Widerspruch zu denen eines weiteren Autors, der ebenfalls PAK untersuchte. Bei dieser Untersuchung wurde jedoch die SPME-Faser in der Publikation nicht näher charakterisiert, so dass die Unterschiede in der Aussage möglicherweise auf der Verwendung unterschiedlicher Fasern beruhen. Der Kritikpunkt von Bergknut et al. (2007), dass das Verhältnis von höher- zu niederkernigen PAK, die über die Faser extrahiert wurden, nicht mit der realen Aufnahme in den Wurm übereinstimmt, wird von Jonker et al. (2007) nicht geteilt.

Ein weiteres geeignetes Verfahren könnte die Extraktion mit **HP- β -CD** (Hydroxyl- β -Cyclodextrin) darstellen. Allerdings wurde nur eine entsprechende Publikation hiermit ermittelt, wobei sie für Pyren erprobt wurde. In ihrer Schlussfolgerung sehen die Autoren die Eignung generell für hydrophobe organische Schadstoffe als gegeben an.

Ein weiterer Ansatz, der für organische Schadstoffe erfolgversprechend sein könnte, ist die Festphasenextraktion mit **Tenax**. Morrison et al. (2000) halten dieses Verfahren zwar für weniger geeignet, doch wird der Kritikpunkt einer mangelnden Korrelation für eine (DDT) der drei untersuchten Substanzen (DDD, DDE, DDT) im mittleren Konzentrationsbereich von der Bearbeiterin dieses Berichtes nicht geteilt. Auf die mangelnde Korrelation zwischen der Dieldrin-Akkumulation und Dieldrin-Extraktion wird in dem Bericht nur am Rande eingegangen. Ferner werden auch keine absoluten Messdaten präsentiert, so dass eine Beurteilung und mögliche Interpretation dieser Beobachtung nicht möglich ist.

Auch die Eignung einer Extraktion mittels **C18-Membran** kann nicht völlig ausgeschlossen werden. Für Chrysen ergab sich keine Korrelation, doch wird sie laut Tang et al. (1999) als geeignetes Verfahren für DDT und verwandte Verbindungen angesehen.

Schwermetalle:

Für Schwermetalle wurden schwerpunktmäßig schwache Salzlösungen erprobt. Die Untersuchungen, in denen als biologischer Parameter "Akkumulation" betrachtet wurden, zeigten häufig eine unbefriedigende Korrelation zwischen Aufnahme und Extraktkonzentration. Dies ist vermutlich auf die Fähigkeit der Organismen zurückzuführen, einige essentielle Schwermetalle zu regulieren. Die Untersuchung, in der als biologischer Parameter die Mortalität herangezogen wurde, ergab dagegen eine Übereinstimmung zwischen Effekt und Extraktkonzentration. Dies ist nicht verwunderlich, da bei dem Parameter Mortalität eine Regulation keine Rolle mehr spielt, da sonst der Tod nicht eintreten würde. Aufgrund der Problematik einer Regulierung bei der Aufnahme plädieren van Gestel et al. (2008) daher für einen komplexen biodynamischen Ansatz, bei dem geochemische Aspekte, Physiologie der Organismen und ihre Lebensweise einfließen.

Dai et al. (2004) berichten eine Übereinstimmung mit Korrelationskoeffizienten von 0,48 - 0,76 und halten daher eine schwache Salzlösung mit Zusatz von DTPA als geeignet. Da sich aber vergleichbare Korrelationskoeffizienten auch hinsichtlich von Gesamtgehalten geben haben, sollte diese Beurteilung zunächst mit Vorsicht betrachtet werden.

8.2 Schadstoffaufnahme über Futter oder Bodenkontakt

8.2.1 Literaturrecherche

In diesem Kapitel werden Studien aufgearbeitet, die Informationen zu dem Aufnahmeweg in Abhängigkeit des Organismus liefern.

Analog zu dem vorangegangenen Kapitel werden folgende Aspekte adressiert:

- Organismus: welcher Bodenorganismus wurde hinsichtlich Aufnahmeweg betrachtet
- Matrix: in welcher Matrix (natürlicher Boden, künstlicher Boden, gespikt, Altlast) wurden die Untersuchungen durchgeführt
- Schadstoff: welche Schadstoffe wurden hinsichtlich ihres Aufnahmeweges untersucht
- Versuchsdesign: Kurzcharakterisierung des gewählten Versuchsdesigns
- Ergebnis: Darstellung der Ergebnisse
- Schlussfolgerung: welche Schlüsse werden durch die Autoren gezogen

Quelle:	Coeurdassier M., Gomot-de Vaufleury A., Lovy Ch. Badot P-M. (2002): Is the cadmium up-take from soil important in bioaccumulation and toxic effects for snails. <i>Ecotox. Environ. Safety</i> 53, 425-431.
---------	---

Organismus: *Helix aspersa* (1 ± 0,2 g)

Schadstoff: Cadmium (0 - 100, 500, 1000 mg/kg) als CdCl₂

Matrix: gespiktes künstliches Substrat (ISO 11268-1 bzw. OECD 207)

Versuchsdesign:

Versuch 1: Schnecken und gespiktes Substrat waren in direktem Kontakt, so dass Schadstoffaufnahme über Futter (Darm) und Epithel erfolgen konnte.

Versuch 2: Substrat war mit perforierter Platte (5 mm dick) abgedeckt, so dass kein direkter Epithelkontakt, aber Substrataufnahme möglich war. Während der ersten zwei Wochen wurden Platten verwendet, die 50 Löcher mit 0,6 cm Durchmesser aufwiesen. Für die weiteren zwei Wochen wurden Platten mit 21 Löchern von 0,9 cm Durchmesser verwendet.

Die Schnecken wurden mit unkontaminiertem Spezialfutter gefüttert. Eine Verunreinigung des Futters durch kontaminierte Substratpartikel wurde durch die Verwendung von perforierten Deckeln verhindert. Dreimal wöchentlich wurden die Fäkalien entfernt und auch das Substrat gemischt.

Ergebnis:

Die Cd-Konzentrationen waren in den Schnecken mit direktem Substratkontakt doppelt so hoch wie in denen ohne direkten Kontakt. In den Schnecken mit direktem Substratkontakt wurde eine konzentrationsabhängige Reduktion des Größenwachstums beobachtet mit einem EC₅₀ zwischen 500 und 1000 mg/kg (EC₁₀ ca. 100 mg/kg). Die Effekte in den Schnecken ohne direkten Hautkontakt waren gering. Die internen Cd-Konzentrationen korrelierten mit dem Größenwachstum bei beiden Versuchsdesigns linear.

Schlussfolgerung der Autoren:

Aufnahme von Cd aus Boden sowohl über direkten Hautkontakt als auch durch orale Partikel Aufnahme.

Quelle: Crommentuijn T., Doornekamp A., von Gestel C.A.M. (1997): Bioavailability and ecological effects of cadmium on *Folsomia candida* (Willem) in an artificial soil substrat as influenced by pH and organic matter. *Applied Soil Ecology* 5, 261-271.

Organismus: Laborzucht von *Folsomia candida*

Schadstoff: Cadmium (CdCl_2)

Matrix: künstliches Substrat (OECD 207) mit Variation in pH (pH 3 - 7) und organischem Anteil (Torf 2 - 10 %)

Versuchsdesign:

6 Replikate mit je 10 Tieren für jede Versuchsvariante; nach 35 d Erfassung der Anzahl an Adulten und Jungtieren sowie Bestimmung der Akkumulation in Adulten

Ergebnis:

Cd-Akkumulation: Werden die Ergebnisse einer Versuchsserie (ein pH-Wert, eine Konzentration von organischem Material, verschiedene Cd-Konzentrationen verglichen) steigt die Akkumulation mit steigender Konzentration (Gesamtkonzentration bzw. in Porenwasser). Die erhöhte Löslichkeit bei niedrigem pH-Wert bzw. bei niedrigem Gehalt an organischem Material) spiegelt sich nicht direkt in der Akkumulation wieder.

Die Variationsbreite der LC_{50} und EC_{50} -Werte ist bei Bezug auf den Gesamtgehalt am niedrigsten. Sie ist höher, wenn die Effekte auf die lösliche Konzentration bezogen werden. Wird die interne Konzentration zugrunde gelegt, ist die Variation geringer. Ausnahme stellt die Nachkommenanzahl in Abhängigkeit des pH-Wertes dar.

Schlussfolgerung der Autoren:

Eine Vorhersage der Metalltoxizität aus der Porenwasserkonzentration ist nicht möglich. Bodeneigenschaften, die die Verfügbarkeit bestimmen, müssen ebenfalls berücksichtigt werden. So beeinflusst der pH-Wert die Reproduktion in unbelasteten Böden deutlich (pH von 7,29 führt zu deutlich niedrigeren Nachkommenanzahlen als pH 3,1 - 7,0).

Bemerkung:

Eine Aussage zum Expositionspfad ist aufgrund des Versuchsdesigns nicht möglich.

Quelle: Holmstrup M., Krogh P.H. (2001): Effects and risk assessment of linear alkylbenzene sulfonates in agricultural soil.3. Sublethal effects on soil invertebrates. Environ. Toxicol. Chem. 20, 1673-1679.

Organismus: Regenwürmer (*Aporrectodea caliginosa* var. *tuberculata*, *A. longa*: Freilandfang); Enchytraeen (*Enchytraeus albidus*); Collembolen (*Folsomia fimetaria*); räuberische Milben (*Hypoaspis aculeifer*)

Schadstoff: Na-LAS (C₁₀: 14 %; C₁₁: 34 %; C₁₂: 31 %; C₁₃: 21 %); Konzentrationen: 0 - 793 mg/kg

Matrix: sandiger natürlicher Boden (82,7 % Sand; 8,6 % Schluff; 6,2 % Ton; 2,7 % Humus; pH 5,5)

Versuchsdesign:

Spiken des Bodens (0,1 µg/g) und Erfassung von Mortalität, Reproduktion, Wachstum bei den Organismen; Nominalkonzentration von LAS im Boden wurde analytisch verifiziert

Ergebnis:

Reproduktion von Regenwürmern und Enchytraeen war ca. 4-fach empfindlicher als von Collembolen und Milben.

Schlussfolgerung der Autoren:

Unterschiedliche Sensitivität der Organismen wird auf ihre Abhängigkeit von Bodenporenwasser zurückgeführt, die hoch bei Anneliden, aber vergleichsweise gering bei Arthropoden ist.

Quelle: Janssen, R.P.T., Posthuma L., Baerselman R., den Hollander H.A., van Veen R.P.M., Peijnenburg w.J.G.M. (1997): Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch filed soils. II. prediction of metal accumulation in earthworms. Environ. Toxicol. Chem. 16, 2479-2488.

Organismus: Laborzucht von *Eisenia andrei*

Schadstoff: Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, As

Matrix: 20 natürliche holländische Böden (OM: 2,0 - 21,8 %; Ton: 0,8 - 33,8 %; pH (KCl) 3,8 - 7,9)

Versuchsdesign:

Adulte Tiere Würmer wurden in den Böden bei 20 ± 2 °C für 3 Wochen ohne Fütterung gehalten; Frischgewicht der Würmer wurde zu Testbeginn und bei Testende dokumentiert. Nach dem Entkoten der Tiere wurde der Gehalt in den Würmern bestimmt. Bodenkonzentrationen wurden in Extraktion mit 0,01 M CaCl_2 (Porenwasser) bzw. HNO_3 (Gesamtgehalt) bestimmt. Berechnung von BCF-Werten.

Ergebnis: BCF für As, Cd, Cu und Zn werden durch die gleichen Bodenparameter bestimmt, die auch die Gleichgewichtskoeffizienten zwischen Bodenfestphase und Porenwasser bestimmen.

Schlussfolgerung der Autoren: Die Hauptaufnahme von Metallen erfolgt entweder direkt über das Porenwasser oder zusätzlich indirekt über eine Aufnahmeroute, die der Aufnahme über das Porenwasser vergleichbar ist (z.B. Aufnahme der labilen Phase, die mit Bodenporenwasser im Gleichgewicht steht).

Bemerkung:

Eine Differenzierung zwischen essentiellen und nicht essentiellen Metallen wird nicht vorgenommen.

Quelle:	Lock K., Janssen C.R. (2003a): Effect of new soil metal immobilizing agent on metal toxicity to terrestrial invertebrates. Environmental Pollution 121, 123-127.
---------	--

Organismus: *Eisenia fetida*, *Folsomia candida*

Schadstoff: Zink

Matrix: ein belasteter und ein unbelasteter natürlicher Boden (nicht näher charakterisiert)

Versuchsdesign:

Zugabe von zwei Schwermetall-immobilisierenden Produkten; Alterung für ein Jahr; im Anschluss daran Durchführung der Ökotoxizitätstests (chronische Tests) und der chemischen Analytik

Ergebnis:

Zugabe der Schwermetall-immobilisierenden Produkte führte zu deutlich gesunkener Schwermetallkonzentration in Porenwasser und CaCl₂-Extrakt. Die Cocoonproduktion von *E. fetida* war noch signifikant erniedrigt, wohingegen die Reproduktion von *F. candida* keinen Unterschied zu einem unbelasteten Boden zeigt. Nach Lock & Janssen (2001) zeigen beide Arten eine vergleichbare Sensitivität gegenüber frisch zugegebenen Zink.

Schlussfolgerung der Autoren:

Unterschiedliche Sensitivität wird darauf zurückgeführt, dass Regenwürmer über Wasserpfad und dermale Aufnahme exponiert sind, wohingegen Collembolen nur über Porenwasser exponiert sind.

Quelle: Lock K., Janssen C.R. (2003b): Comparative toxicity of a zinc salt, zinc powder and zinc oxide to *Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus* and *Folsomia candida*. Chemosphere 53, 851-836.

Organismus: *Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus*, *Folsomia candida*

Schadstoff: Zink in Form von ZnCl₂ (appliziert als wässrige Lösung), ZnO und Zinkpulver

Matrix: künstlicher Boden (OECD 207)

Versuchsdesign:

Spiken des Bodens (0 - 3200 mg Zn/kg) und Durchführung von akuten (*Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus*) und chronischen Tests (alle drei aufgeführte Organismen); chemische Analytik hinsichtlich Gesamtgehalt, Porenwasser und CaCl₂-Extrakt

Ergebnis: Die akute Toxizität von Zn in Form von ZnCl₂ war bezogen auf den Gesamtgehalt am höchsten, bezogen auf den Gehalt im Porenwasser und CaCl₂-Extrakt dagegen an niedrigsten. Hierbei ergab sich folgende Reihung: ZnCl₂ < ZnO < Pulver.

Die chronische Toxizität zeigte bei allen drei Organismen zwischen den Applikationsformen keine deutlichen Unterschiede, wenn sie auf den Gesamtgehalt bezogen wurde. Wurde sie auf die Gehalte in den Extrakten bezogen ergab sich ebenfalls folgende Reihung: ZnCl₂ < ZnO < Pulver.

Schlussfolgerung der Autoren:

Die hohe akute Toxizität von Zn in Form von ZnCl_2 bezogen auf den Gesamtgehalt wurde durch die hohe Löslichkeit und damit durch die hohe Verfügbarkeit erklärt. Bezogen auf den Gehalt im Porenwasser und CaCl_2 -Extrakt müsste die Toxizität mit den anderen Zn-Formen vergleichbar sein. Dass dies nicht der Fall ist, wurde darauf zurückgeführt, dass zusätzlich noch eine Aufnahme über den Darm stattfindet.

Die vergleichbare chronische Toxizität auf Basis des Gesamtgehaltes wurde damit erklärt, dass für chronische Toxizität die orale Aufnahme maßgeblich ist.

Quelle: Oste L., A., Dolfig J., Ma W-C., Lexmond T.M. (2001): Cadmium uptake by earthworms as related to the availability in the soil and the intestine. Environ. Toxicol. Chem. 20, 1785-1791.

Organismus: Freilandfang von *Lumbricus rubellus*

Schadstoff: Cadmium

Matrix: gespikter natürlicher Boden (Partikelgröße: $<2 \mu\text{m}$: 3 %; $>50 \mu\text{m}$: 85,7 %; 2,0 % C_{org})

Versuchsdesign:

Variation der Porenwasserkonzentration durch pH-Wert-Veränderung (Ca(OH)_2 -Zugabe) und Zugabe von MnO_2 (hohe Metallbindungskapazität)

Ergebnis: Zugabe von Ca(OH)_2 und MnO_2 erniedrigte die Porenwasserkonzentration um den Faktor 25, wohingegen die Cd-Konzentration im Wurm nur um den Faktor 1,3 in den mit Ca(OH)_2 behandelten Böden und um den Faktor 2,5 bei den mit MnO_2 behandelten Böden sank. Somit keine Übereinstimmung mit der Gleichgewichtstheorie. Equilibrieren des Bodens mit 0,01 M CaCl_2 und 0,1 M Triethanolamin (gepuffert bei pH 7,2) führt zu einer freien Cd-Ionenkonzentration im Boden, die mit der im Regenwurmgewebe korreliert ($R^2 = 0,83$)

Schlussfolgerung der Autoren:

Als Ursache für die Diskrepanz wird eine pH-Wert unabhängige Aufnahme durch den Darm für Schwermetalle angenommen. Bei organischen Schadstoffen stimmt die Gleichgewichtstheorie für Weichkörperorganismen.

Quelle: Peijnenburg W., J., G.M., Baerselman R., de Groot A.C., Jager Tj., Posthuma L., van Veen R.P.M. (1999a): Relating environmental availability to bioavailability: soil-type-dependent metal accumulation in the oligochaete *Eisenia andrei*. Ecotox. Environ. Safety 44, 294-310.

Organismus: Regenwurm *E. andrei* aus Laborzucht

Schadstoff: As, Cd, Cr., Cu, Ni, Pb, Zn:

Matrix: 20 natürliche holländische Böden (OM: 2,0 - 21,8 %; Ton: 0,8 - 33,8 %; pH (KCl) 3,8 - 7,9)

Versuchsdesign:

Adulte Würmer wurden in die Böden gesetzt und bis zu 63 Tage inkubiert. Entnahme von Würmern, Entkoten und Bestimmung der Gesamtgehalte fand nach 0,1, 2, 3, 4, 7, 14, 21, 28, 42, 63 Tagen statt. Bodenkonzentrationen wurden in Extraktion mit 0,01 M CaCl₂ (Porenwasser) bzw. HNO₃ (Gesamtgehalt) bestimmt. Berechnung von BCF-Werten (s. Janssen et al., 1997).

Ergebnis: Für Cr, Cu, Ni und Zn wurde Gleichgewichtseinstellung im Wurm beobachtet. Für As, Cd und Pb wurden Konzentrationen im Wurm bestimmt, die denen der Umgebung entsprachen, die linear anstiegen oder die sich auf einem Gleichgewichtsniveau einstellten, das über der Umgebungskonzentration entsprach.

Schlussfolgerung der Autoren:

Hauptinflussgröße im Hinblick auf die Bioverfügbarkeit von As, Cd und Pb stellt der pH-Wert des Bodens dar. Für Cr, Cu, Ni und Zn scheinen noch weitere Parameter eine Rolle zu spielen, wozu unter anderem möglicherweise interne Regulationsmechanismen zählen.

Quelle: Peijnenburg W., J., G.M., Posthuma L., Zweers G.P.C., Baerselman R., de Groot A.C., van Veen r.P.M., Jager T. (1999b): Prediction of metal bioavailability in Dutch field soils for the oligochaete *Enchytraeus crypticus* Ecotox. Environ. Safety 43, 170-186.

Organismus: *Enchytraeus crypticus* aus Laborzucht

Schadstoff: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn

Matrix: 20 natürliche holländische Böden (OM: 2,0 - 21,8 %; Ton: 0,8 - 33,8 %; pH (KCl) 3,8 - 7,9)

Versuchsdesign:

Adulte Würmer wurden in die Böden gesetzt und bis zu 35 Tage inkubiert. Entnahme von Würmern, Entkoten und Bestimmung der Gesamtgehalte fand nach 0,1, 2, 3, 4, 7, 14, 21 und 28 Tagen statt. Bodenkonzentrationen wurden in Extraktion mit 0,01 M CaCl₂ (Porenwasser) bzw. HNO₃ (Gesamtgehalt) bestimmt. Berechnung von BCF-Werten (s. Janssen et al., 1997). Untersucht wurden die Metalle Cd, Cu, Pb, Zn.

Ergebnis: Zn und Cu wiesen die größten Unterschiede zwischen interner und externer Konzentration auf.

Cd: in 11 von 20 Böden stieg die Konzentration im Wurm linear an; bei den restlichen 9 Böden stellte sich ein Gleichgewicht ein.

Pb: Über CaCl₂-Extraktion kann zwischen den Böden mit Pb-Aufnahme durch die Organismen und Böden ohne Pb-Aufnahme unterschieden werden.

Schlussfolgerung der Autoren:

Metallaufnahme aus dem Porenwasser, die durch H⁺ (pH-Wert) beeinflusst wird.

Quelle:	Scott-Fordsmand J.J., Stevens, D., McLaughlin M. (2004): Do earthworms mobilize fixed zinc from ingested soil?. Environ. Sci. Technol. 38, 3036-3039.
---------	---

Organismus: Regenwurm *E. andrei* aus Laborzucht

Schadstoff: Zink; radioaktiv

Matrix: natürlicher Boden (sandiger Lehm; Grobsand: 11,5 %; Feinsand: 54,2 %; Schluff: 12,4 %; Ton: 10,9 %; pH_{H₂O} 6,8)

Versuchsdesign:

Spiken des Bodens mit Zink; 20 d Alterung bei 50 % der maximalen Wasserhaltekapazität (Temperatur der Lagerung nicht genannt); Ermittlung der Aufnahme in Regenwurm (42 d Inkubation bei 25 °C; keine Fütterung; vermutlich 3 Würmer in 300 g Boden pro Testvariante; Ausgleich des Wasserverlustes) und Pflanze (*Latuca sativa*; 36 d Inkubation bei 25 °C; täglicher Ausgleich des

Wasserverlustes); Entkoten der Würmer für 24 h.

Ergebnis:

Verfügbarer Zn-Pool wurde berechnet: Radioaktivität in Boden / Radioaktivität in Wurm. 55 - 65 % des gesamten Zn-Pools waren für Würmer und Pflanzen verfügbar.

Schlussfolgerung der Autoren:

Da der verfügbare Zn-Anteil für Pflanzen und Würmer vergleichbar war und *Latuca sativa* keine größeren gebundenen Schwermetallmengen aus dem Boden mobilisiert, wurde von den Autoren geschlossen, dass *E. andrei* nur über dermale Aufnahme Schwermetalle aufnimmt und nicht über den Darm.

Anmerkung:

Die Versuchsabläufe sind sehr schlecht beschrieben. Es scheinen nur sehr wenige Organismen untersucht worden zu sein. Die Zn-Konzentration im Boden könnte 15 mg/kg Trockenmasse betragen haben.

Quelle:	Sousa J.P. Loureiro S., Pieper S., Frost M., Kratz W., Nogueira A.J.A., Soares A.M.V.M. (2000): Soil and plant diet exposure routes and toxicokinetics of lindane in a terrestrial isopod. Environ. Toxicol. Chem. 2557-2563.
---------	---

Organismus: Freilandfang von *Porcellionides pruinosus*

Schadstoff: Lindan

Matrix: künstlicher Boden (OECD 207) und natürlicher Boden (lehmiger Schluff)

Versuchsdesign:

Spiken des Bodens (0,1 µg/g) bzw. von Futter (Blätter, 0,2 µg/g) mit Lindan gelöst in Aceton und Ermittlung der Aufnahme. Aufnahmephase 21 d, Eliminationsphase 19 d.

Ergebnis:

25- bis 30-mal höhere body burden bei Exposition von Lindan über Boden als über Futter. Boden ist damit primäre Aufnahmephase.

Schlussfolgerung der Autoren:

Aufnahme von Lindan kann möglicherweise durch Gleichgewichts-Theorie erklärt werden. Passt gut aufgrund der unterschiedlichen C-Gehalte und damit der Sorptionsfähigkeit zwischen Futter und Boden, nicht aber zwischen den beiden verwendeten Böden.

Quelle: van Brummelen T.C., Verweij R.A., Wedzinga, S.A., van Gestel C.a.M. (1996): Polycyclic aromatic hydrocarbons in earthworms and isopods from contaminated forrest soils. Chemosphere 32, 315-341.

Organismus: Freilandfänge von den Isopoden *Porcellio scaber*, *Oniscus asellus* und *Philoscia muscorum* sowie vom Regenwurm *Lumbricus rubellus*

Schadstoff: PAK

Matrix: Waldboden

Versuchsdesign:

Freilandfänge der genannten Organismen in verschiedenen Abständen zu einer Verbrennungsanlage und Bestimmung der PAK-Profile in Böden und Tieren.

Ergebnis:

Die Konzentration in den Tieren passte zu den Konzentrationen im Humus bzw. zerkleinerten Pflanzenmaterial und entsprach damit den Fraßgewohnheiten der Tiere. Regenwurm und Isopoden bevorzugen die gleiche Nahrungsgrundlage, dennoch unterscheiden sich die Akkumulationsmuster. Jede Organismenart wies ein spezifisches PAK-Profil auf.

Im Gegensatz zu den Regenwürmern waren die Akkumulationsfaktoren für die Isopoden mit dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten negativ korreliert, was der Gleichgewichtstheorie widerspricht.

Schlussfolgerung der Autoren:

Abweichungen der Akkumulationsdaten von der Gleichgewichtstheorie bei den Isopoden können auf fehlende Gleichgewichtsbedingungen zurückzuführen sein. Hierfür werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert:

- Im Gegensatz zu Regenwürmern leben Isopoden an der Bodenoberfläche. Diese Umgebung kann sich aufgrund unterschiedlicher Klimabedingungen rasch ändern. Sorption / Desorption von PAK wird sich am Wasserfilm auf der Blattoberfläche

abspielen. Dieser Wasserfilm kann sich rasch ändern. Da die Desorption sehr langsam abläuft, kann sich möglicherweise aufgrund der raschen Änderungen kein Gleichgewicht einstellen.

- Isopoden leben nicht im engen Wasserkontakt wie die Regenwürmer. Die Aufnahme wird sich daher im Darm abspielen. Mangelndes Gleichgewicht kann sich hier durch kurze Aufenthaltszeit der Nahrung erklären. Die Zeit reicht für eine Desorption und damit für eine Gleichgewichtseinstellung nicht aus.

Die Unterschiede in der Höhe der Akkumulationsfaktoren bei den Isopoden lassen sich theoretisch durch unterschiedliche Aufenthaltszeiten der Nahrung im Darm erklären (Reihung der Aufenthaltszeit: *Oniscus asellus* < *Porcellio scaber* < *Philoscia muscorum*)

- Eine Rolle kann auch Metabolismus der PAK in den Isopoden spielen. Metabolismus ist umso geringer je größer $\log K_{ow}$ ist. Ferner sind Aufnahme- und Desorptionsrate (von Nahrung, vom Organismus) negativ mit dem K_{ow} korreliert. Die Beziehung von Gleichgewichtskonzentration und K_{ow} wird durch die verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen Schritte bestimmt.

Die Akkumulation von organischen Schadstoffen in Übereinstimmung mit der Gleichgewichtstheorie für Regenwürmer wurde auch durch eine Reihe von weiteren Autoren bestätigt (van Gestel & Ma, 1988, 1990; Connell & Markwell, 1990; Belfroid et al., 1995).

Quelle:	Vijver M.G., Vink J.P.M., Jager T., van Straalen N.M., Woterbeek H.Th. van Gestel C.A.M. (2006): Kinetics of Zn and Cd accumulation in the isopod <i>Porcellio scaber</i> exposed to contaminated soil and/or food. <i>Soil Biol. Biochem.</i> 38, 1554-1563.
---------	---

Organismus: Freilandfang von *Porcellio scaber*

Schadstoff: Cadmium, Zink

Matrix: toniger Boden

Versuchsdesign:

Spiken des Bodens bzw. von Futter und Ermittlung der Aufnahme in Abhängigkeit der Form der Schwermetallzugabe.

Ergebnis:

Sowohl für Cd als auch für Zn entspricht die Aufnahme aus Boden der aus Futter. Beide Aufnahmearten sind additiv. Aufnahme aus Boden erfolgt über Bodenporenwasser und direkte Aufnahme über Pleopoden unter dem Abdomen. Aufnahme aus Futter über Darm.

Die Fraktion, die im Körper gespeichert wird und inert hinsichtlich Elimination ist (zumindest innerhalb des Testzeitraums von 32 d), hängt vom Aufnahmeweg ab. Stärkere Ablagerung in Form von inerten Anteilen bei Aufnahme über Nahrung.

Schlussfolgerung der Autoren:

Aufnahme von Cd und Zn sowohl aus Boden als auch aus Futter. Der Beitrag beider Routen hängt von der Konzentration der Schwermetalle in beiden Kompartimenten ab.

Quelle: Vijver M.G. (2000): The impact of soil characteristics on metal bioavailability - Metal accumulation by different soil organisms. Research Report, in commission of National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), The Netherlands.

Organismus: Weichkörperorganismen (*Eisenia fetida*, *Enchytraeus crypticus*), Semi-Weichkörperorganismen (*Folsomia candida*), Hartkörper-Invertebraten (*Tenebrio molitor*)

Schadstoff: essentielle und nicht-essentielle Schwermetalle

Versuchsdesign und Ergebnis:

Vijver (2000) beschäftigte sich intensiv mit der Aufnahme von Schwermetallen in Bodenorganismen. Dabei wurde differenziert zwischen essentiellen und nicht-essentiellen Schwermetallen sowie zwischen Weichkörper-, Semi-Weichkörper- und Hartkörper-Invertebraten. Es wurden Biotests in gespiktem OECD-Boden sowie in unterschiedlichen kontaminierten Freilandböden durchgeführt, die Aufnahmekinetik untersucht und entsprechende Modelle hinsichtlich der Akkumulation erstellt. Dabei wurden folgende Prozesse berücksichtigt:

- die von physiko-chemischen Bodeneigenschaften abhängige Schadstoffdesorption: Hierdurch wird die Porenwasserkonzentration bestimmt.
- die physiologisch beeinflusste Schadstoffaufnahme: Hier ist zwischen essentiellen und nicht-essentiellen Schwermetallen zu unterscheiden, da die essentiellen Schwermetalle einer internen Regulation unterliegen, wohingegen für

die Aufnahme der nicht-essentiellen Schwermetalle eine lineare Beziehung zwischen interner und extern bioverfügbaren Konzentration besteht. Darüber hinaus ist beispielsweise für Cd eine Abhängigkeit von der Körperbeschaffenheit (Weichkörper, Semi-Weichkörper, Hartkörper) zu beobachten.

Aus den internen Schadstoffgehalten kann noch nichts über eine toxische Wirkung ausgesagt werden. Hierfür ist das toxikodynamische Verhalten zu berücksichtigen, wobei die Verteilung im Organismus und einer möglichen Detoxifizierung von Schadstoffen Rechnung zu tragen ist. Bei essentiellen Schwermetallen hat sich gezeigt, dass zum einen bereits toxische Effekte auftreten können, obwohl die Konzentrationen noch im regulierten Bereich liegen, und dass zum anderen keine Effekte auftreten, obwohl die internen Konzentrationen deutlich darüber liegen. Damit ist ersichtlich, dass das body burden concept (interne Konzentration gibt Hinweis auf Toxizität) für essentielle Schwermetalle nicht geeignet ist. Darüber hinaus wurde bei essentiellen Schwermetallen beobachtet, dass die interne Konzentration plötzlich sprunghaft ansteigen kann, wobei die Ursachen hierfür ebenfalls noch nicht geklärt sind.

Für die nicht-essentiellen Schwermetalle Cd und Pb wurden auf empirischem Weg Formeln entwickelt, um die internen Konzentrationen darzustellen. Dabei wurde zwischen folgenden Gruppen unterschieden werden:

- Aufnahmepfad nur Bodenporenwasser, Beispiel Pflanzen
- Weichkörperorganismen, Beispiel Regenwurm, Enchytraeen (*Eisenia fetida*, *Enchytraeus crypticus*)
- Semi-Weichkörperorganismen, Beispiel Collembolen (*Folsomia candida*)
- Hartkörper-Invertebraten, Beispiel Käfer (*Tenebrio molitor*)

Dabei ergaben sich für jedes Schwermetall, jeden untersuchten Organismus und jede untersuchte Pflanze unterschiedliche Formeln, um die Aufnahme darzustellen. Während die Pflanzenaufnahme vorwiegend durch die Porenwasserkonzentration dargestellt werden kann, überwiegt bei den Hartkörper-Invertebraten die Gesamtkonzentration. Weichkörper- und Semiweichkörperorganismen liegen dazwischen, wobei bei den Semiweichkörperorganismen im Vergleich zu den Weichkörperorganismen der Beitrag von der Gesamtkonzentration höher ist.

Schlussfolgerung der Autoren

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass die Akkumulation für die Klassen von den Pflanzen bis zu den Hartkörperorganismen durch von vorwiegend durch Porenwasser bis durch

Gesamtmetallpool beschreibbar ist. Die Annahme, dass die Porenwasserkonzentration für alle Bodenorganismen die Hauptaufnahmeroute ist, wurde damit widerlegt. Auch die Ernährungsweise als Einteilungskriterium wurde widerlegt und durch die Körperbeschaffenheit ersetzt.

Für essentielle Schwermetalle wie Cu und Zn wird der interne Gehalt durch die organismenspezifische Regulation bestimmt und ist von der Konzentration im umgebenden Milieu unabhängig.

Quelle: Vink K., Dewi L., Bedaux J., Topost A. Hermans M., van Straalen N.M. (1995):
The importance of the exposure route when testing the toxicity of pesticides to saprotrophic isopods. Environ. Toxicol. Chem. 14, 1225-1232.

Organismus: Laborzucht von *Porcellionides pruinosus*

Schadstoff: Pestizide: Benomyl, Carbofuran, Diazinon

Matrix: Sand

Versuchsdesign:

Spiken von Sand und Futter (gemahlene Blätter) mit letalen und subletalen Konzentrationen der Pestizide und Berechnung von LC₅₀ und NOEC-Werten (Körpergewicht); 15 - 30 Replikate (Einzeltiere)

Ergebnis:

Bei letalen Effekten zeigte Substratexposition zeigte höhere Effekte als Futterexposition.

LC₅₀ - Futter: Benomyl > 31000 mg/kg; Carbofuran 485 mg/kg, Diazinon 74,15 mg/kg

LC₅₀ - Sand: Benomyl 1221 mg/kg; Carbofuran 21,41 mg/kg, Diazinon 3,03 mg/kg

NOEC - Futter: Benomyl 1000 mg/kg; Diazinon < 8,71 mg/kg

NOEC - Sand: Benomyl, Carbofuran, Diazinon kein Effekt detektierbar

Schlussfolgerung der Autoren:

Generell ist bei ökotoxikologischen Untersuchungen die Expositionsroute zu berücksichtigen.

Bemerkung:

Aufgrund der differierenden Reihung (Futter / Sand) zwischen Letalität und Körpergewicht (LC₅₀ und NOEC) ist eine Aussage zum Expositionspfad nicht möglich.

8.2.2 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Zur besseren Übersicht wurden die ermittelten Literaturstellen, wie auch im vorhegenden Kapitel, nochmals komprimiert dargestellt **Tabelle 8**. Es erfolgte eine Sortierung nach organischen bzw. anorganischen Schadstoffen sowie nach den Organismen. In der Publikation von Vijver et al. (2000) wurden die Organismen in Weichkörper-, Semi-Weichkörper- und Hartkörperorganismen eingeteilt. Diese Klassifikation wurde auch auf die anderen Untersuchungen übertragen.

Es wird deutlich, dass die Informationen hinsichtlich der Aufnahme von Schwermetallen deutlich umfangreicher sind als bei den organischen Schadstoffen. Dies ist möglicherweise auf die leichtere Applikation zurückzuführen, da für eine Testung von Schwermetallen wasserlösliche Salze eingesetzt werden können und somit eine homogene Verteilung im Boden leicht zu erzielen ist. Bei den organischen Schadstoffen ist die Wasserlöslichkeit deutlich geringer, was größere Anforderungen an die Applikation stellt.

In **Tabelle 9** ist für organische Schadstoffe und in **Tabelle 10** für Schwermetalle nochmals eine vereinfachte, schematische Darstellung gewählt. Um Zusammenhänge leichter erkennbar zu machen, wurden farbige Hinterlegungen für verschiedene Variablen gewählt.

Tabelle 8: Expositionspfade in Abhängigkeit des Schadstoffs und des Organismus (Zusammenfassung der vorangestellten Literaturstellen)

Organismus	Informationen zum Organismus	Schadstoff	Boden	Postulierter Aufnahme-pfad	Anmerkungen	Referenz
Organische Schadstoffe						
Regenwürmer: <i>A. caliginosa</i> var. <i>tuberculata</i> ; <i>A. longa</i>	Weichkörper	Lineare Alkylbenzol-sulfonate (LAS)	Sandiger, natürlicher Boden	Bodenporen-wasser	Schlussfolgerung aufgrund von Vergleich der Ergebnisse mit Collembolen und Milben	Holmstrup et al., 2001
Regenwurm <i>Lumbricus rubellus</i>	Weichkörper	Natürliche PAK-Kontamination	Waldboden	Aufnahme entspricht Gleichgewichts-theorie; damit primär Aufnahme über Hautkontakt	Die Akkumulation von organischen Schadstoffen in Übereinstimmung mit der Gleichgewichtstheorie für Regenwürmer wurde auch durch eine Reihe von weiteren Autoren bestätigt (van Gestel & Ma, 1988, 1990; Connell & Markwell, 1990; Belfroid et al., 1995).	van Brummelen et al., 1996
Enchytraeen <i>Enchytraeus albidus</i>	Weichkörper	Lineare Alkylbenzol-sulfonate (LAS)	Sandiger, natürlicher Boden	Bodenporen-wasser	keine	Holmstrup et al., 2001
Isopoden <i>Porcellionides pruinosus</i>	Hartkörper	Lindan	Künstlicher Boden (OECD 207) und lehmiger Schluff	Stärkere Aufnahme bei Exposition über Boden als über Futter; daher Hauptexposi-tionspfad vermutlich Bodenporen-wasser	Aufnahme kann möglicherweise über Gleichgewichtstheorie (Bodenporenwasser) erklärt werden. Gleichgewichtstheorie passt bei den Versuchen mit unterschiedlichen C-Gehalten, aber nicht bei dem Vergleich unterschiedlicher Böden	Sousa et al., 2000

Organismus	Informationen zum Organismus	Schadstoff	Boden	Postulierter Aufnahme-pfad	Anmerkungen	Referenz
Isopoden <i>Porcellio scaber</i> , <i>Oniscus asellus</i> , <i>Philoscia muscorum</i>	Hartkörper	Natürliche PAK-Kontamination	Waldboden	Akkumulation widerspricht Gleichgewichtstheorie; primärer Aufnahme-pfad ist Darm	keine	van Brummelen et al., 1996
Isopode <i>Porcellionides pruinosus</i>	Hartkörper	Pestizide: Benomyl, Carbofuran, Diazinon	Sand	Akute Toxizität: Sandexposition stärker als über Futter; bei chronischer Toxizität stärkere Exposition über Futter	Die Expositionsroute hat einen Einfluss auf die Ökotoxizität.	Vink et al., 1995
Anorganische Schadstoffe - Schwermetalle						
Schnecke <i>Helix aspersa</i>	Weichkörper	Cadmium	Künstlicher Boden (OECD 207 bzw. ISO 11268-1)	Direkter Hautkontakt + Partikelaufnahme	keine	Coeurdassier et al., 2002
Regenwürmer <i>Lumbricus rubellus</i>	Weichkörper	Cadmium	Sandiger Boden	Direkter Hautkontakt + Darm	Schlussfolgerung aufgrund der Zugabe einer künstlichen Änderung des pH-Wertes und der Schwermetallverfügbarkeit im Bodenporenwasser	Oste et al., 2001
Regenwürmer: <i>Eisenia andrei</i>	Weichkörper	Zink	Sandiger Lehm	Direkter Hautkontakt	Schlussfolgerung aufgrund einer vergleichbaren Aufnahme-rate der Pflanze <i>Latuca sativa</i> ; Alterungsperiode von 20 d war einbezogen worden	Scott-Fordmand et al., 2004

Organismus	Informationen zum Organismus	Schadstoff	Boden	Postulierter Aufnahme-pfad	Anmerkungen	Referenz
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	Weichkörper	Zink	Natürliche Böden (keine nähere Charakterisierung)	Direkter Hautkontakt + Darm	Keine Unterschiede zwischen Regenwürmern und Collembolen bei frisch zugegebenen Zn, woraus geschlossen wird, dass bei gealterten Zn, wo Unterschiede auftraten, nicht nur das Bodenporenwasser für die Empfindlichkeit bei Reproduktion von <i>E. fetida</i> verantwortlich ist.	Lock & Jansen, 2003a
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	Weichkörper	Essentielle (Cu, Zn) und nicht-essentielle Schwermetalle (Cd, Pb)	Freilandböden und künstlicher Boden (OECD 207)	<u>Nicht-essentielle Schwermetalle:</u> Akkumulation Pflanzen → Hartkörperorganismen: Porenwasser → Gesamtmetallpool beschreibbar; <u>Essentielle Schwermetalle:</u> interner Gehalt wird durch organismenspezifische Regulation bestimmt	<u>Nicht-essentielle Schwermetalle:</u> Ernährungsweise als Einteilungskriterium wurde widerlegt und durch die Körperbeschaffenheit ersetzt.	Vijver et al., 2000

Organismus	Informationen zum Organismus	Schadstoff	Boden	Postulierter Aufnahme-pfad	Anmerkungen	Referenz
Regenwürmer: <i>Eisenia andrei</i>	Weichkörper	Schwermetalle: Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni; As	Freilandböden mit natürlicher Kontamination	Porenwasser bzw. zusätzlich indirekt über eine Aufnahmeroute, die der Aufnahme über das Porenwasser vergleichbar ist.	Keine Differenzierung zwischen essentiellen und nicht essentiellen Metallen. Indirekte Aufnahme: z.B. Aufnahme der labilen Phase, die mit Boden- porenwasser im Gleichgewicht steht.	Janssen et al., 1997
Regenwürmer: <i>Eisenia andrei</i>	Weichkörper	Schwermetalle: Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni; As	Freilandböden mit natürlicher Kontamination	As, Cd und Pb: Boden-pH ist Haupteinfluss- größe Cr, Cu, Ni, Zn: zusätzlich weitere Parameter (interne Regulations- mechanismen)	keine	Peijnenburg et al., 1999a
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	Weichkörper	Zinksalz, Zinkpulver, Zinkoxid	Künstlicher Boden (OECD 207)	Akute Toxizität: Bodenporenwas- ser; Chronische Toxizität: orale Aufnahme	Nur Vergleich von Zugabeformen; Unterschiede in den Organismen spielte keine Rolle <i>F. candida</i> (Semi-Weichkörper) lag in der Sensitivität bei chronischen	Lock & Jansen, 2003b
Enchytraeen <i>Enchytraeus albidus</i>	Weichkörper	Zinksalz, Zinkpulver, Zinkoxid	Künstlicher Boden (OECD 207)	Akute Toxizität: Bodenporen- wasser; Chronische Toxizität: orale Aufnahme	Toxizität zwischen den anderen beiden Organismen (Weichkörper)	Lock & Jansen, 2003b

Organismus	Informationen zum Organismus	Schadstoff	Boden	Postulierter Aufnahme-pfad	Anmerkungen	Referenz
Enchytraeen <i>Enchytraeus crypticus</i>	Weichkörper	Essentielle (Cu, Zn) und nicht-essentielle Schwermetalle (Cd, Pb)	Freilandböden und künstlicher Boden (OECD 207)	<u>Nicht-essentielle Schwermetalle:</u> Akkumulation Pflanzen → Hartkörperorganismen: Porenwasser → Gesamtmetallpool beschreibbar; <u>Essentielle Schwermetalle:</u> interner Gehalt wird durch organismenspezifische Regulation bestimmt	<u>Nicht-essentielle Schwermetalle:</u> Ernährungsweise als Einteilungskriterium wurde widerlegt und durch die Körperbeschaffenheit ersetzt.	Vijver et al., 2000
Enchytraeen <i>Enchytraeus crypticus</i>	Weichkörper	Schwermetalle: Zn, Cu, Pb, Cd,	Freilandböden mit natürlicher Kontamination	Cd, Cu, Pb, Zn: Porenwasser	keine	Peijnenburg et al., 1999b
Collembolen: <i>Folsomia candida</i>	Semi-Weichkörper	Zinksalz, Zinkpulver, Zinkoxid	Künstlicher Boden (OECD 207)	Chronische Toxizität: orale Aufnahme	Nur Vergleich von Zugabeformen; Unterschiede in den Organismen spielte keine Rolle <i>F. candida</i> (Semi-Weichkörper) lag in der Sensitivität bei chronischen Toxizität zwischen den anderen beiden Organismen (Weichkörper)	Lock & Jansen, 2003b

Organismus	Informationen zum Organismus	Schadstoff	Boden	Postulierter Aufnahme-pfad	Anmerkungen	Referenz
Collembolen: <i>Folsomia candida</i>	Semi-Weichkörper	Zink	Natürliche Boden (keine nähere Charakterisierung)	Bodenporenwasser	Keine Unterschiede bei frisch zugegebenen Zn, woraus geschlossen wird, dass bei gealterten Zn nicht nur das Bodenporenwasser für die Empfindlichkeit bei Reproduktion von <i>E. fetida</i> verantwortlich ist.	Lock & Jansen, 2003a
Collembolen: <i>Folsomia candida</i>	Semi-Weichkörper	Cadmium	Künstlicher Boden (OECD 207)	Keine Aussage möglich	Vorhersage von Metalltoxizität aus der Porenwasserkonzentration ist nicht möglich. Bodeneigenschaften, die die für den Organismus ungünstig sind (z.B. pH-Wert), müssen ebenfalls berücksichtigt werden.	Crommentuijn et al., 1997
Collembolen: <i>Folsomia candida</i>	Semi-Weichkörper	Essentielle (Cu, Zn) und nicht-essentielle Schwermetalle (Cd, Pb)	Freilandböden und künstlicher Boden (OECD 207)	<u>Nicht-essentielle Schwermetalle:</u> Akkumulation Pflanzen → Hartkörperorganismen: Porenwasser → Gesamtmetallpool beschreibbar; <u>Essentielle Schwermetalle:</u> interner Gehalt wird durch organismenspezifische Regulation bestimmt	<u>Nicht-essentielle Schwermetalle:</u> Ernährungsweise als Einteilungskriterium wurde widerlegt und durch die Körperbeschaffenheit ersetzt.	Vijver et al., 2000

Organismus	Informationen zum Organismus	Schadstoff	Boden	Postulierter Aufnahme­pfad	Anmerkungen	Referenz
Isopoden <i>Porcellio scaber</i>	Hartkörper	Cadmium, Zink	Toniger Boden	Direkter Hautkontakt + Darm	Beitrag beider Routen hängt von Konzentration der Schwermetalle in beiden Kompartimenten (Futter, Boden); stärkere Ablagerung in Form von inerten Anteilen bei Aufnahme über Nahrung.	Vijver et al., 2006
<i>Tenebrio molitor</i>	Hartkörper	Essentielle (Cu, Zn) und nicht-essentielle Schwermetalle (Cd, Pb)	Freilandböden und künstlicher Boden (OECD 207)	<u>Nicht-essentielle Schwermetalle:</u> Akkumulation Pflanzen → Hartkörperorganismen: Porenwasser → Gesamtmetallpool beschreibbar; <u>Essentielle Schwermetalle:</u> interner Gehalt wird durch organismenspezifische Regulation bestimmt	<u>Nicht-essentielle Schwermetalle:</u> Ernährungsweise als Einteilungskriterium wurde widerlegt und durch die Körperbeschaffenheit ersetzt.	Vijver et al., 2000

Tabelle 9: Organische Schadstoffe – Schematische Darstellung der Beziehung von Organismus und postuliertem Expositionspfad

Organismus	Weichkörper	Semi-Weichkörper	Hartkörper	Porenwasser	Darm	Referenz
Regenwürmer: <i>A. caliginosa</i> var. <i>tuberculata</i> ; <i>A. longa</i>)	X			X Akute, chronische Toxizität		Holmstrup et al., 2001
Regenwurm <i>Lumbricus rubellus</i>	X			X Akkumulation		van Brummelen et al., 1996
Enchytraeen <i>Enchytraeus albidus</i>	X			X Akute, chronische Toxizität		Holmstrup et al., 2001
Isopoden <i>Porcellionides pruinosus</i>			X	X ? (nicht alle Ergebnisse passen zu Aussage) Akkumulation		Sousa et al., 2000
Isopoden <i>Porcellio scaber</i> , <i>Oniscus asellus</i> , <i>Philoscia muscorum</i>			X		X Akkumulation	van Brummelen et al., 1996
Isopode <i>Porcellionides pruinosus</i>			X	X Akute Toxizität	X chronische Toxizität	Vink et al., 1995

Tabelle 10: Schwermetalle – Schematische Darstellung der Beziehung von Organismus und postuliertem Expositionspfad

	Organismus			Essentielle Schwermetalle	Nicht-Essentielle Schwermetalle	Porenwasser	Darm	Referenz
	Weichkörper	Semi-Weichkörper	Hartkörper					
Schnecke <i>Helix aspersa</i>	X				X	X Akkumulat.	X Akkumulat.	Coeurdassier et al., 2002
Regenwürmer <i>Lumbricus rubellus</i>	X				X	X Akkumulat.	X Akkumulat.	Oste et al., 2001
Regenwürmer: <i>Eisenia andrei</i>	X			X		X Akkumulat.		Scott-Fordmand et al., 2004
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	X			X		X chron. Tox.	X chron. Tox.	Lock & Jansen, 2003a
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	X				X	X Akkumulat.	(X) Akkumulat.	Vijver et al., 2000
Regenwürmer: <i>Eisenia andrei</i>	X			X	X	X Akkumulati on		Janssen et al., 1997, Peijnenburg et al., 1999a
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	X			X		X akute Tox	X chron. Tox.	Lock & Jansen, 2003b
Enchytraeen <i>Enchytraeus albidus</i>	X			X		X akute Tox	X chron. Tox.	Lock & Jansen, 2003b
Enchytraeen <i>Enchytraeus crypticus</i>	X			X	X	X Akkumulat.		Peijnenburg et al., 1999b
Enchytraeen <i>Enchytraeus crypticus</i>	X				X	X Akkumulat.		Vijver et al., 2000
Collembolen: <i>Folsomia candida</i>		X		X			X chron. Tox.	Lock & Jansen, 2003b

	Organismus			Essentielle Schwermetalle	Nicht- Essentielle Schwermetalle	Poren- wasser	Darm	Referenz
	Weichkörper	Semi-Weichkörper	Hartkörper					
Schnecke <i>Helix aspersa</i>	X				X	X Akkumulat.	X Akkumulat.	Coeurdassier et al., 2002
Regenwürmer <i>Lumbricus rubellus</i>	X				X	X Akkumulat.	X Akkumulat.	Oste et al., 2001
Regenwürmer: <i>Eisenia andrei</i>	X			X		X Akkumulat.		Scott-Fordmand et al., 2004
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	X			X		X chron. Tox.	X chron. Tox.	Lock & Jansen, 2003a
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	X				X	X Akkumulat.	(X) Akkumulat.	Vijver et al., 2000
Regenwürmer: <i>Eisenia andrei</i>	X			X	X	X Akkumulati on		Janssen et al., 1997, Peijnenburg et al., 1999a
Regenwürmer: <i>Eisenia fetida</i>	X			X		X akute Tox	X chron. Tox.	Lock & Jansen, 2003b
Collembolen: <i>Folsomia candida</i>		X		X		X chron. Tox.		Lock & Jansen, 2003a
Collembolen: <i>Folsomia candida</i>		X			X	?	?	Crommentuijn et al., 1997
Collembolen: <i>Folsomia candida</i>		X			X	X Akkumulat.	X Akkumulat.	Vijver et al., 2000
Isopoden <i>Porcellio scaber</i>			X	X	X	X Akkumulat.	X Akkumulat.	Vijver et al., 2006
<i>Tenebrio molitor</i>			X		X		X Akkumulat.	Vijver et al., 2000

Organische Schadstoffe

Untersuchungen hinsichtlich des Aufnahmepfades von organischen Schadstoffen konnten nur für Weichkörper- und Hartkörperorganismen ermittelt werden. Aussagen zu Semi-Weichkörperorganismen (z.B. Collembolen) fanden sich nicht. Die Untersuchungen deckten die PAK, diverse Pflanzenschutzmittel sowie LAS ab.

Folgende Aussagen können getroffen werden:

- Es besteht Einigkeit, dass Weichkörperorganismen wie Regenwürmer und Enchytraeen primär über Bodenporenwasser exponiert werden (Aussage auf Basis von LAS und PAK).
- Bei den Hartkörperorganismen scheinen verschiedene Expositionspfade (Bodenporenwasser, Desorption der Schadstoffe von festen Bodenbestandteilen im Darm) eine Rolle zu spielen. Genauere Aussagen, beispielsweise hinsichtlich Ausmaß der einzelnen Pfade an der Gesamtexposition, Schadstoff- und Organismenabhängigkeit lassen sich aufgrund der eingeschränkten Anzahl an Publikationen nicht treffen.
- Nach Aussagen der EFSA ist anzunehmen, dass für Collembolen auch die Hauptexposition über den Wasserpfad erfolgt (EFSA, 2009).

Schwermetalle

Bei den Schwermetallen müssen sowohl die Organismen (Weichkörper- Semi-Weichkörper und Hartkörperorganismen) als auch die Essentialität bzw. Nicht-Essentialität der Schwermetalle betrachtet werden. Ferner ist den unterschiedlichen Endpunkten Rechnung zu tragen. Die folgenden Aussagen wurden auf Basis von **Tabelle 10** getroffen.

- Ein offensichtlicher Unterschied zwischen essentiellen und nicht-essentiellen Schwermetallen scheint nicht zu bestehen.
- Eine deutliche Differenzierung zwischen Weichkörper-, Semi-Weichkörper und Hartkörperorganismen und den Expositionspfaden scheint nicht zu bestehen. Nach den Untersuchungen und Modellen von Vijver (2000) ist jedoch der Anteil der einzelnen Expositionspfade unterschiedlich. Damit nimmt die Bedeutung der Exposition über den Darm von Semi-Weichkörper- zu Hartkörperorganismen zu.
- Die Erfassung der Akkumulation sagt nichts über potentielle Wirkungen aus, da eine Ablagerung der Schwermetalle in inerte Form im Organismus (Vijver, 2006) stattfinden kann.

8.3 Vergleich Extraktionsmittel und Expositionspfad

In den Kapiteln 8.1 und 8.2 wurde die Eignung der Extraktionsmittel sowie der Expositionspfad in Abhängigkeit der Schadstoffe betrachtet. Beide Aussagen, die unabhängig voneinander bearbeitet wurden, sollen nur einander gegenübergestellt werden. Bei den Extraktionsmitteln werden nur diejenigen aufgeführt, die eine ökologische Relevanz aufweisen. Bei den Effekten werden nur subletale Parameter aufgeführt, da für die starke Schädigung "Mortalität" der Expositionspfad Bodenporenwasser überwiegen könnte. Zur leichteren Orientierung wurde wieder mit farbigen Hinterlegungen gearbeitet. Bei den Extraktionsmitteln wurde zwischen Mitteln, die das Bodenporenwasser darstellen sollen (blau markiert) und Mitteln die eine stärkere Extraktion als das Bodenporenwasser, aber immer noch einen biologischen Bezug aufweisen (3-Phasen-Extraktion; braun markiert) unterschieden. Die gleiche Farbgebung wurde bei den Extraktionspfaden angewandt. Exposition über Bodenporenwasser ist blau, über Darm und Bodenporenwasser ist braun gekennzeichnet. Die Eignung des Extraktionsmittels ist bei "Eignung gegeben" grün und bei "Eignung nicht gegeben" rot markiert. Die Farbgebung bei idealer Übereinstimmung ist somit

- Erste und dritte Spalte gleiche Farbe (braun oder blau)

sowie

- Mittlere Spalte grün

Überzeugende Übereinstimmungen treten nicht auf. Es entsteht eher der Eindruck, dass Übereinstimmungen eher zufällig entstehen. Ein ähnlich diverses Bild ergibt sich im Rahmen der Bearbeitung eines neuen working items für die ISO-Normung. Dabei geht es um die Normung von Extraktionsverfahren zur Erfassung des bioverfügbaren Anteils von Schwermetallbelastungen in Böden für Bodenorganismen. Danach wird CaCl_2 -Extrakt als geeignet für Pflanzen, Collembolen, Schnecken, Enchytraeen und Regenwürmer angesehen sowie Ammoniumnitratextrakte und saure Extraktion für Pflanzen. Andere Literaturstellen belegen wiederum die mangelhafte Eignung von CaCl_2 - und Ammoniumnitratextrakten für Pflanzen, Regenwürmer und Enchytraeen.

Als Erklärung für diese scheinbaren Widersprüche wird angeführt:

- Die Metallbioverfügbarkeit kann in unmittelbarer Nähe der Organismen drastisch verändert sein, was zu einer veränderten Bioverfügbarkeit im Vergleich zu den Ergebnissen von Extraktionsverfahren führt.

- Die Metallbioverfügbarkeit kann für Organismen deutlich zwischen Arten, Sub-Arten bzw. Sorten variieren, was niemals durch einen Bodenextrakt wiedergegeben werden kann.

Auch die EFSA beschäftigt sich in einem Dokument mit der Eignung von Gesamt- und Porenwasserkonzentration für die Beurteilung von ökotoxikologischen Effekten in Böden. Dabei stehen Pflanzenschutzmittel im Fokus. Die Gruppe ist der Auffassung, dass das Porenwasser den treibenden Faktor für Aufnahme und Ökotoxizität für die Spezies in der Testrichtlinien (Regenwürmer, Collembolen, Pflanzen, Mikroorganismen) darstellt. Schwerpunkt der Diskussion ist dabei, ob für die Risikoabschätzung Gesamtgehalte oder Porenwasserkonzentrationen herangezogen werden sollen. Für die Abschätzung der Porenwasserkonzentration wird neben der Anwendung von Modellen und von physikalischen Verfahren zur Gewinnung des Porenwassers, eine Reihe von Extraktionsmethoden aufgeführt, die nicht alle einen Bezug zu biologischen Prozessen aufweisen. Aussagen zur Eignung werden nicht getroffen.

Tabelle 11: Zusammenschau von Bodenorganismus, Schadstoff, Extraktionsmittel und Expositionspfad

Organismus ¹	Schadstoff	Extraktionsmittel	Eignung	Expositionspfad
Organische Stoffe				
Regenwurm <i>Eisenia fetida</i>	DDT, DDE, DDD	SPE	Ja	Bodenporen- wasser
Regenwurm <i>Eisenia fetida</i>	Pyren, Chrysen	SPE	Nein	Bodenporen- wasser
Regenwurm <i>Eisenia fetida</i>	PAK (Altlast)	SPMD	Nein	Bodenporen- wasser
Regenwurm <i>Eisenia fetida</i>	Hydrophobe, organische Schadstoffe	SPME, Tenax; HP-β-CD	Ja (aber: Schadstoff- profil evtl. verändert)	Bodenporen- wasser

Regenwürmer <i>E. fetida</i> , <i>L. rubellus</i>	PAK	Bodenporen- wasser	Nein	Bodenporen- wasser
Collembolen <i>Folsomia candida</i> - Reproduktion	Hydrophobe, organische Schadstoffe	SPME	Ja	Bodenporen- wasser
Schwermetalle				
Regenwürmer <i>A. caliginosa</i> , <i>L. rubellus</i>	Schwermetalle (Altlast: Cd, Pb, Cu, Zn)	5 mM DTPA + 10 mM CaCl ₂	Ja	Bodenporen- wasser
Invertebraten	Schwermetalle	Bodenporen- wasser	Nein	Bodenporen- wasser
Invertebraten	Zinkchlorid, Schwermetalle (Altlast)	0,01 M CaCl ₂	Nein	Bodenporen- wasser
Isopoden	Zinkchlorid	DGT-Extraktion	Nein	Bodenporen- wasser + Darm
Isopoden	Zinkchlorid, Schwermetalle (Altlast)	0,01 M CaCl ₂	Nein	Bodenporen- wasser + Darm

¹ wenn nicht anders vermerkt, handelt es sich bei dem Untersuchungsparameter um Akkumulation

Ein Problem bei der Auswertung von Literaturdaten und dem Erkennen von Übereinstimmungen stellen die vielen Varianten dar, die bei den Versuchsdesigns gewählt werden können. Unterschiede in Böden, Inkubationsbedingungen und Organismen einerseits sowie Extraktionsmitteln und -bedingungen (z.B. Zeitdauer, Konzentration, Verhältnis zu Böden, Schütteln, Zentrifugation) andererseits können Aussagen erschweren. Um hinsichtlich der Eignung von Extraktionsmitteln zur Erfassung der Bioverfügbarkeit zielgerichtete Antworten zu finden, erscheint eine systematische Untersuchung sinnvoll.

IX. Transferpfad Boden-Mensch

9.1 Resorptionsverfügbarkeit

9.1.1 Gastrointestinaltrakt

Der Gastrointestinaltrakt bzw. Verdauungstrakt kann schematisch als ein den Organismus durchziehender Kanal angesehen werden (siehe **Abbildung 3**). Im Kopfteil des Magen-Darm-Trakts befindet sich die Mundhöhle, die durch die Speiseröhre mit dem Magen verbunden ist. Im Anschluss folgt der Dünndarm, der in den Zwölffingerdarm (Duodenum), den Leerdarm (Jejunum) und den Krummdarm (Ileum) aufgeteilt wird. An den Dünndarm angeschlossen ist der Dickdarm, mit Blinddarm und Wurmfortsatz, aufsteigendem, querverlaufenden und absteigendem Grimmdarm (Kolon) und Mastdarm. Danach folgen der Enddarm und anschließend der Anus.

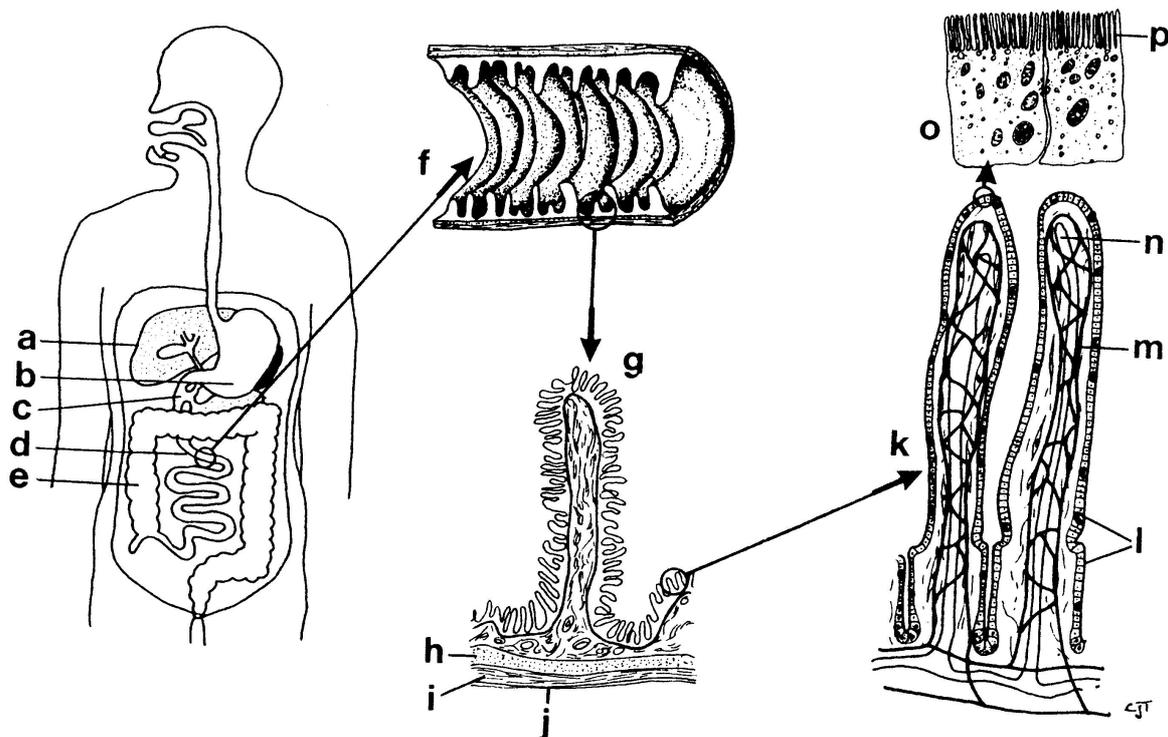


Abbildung 3: Der schematische Aufbau des menschlichen Gastrointestinaltrakts. a: Leber; b: Magen; c: Duodenum; d: Ileum; e: Kolon; f: Querschnitt des Ileum zeigt die ringförmigen Querfalten mit steigender Oberfläche; g: Detail der Falten zeigt die Zotten mit kreisförmigen und längslaufenden Muskeln, resp. h und i, gebunden durch die serosale Membran; j und k: Detail der Zotten zeigt Netzwerk von Kapillargefäßen, m, Lymphgefäßen, n, und Epithelzellen, l; o: Detail der Epithelzellen zeigt Bürstenrand oder Mikrozotten, p. (Quelle: Timbrell, 1989)

Die Aufgaben des Verdauungstrakts bestehen in der Aufnahme, der Zerkleinerung, der Fortbewegung und der Verdauung der Nahrung. Für die Verdauung verantwortlich sind die Magensäure, die Verdauungsenzyme und die bakterielle Darmflora. Die dabei entstehenden Produkte werden entweder von der Darmschleimhaut aufgenommen oder aber als Exkrete mit den Faeces wieder ausgeschieden.

Der Magen ist prinzipiell kein Absorptionsorgan, dennoch verhält sich die Magenschleimhaut wie andere Lipidbarrieren und ist für lipophile Substanzen in beiden Richtungen durchlässig. So können aus dem Magen vorwiegend im Magensaft vorliegenden nichtionisierte schwache Säuren und sehr schwache Basen in größeren Umfang aufgenommen werden. Voraussetzung ist eine gute Lipophilie der Substanz.

Der Dünndarm ist als Hauptabsorptionsorgan des Menschen anzusehen. Dies wird bedingt durch die Größe der Absorptionsfläche, die im Dünndarm mit 100 bis 200 m² im Gegensatz zur Magenschleimhaut (0,1 bis 0,2 m²) sehr groß ist. So werden Substanzen aus dem Dünndarm wesentlich besser und schneller aufgenommen als aus dem Magen, z.B. wird Acetylsalicylsäure in gleichen Zeitintervallen aus dem Magen zu 10 % und aus dem Dünndarm zu 90 % absorbiert (Pfeifer et al., 1995).

Die große Oberfläche ist durch den Aufbau der Dünndarmschleimhaut bedingt. Die Schleimhaut bildet dabei erstens ringförmige Querfalten, die an Zahl und Größe analwärts abnehmen, und zweitens erheben sich auf diesen und in ihren Zwischenräumen etwa 1 mm hohe Zotten, die ebenfalls analwärts weniger werden. Die Gesamtzahl der Zotten wird auf etwa 4 bis 5 Millionen geschätzt. Das einschichtige Zottenepithel, als metabolisch äußerst aktives Zellgewebe, stellt die hauptsächlich resorbierende Zellschicht der Dünndarmschleimhaut dar.

Vereinfacht kann die Schleimhaut im gastrointestinalen Trakt mit einer Lipidmembran verglichen werden, die lipophile Substanzen leicht passieren lässt (Fuhrmann, 2006).

Für die orale (auch perorale genannt) Schadstoffaufnahme sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen speziell ihre Hydro- bzw. Lipophilie sehr wichtig, da bei einer Wasserlöslichkeit von < 3 mg/ml die Absorption im Dünndarm über die wässrige Grenzphase zur Epithelzellmembran nur langsam und eingeschränkt abläuft. Hingegen können Substanzen mit einer Wasserlöslichkeit von > 3 mg/ml im Dünndarm praktisch vollständig aufgenommen werden. Säuren mit einem pK_a-Wert > 3,0 und Basen mit einem pK_a-Wert < 7,8 zeigen bei

entsprechender Lipidlöslichkeit der nichtionisierten Form hohe Absorptionsraten. Der Prozess wird von Pfeifer et al. (1995) als Lipiddiffusion bezeichnet.

Neben physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen sowie der Größe der Absorptionsfläche ist die Dauer der Passage durch den jeweiligen Abschnitt im Magen-Darm-Trakt wesentlich für die Aufnahme. Die Verweildauer im Magen unterliegt größeren Schwankungen und kann von 5 min bis zu 8 h bei fettreicher und schlecht gekauter Nahrung betragen. Die Dünndarmpassage ist hingegen relativ langsam und beträgt ca. 6-10 h (Pfeifer et al., 1995).

Die Porendiffusion ermöglicht die Aufnahme von kleinen hydrophilen Molekülen durch die Darmwand entlang von Kanälen oder Poren. Die Permeation ist bei kleinen Molekülen höher und ist abhängig vom Konzentrationsgradienten.

Desweiteren spielen die Durchblutung, die Nahrungsaufnahme und die unterschiedliche pH-Werte in den verschiedenen Abschnitten eine Rolle. Der zuletzt genannte Aspekt ist besonders für die Lösungs- und Ausfällungsprozesse speziell für anorganische Schadstoffe im gastrointestinalen Trakt von Bedeutung. Der Mageninhalt ist stark sauer (pH-Wert zwischen 1,5 bis 3) und der pH-Wert im Dünndarm reicht vom Zwölffingerdarm ausgehend bis in die tieferen Dünndarmabschnitte von schwach sauer bis schwach alkalisch. Somit laufen im Magen eher Lösungsvorgänge ab, wohingegen im Darmtrakt auch vermehrt Fällungsprozesse ablaufen können.

Im Dickdarm herrschen ähnliche Resorptionsverhältnisse wie im Dünndarm, wobei die Resorptionsleistung aufgrund der geringeren Resorptionsfläche deutlich geringer ist.

Nach der Aufnahme über das Zottenepithel in die Lymphbahnen gelangen die Substanzen in den Blutkreislauf und von dort über die Pfortader direkt in die Leber.

9.1.2 Literaturrecherche

Die für den oralen Aufnahmepfad relevante Literatur wird in diesem Kapitel zusammengetragen. Zur Bearbeitung wurde in verschiedenen online-Datenbanken und Bibliotheken nach folgenden Schlagwörtern recherchiert:

- Bioverfügbarkeit (bioavailability)

- Resorptionsverfügbarkeit (bioaccessibility)
- Verdauungstrakt (gastrointestinal tract)
- Minischwein (minipig)

Die Aufarbeitung der einzelnen Literaturstellen erfolgte wie in den vorherigen Kapiteln unter folgenden Gesichtspunkten:

- Organismus: welcher Bodenorganismus wurde hinsichtlich Bioverfügbarkeit betrachtet
- Matrix: in welcher Matrix (natürlicher Boden, künstlicher Boden, gespikt, Altlast) wurden die Untersuchungen durchgeführt
- Schadstoff: welche Schadstoffe wurden hinsichtlich ihrer Bioverfügbarkeit untersucht
- Versuchsdesign: Kurzcharakterisierung des gewählten Versuchsdesigns
- Extraktionsverfahren : Kurzcharakterisierung der gewählten Extraktionsverfahren
- Ergebnis: Darstellung der Ergebnisse
- Schlussfolgerung: welche Schlüsse werden durch die Autoren gezogen

In einigen Quellen wurden nicht alle genannten Gesichtspunkte aufgeführt, sodass diese wegfallen.

Quelle:	BAGS (2000): Standards zur Expositionsabschätzung - Bericht des Ausschusses für Umwelthygiene. (Hrsg.) Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, Hamburg (BAGS).
---------	---

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Boden und Hausstaub

Schadstoff: Allgemein gehalten (Beispiele für As, Cd)

Versuchsdesign:

Die Arbeit ist eine reine Literaturrecherche.

Ergebnis:

- Ingestion abhängig von den folgenden Parametern: Boden- bzw. Hausstaubaufnahmemenge (altersabhängig), Expositionsdauer (im Freien oder Innenräumen), Bodenverfügbarkeit bzw. –versiegelungsgrad sowie Resorptionsverfügbarkeit und –rate
- Zur Abschätzung, ob eine Bodenaufnahme zur akuten Toxizität führen kann, wird ein Wert von 10 g angenommen
- Aufgrund der Unsicherheit in der Datenbasis wird empfohlen, von einer gleichgroßen oralen Aufnahmemenge von Hausstaub und Boden auszugehen
- Im Einzelfall sind die Bodenverfügbarkeit sowie die Resorptionsverfügbarkeit und –rate (mittels physiologische Magen-Darm-Modelle) zu überprüfen

Vorläufige Empfehlung zur Abschätzung der oralen Aufnahme von Boden

Wahrscheinlicher Fall							
Altersgruppe (Jahr)	< 1	1-3	4-6	7-9	10-14	15-19	20-75
Bodenaufnahme (mg/d)	20-100	20-100	20-100	5-25	5-25	2-10	2-10
Ungünstiger Fall							
Altersgruppe (Jahr)	< 1	1-3	4-6	7-9	10-14	15-19	20-75
Bodenaufnahme (mg/d)	100-500	100-500	100-500	25-125	25-125	10-50	10-50

Für eine Abschätzung sollte der untere Wert genutzt werden; der obere Wert ist für eine abgestufte Risikoabschätzung mit weiteren Einflussgrößen (z.B. Resorptionsverfügbarkeit) gedacht

Schlussfolgerungen der Autoren:

Für eine pfadübergreifende integrierende Expositionsabschätzung ist es notwendig, die Validität der jeweiligen pfadbezogenen Expositionsabschätzung einander gegenüberzustellen. Hohe Zuverlässigkeit der Daten für Körpergewicht, Atemrate, Trinkwasserverbrauch; hingegen große Unsicherheiten in der Abschätzung der oralen und dermalen Bodenaufnahme. Zwei Ansätze in Deutschland zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit: der eher chemische Ansatz der AG Rotard (1992) und der eher physiologisch orientierte Ansatz der AG Hack & Selenka (1993). Für eine präzisere Beurteilung können diese Verfahren im Einzelfall (z.B. Altlast) als erweitertes Probenaufschlussverfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit matrixgebundener Schadstoffe eingesetzt werden.

Quelle: Barkowski, D. and Ingwersen, J. and Machtholf, M. and Raecke, F. (2003): Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in der Einzelfallprüfung zur Gefahrenbeurteilung - Praxistest zur Vollzugshilfe und Kostenreduzierung am Beispiel Osnabrück-Wüste. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Real kontaminierter Boden: Altablagerung Wüste in Osnabrück; Gegenüberstellung mit zwei real kontaminierten Böden; untersuchte Korngrößenfraktion ≤ 2 mm

Schadstoff: Pb, BaP

Versuchsdesign & Extraktionsverfahren:

E DIN 19738:2000-05 (In-vitro-Testverfahren); siehe Hack et al., 2002

Analytik:

Vermahlung auf eine Korngröße $< 0,1$ mm für Bestimmung der Gesamtgehalte wie auch der resorptionsverfügbaren Gehalte von Schwermetallen

Ergebnis:

Gegenüberstellung der Datengrundlagen und Randbedingungen zur Pb-Bewertung

	Duisburg	Mittleres Rheingebiet	Altablagerung Wüste in Osnabrück
Bodenbelastung	26,5 – 649 mg/kg Median: 143 mg/kg	1 – 755 mg/kg	$< 2 - 7.900$ mg/kg HG: 70 mg/kg
Humandaten (Blutblei)	34 – 208 $\mu\text{g/l}$ GM: 84 $\mu\text{g/l}$	- GM: 64 $\mu\text{g/l}$	-
Resorptionsverfügbarkeitsuntersuchungen	25 – 70 % verfügbar Mittel: 42 %	-	5 – 100 % verfügbar Mittel: 43 %

HG: Hintergrundgehalte; GM: Geometrisches Mittel

Schlussfolgerungen der Autoren:

Es liegen gute Korrelationen zwischen Gesamtgehalten und resorptionsverfügbare Gehalte vor. Die Bodenart oder das Substrat sind praktisch ohne Bedeutung. Bei Cd deutet sich eine pH-

Abhängigkeit der Resorptionsverfügbarkeit an. Die Verfügbarkeitsquoten verschiedener Schadstoff sind sehr unterschiedlich, wobei Pb (43 %) und BaP(61 %) bei starken Streuungen anscheinend unabhängig vom Gesamtgehalt sind. Hingegen besitzen Ba, Cd, Cu und Zn mit steigenden Gesamtgehalten eher negative Trends, also abnehmende Verfügbarkeitsquoten.

Das angewandte Konzept zur Durchführung von Einzelfallprüfungen nach Prüfwertüberschreitungen für den Direktpfad Boden-Mensch hat sich in der Praxis bewährt. Zur Kostenreduzierung kann die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit der direkt zugänglichen Schicht (0-0,3 m uGOK) auf die Quote der darunter liegenden Schicht übertragen werden. Zur Beurteilung großflächiger Bodenbelastungen wird empfohlen die gebietsbezogenen Verfügbarkeitsquoten zu bestimmen und anzuwenden. Die gebietsbezogenen Beurteilungswerte sind aus der Verteilung der Verfügbarkeitsquoten abzuleiten. Die Messungen zur Resorptionsverfügbarkeit sind nur innerhalb eines Unsicherheitsbereiches nötig; für Standort Osnabrück-Wüste z.B.:

Pb (intensives Kinderspiel) =	100 – 250 mg/kg
Pb (Hausgarten) =	250 – 500 mg/kg
Cd (Hausgarten) =	2 – 5 mg/kg

Daraus resultierende Ableitung von Maßnahmenwerte für Pb ergibt einerseits eine „weiche“ Maßnahme ab 70 mg Pb (resorptionsverfügbar) / kg Boden. Es wird eine Nutzungsempfehlungen oder –beschränkungen festgelegt. Andererseits gibt es eine „harte“ Maßnahme ab 150 mg Pb (resorptionsverfügbar) / kg Boden. Bei Überschreitung ist eine Sicherungs- oder Sanierungsmaßnahme zur Gefahrenabwehr notwendig.

So wurden auch Maßnahmenwerte für BaP ermittelt. Einerseits ein weicher Maßnahmewert von 1 mg/kg für resorptionsverfügbare Gehalte und ein harter Maßnahmewert von 2 mg/kg für resorptionsverfügbare Gehalte (Prüfwert von BaP für Kinderspielflächen).

Für die Altablagerung Osnabrück Wüste¹⁾: wurden folgende Maßnahmewerte festgelegt:

	Maßnahmenwert für	
	Nutzungsempfehlung für Oberboden (0 – 0,3 m uGOK)	Sanierungsmaßnahme für Ober- und Unterboden (0 – 1,0 m uGOK)
Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738:2000-05		
Ba	- ¹⁾	> 2.000 mg/kg
Pb	70 – 150 mg/kg	> 150 mg/kg
Cd	- ¹⁾	> 10 mg/kg
Cu	- ¹⁾	> 2.000 mg/kg
BaP	1 – 2 mg/kg	> 2 mg/kg

¹⁾ Es wurden keine weiteren Differenzierungsmöglichkeiten abgeleitet

Quelle:	Barkowski, D.; Günther, P.; Machtolf, M.; Mittag, P. & Strehl, M. (2000): Weitere Sachverhaltsermittlung bei Überschreitung von Prüfwerten nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für die Wirkungspfade Boden - Mensch und Boden – Nutzpflanze. 84 S.
---------	---

Organismus: Direktpfad Boden-Mensch, Wirkungspfad Boden-Pflanze

Matrix: Real kontaminierte Böden und gespickte Böden

Schadstoff: Anorganika und Organika

Versuchsdesign:

- 1) Ermittlung des "magensaftverfügbaren" Anteils nach DIN EN 71-3
- 2) Modellierung des Gastrointestinaltraktes

Extraktionsverfahren:

Siehe Barkowski et al., 1998

Ergebnis:

Direktpfad Boden-Mensch

- 1) Salzsäureelution nach DIN EN 71-3 nur für Anorganika geeignet und berücksichtigt nur die Magenstufe; wonach eine detaillierte Bewertung organischer Verbindungen mit dieser Methode unzureichend ist
- 2) Mobilisierbarkeiten in real kontaminierten Böden:
PAK (7 – 95 %), PCB (32 – 83 %)
Mobilisierbarkeiten in gespickten Bodenmaterial:
PAK (35 – 66 %), PCB (43 – 85 %)
Max. Mobilisierbarkeiten in unterschiedlichen Proben:
As (60 %), Cd (82 %), Hg (73 %) und Pb (51 %)

Integrative Pfadbetrachtung (Wohngarten)

- Anwendungskriterien für die Expositionsabschätzung Wohngarten in der Einzelfallprüfung (aktuelle und zulässige Nutzung): Abgleich zwischen Belastungsparameter und Exposition (inhalativ/oral), orale Bodenaufnahmemenge, Expositionshäufigkeit (nicht für zulässige Nutzung), Pflanzenverzehr, Abgleich zwischen Schadstoffverteilung und Exposition

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Anwendung der DIN 71-3 wird in der Einzelfallprüfung nicht empfohlen. Beide Modelle des Gastrointestinaltrakts (Speichel-Magen-Darm-Modell des Umweltbundesamtes und Magen-Darm-Modell der Ruhr Universität Bochum) konnten zusammengeführt werden, so dass die Normierung eines Verfahrens als Vor-Norm (V DIN 19738) auf den Weg gebracht wurde.

Die Einzelfallprüfung sollte sich erst an der planungsrechtlich zulässigen Nutzung und dann an der aktuellen Nutzung orientieren, womit die Bewertungsgrundlage durch die zulässige Nutzung gegeben ist; die Bewertung hinsichtlich der aktuellen Nutzung zur Begründung von Prioritätenlisten (Notwendigkeit von Maßnahmen zur Gefahrenbeseitigung/-verminderung) nutzen.

Quelle: Barkowski, D.; Günther, P.; Krause, H. & Machtholf, M.(1998): Methoden und Ergebnisse zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit relevanter Schadstoffe in kontaminierten Böden und Materialien. Kurzstudie. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Kontaminierte Böden / Bodenmaterialien

Schadstoff:

1. Anorganisch: As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb; Organisch: PAK, PCB, PCDD/PCDF
2. PCDD/PCDF
3. Schwermetalle

(Erläuterung der Nummerierung: siehe Versuchsdesign)

Versuchsdesign:

1. Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum (siehe: Hack, 2002)

In-vitro-Methode zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen in Böden/Bodenmaterialien, bei der die physiologischen Bedingungen im Magen (Magenmodell) und im Dünndarm (Magen-Darmmodell) weitgehend simuliert werden sollen

2. Speichel-Magen-Darmmodell des Umweltbundesamtes (siehe: Rotard, 1995)

In-vitro-Methode zur Abschätzung der potentiellen Resorptionsverfügbarkeit von Dioxinen und Furanen aus Kieselrotschlacke

3. Modell in Anlehnung an DIN/EN 71-3

In-vitro-Methode zur Ermittlung der extrahierbaren Anteile anorganischer Schadstoffe, die nach Ingestion im Magen des Menschen resorptionsverfügbar sind; Methode simuliert die potentielle Mobilisierung von Schwermetallen im oberen Teil des Magen-Darmtraktes (Magenstufe)

Extraktionsverfahren:

1.

- Elutionsmittel für das Magenmodell ist synthetischen Magensaft (pH=2,0), wobei 1 g Probe 2 h bei 37 °C geschüttelt wird; als Lebensmittelzusatz dient Milchpulver (7 g)
- Elutionsmittel für das anschließende Darmmodell ist synthetischer Darmsaft (pH = 7,0-7,2); nach 6 h eluierte Schadstoffe und noch an Partikel gebundenen Schadstoffkonzentrationen bestimmen, Zentrifugation und Überstand dekantieren

2.

- Elutionsmittel für Speichel-Magen-Darmmodell sind verschiedene synthetische Verdauungssäfte; Elution durch schütteln von 5 g getrocknete Probe bei 37 °C
- Zentrifugation (2 h bei 6.000 U/min) und Membranfiltration
- Extraktionsmittel ist n-Hexan (für PCDD/PCDF)

3.

- 2 Verfahrensvarianten:
- 1. Variante: Elutionsmittel für Magenmodell ist 0,1 M HCl; Elution durch schütteln von 10 g luftgetrocknete Bodenproben für 4 h bei 20 °C (abweichend von DIN/EN 71-3; hier 1 h bei 37 °C mit 0,07 M HCl); Phasentrennung durch Filtration über einen Faltenfilter bis zur klaren Lösung
- 2. Variante nach von DIN/EN 71-3; Phasentrennung durch Zentrifugation und Membranfiltration

Ergebnis:

1.

- Im Magenmodell werden ca. 3 – 22 % PAK und PCB eluiert; bei Erweiterung des Modells um die Darmstufe (Magen-Darmmodell) waren ca. 5 – 40 % der Gesamtschadstoffmenge resorptionsverfügbar

- Mobilisierung der untersuchten organischen Schadstoffe hängt von der Zusammensetzung der (simulierten) Nahrung ab; bei Zugabe von lyophilisierter Milch erhöhte sich die Freisetzung der organischen Substanzen auf 40 – 85 %
- Magen-Darmmodell diente zudem der Abschätzung der potentiellen Resorptionsverfügbarkeit von Hg in Bodenproben; Milchpulver als Komponente der simulierten Nahrung führte zu erhöhten Hg-Werten im Eluat, wobei der Zusatz von Ballaststoffen (Tierfutter) niedrigere Werte bewirkte (1 g Tierfutter demobilisierte etwa 1 µg Hg)
- Unter physiologienahen Bedingungen (Vollmilchpulver) ca. 7 – 10 % Hg resorptionsverfügbar
- Elution von Kieselrot mittels Speiseöl (optional) zeigt Mobilisierbarkeit von 60 % PCB und 18 % OCDF (Kongener der PCDD/PCDF)

2.

- Mobilisierung von Dioxinen und Furanen aus Kieselrot betrug etwa 2 %
- Mobilisierung für Pb bis zu 8,6 %, Cd bis zu 40 %, Fe bis zu 0,2 %, Cu bis zu 100 %, Mn bis zu 43 %, Ni bis zu 60 %
- Verfügbarkeiten für As ca. 3 % und für Pb ca. 3 %; Untersuchungen an derselben Bodenprobe ergaben in Tierversuchen (Beagle-Hunde) eine Bioverfügbarkeit für As ca. 8 % und für Pb ca. 1-2 %;

3.

- Geringe Extraktion der Schadstoffanteile von As und Cu bei relativ hoch belasteten Proben
Abhängigkeit des extrahierbaren Hg vom C_{org} -Gehalt nicht bestätigt

Schlussfolgerungen der Autoren:

Durch Zugabe von Vollmilchpulver konnten teilweise erhöhte Resorptionsverfügbarkeiten festgestellt werden. Die Resorptionsverfügbarkeiten aus realen Böden/Bodenmaterialien sind abhängig von verschiedenen Einflussfaktoren. Der Verfügbarkeitsfaktor von 10 und mehr zwischen einzelnen Versuchsergebnissen ist nachgewiesen; abgesicherte Verfügbarkeitsfaktoren lassen sich aus den Untersuchungen nicht ableiten.

Quelle: BERGHOF Analytik + Umweltengineering GmbH & Co.KG. (2007): In Vitro Elution (Magen-Darm-Modell) zur Ermittlung des resorptionsverfügbaren Anteils von Schadstoffen aus belasteten Böden. In: http://www.berghof.com/multimedia/Downloads/BAU/Fachberichte/BAU_Resorptionsverfügbarkeit.pdf [Stand: 16.12.2009]

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Boden; Trocknung an der Luft; Siebung: < 1 mm

Schadstoff: Anorganika: As, Pb, Cu, Hg, Zn
Organika: PAK, BaP

Versuchsdesign:

BERGHOF ist ein Labor, das im Laufe der letzten Jahre viele Untersuchungen zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von anorganischen und organischen Schadstoffen gemäß der DIN 19738 durchgeführt hat.

Extraktionsverfahren:

Magen-Darm-Modell gemäß DIN EN 19738:

- Bodenvorbehandlung (s. Matrix)
- Zugabe von Wasser (pH=2,0, 37°C), Pepsin, Mucin, NaCl, KCl, KH₂PO₄, optional Zugabe von Vollmilchpulver
- Simulation der Magenphase: für 2 h schütteln bei 37°C
- Zugabe von Wasser, Trypsin, Pankreatin, Galle, Harnstoff, MgCl₂, NaHCO₃, CaCl₂
- Neutralisation auf pH=7,5
- Simulation der Darmphase: für 6 h schütteln bei 37°C

Zentrifugation und anschließend Analytik der flüssigen Phase und Überstand

Ergebnis:

Beispielhafte Ergebnisse von Mobilisierungen von Schadstoffen mit und ohne Vollmilchpulver

Schadstoff	Gesamtgehalt im Boden [mg/kg TS]	Mobilisierung ohne Vollmilchpulver [%]	Mobilisierung mit Vollmilchpulver [%]
Σ 16 PAK	37	0,87	12
BaP	3	0,54	14
As	25 – 105	5 – 7	6 – 7

Pb	400 – 600	1 – 2	26 – 35
Cu	170 – 300	32 – 37	46 – 51
Hg	3 – 5	2 – 3	6 – 10
Zn	300 – 450	9 – 14	19 – 66

Schlussfolgerungen der Autoren:

angewandte Salzsäureelution nach DIN EN 71-3 simuliert nur Magenstufe und ist ausschließlich für anorganische Schadstoffe anwendbar

Anmerkungen:

Es werden keine näheren Angaben zur Zentrifugation gemacht.

Quelle: Dean, J. R. (2007): Bioavailability, Bioaccessibility and Mobility of Environmental Contaminants. John Wiley and Sons Ltd, 292 S.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Böden

Schadstoff: Metalle und POP

Versuchsdesign:

Dieses Buch ist eine Literaturlauswertung und Zusammenfassung von Ansätzen zur Abschätzung der in-vitro Absorption von Metallen und POP aus Nahrungsmittel und Böden; Abschätzung der potentiell verfügbaren Fraktion zur Absorption im Magen und/oder Darm (Resorptionsverfügbarkeit).

Extraktionsverfahren:

- mehrere Verfahren zur Abschätzung der Absorption im Gastrointestinaltrakt; Modifikationen in Wasser/Feststoff-Verhältnis (zwischen 1:2 und 1:150 g/ml), Mischungs- und Inkubationszeit, Zugabe von elementaren Komponenten (z.B. Milchpulver), Integrierung des Mundbereiches, Zusammensetzungen von synthetischen Magen- und Darmsäften sowie in der Analytik der in-vitro-Extrakte

Metalle (8 modifizierte Methoden)

- As: Williams et al. (1998), Rodriguez et al. (1999), Ruby et al. (1996)

- Pb: Ruby et al. (1996), Oomen et al. (2002/2003)
- Pb (im Hausstaub): Oliver et al. (1999)
- Cd: Schroder et al. (2003)

POP

- PCDD/PCDF: Wittsiepe et al. (2001), Rotard et al., Ruby et al. (1996)
- PAK: Wittsiepe et al. (2001), Hack & Selenka (1996), Oomen et al. (2002/ 2003), van de Wiele et al. (2004), Pu et al. (2004/2006), Tang et al. (2006)
- PCB: Wittsiepe et al. (2001), Hack & Selenka (1996), Oomen et al. (2002/2003)
- HCH: Oomen et al. (2002/2003)

MKW

- Holman et al. (2002)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Es gibt eine Vielzahl von Methoden zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Metallen und POP aus Böden, doch die Ergebnisse sind prinzipiell nicht miteinander vergleichbar. Deshalb werden mehr Ergebnisse benötigt für eine Einschätzung der Validität der Methoden. Es wird dringend empfohlen dafür ausschließlich zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) zu nutzen, damit die Ergebnisse der verschiedenen Methoden vergleichbar werden. Weitere Untersuchungen sollten zeigen, dass in-vitro-Testergebnisse mit den Werten der in-vivo-Tests übereinstimmen.

Quelle:	Dean, J. R. & Scott, W. C. (2004): Recent developments in assessing the bioavailability of persistent organic pollutants in the environment. In: TrAC Trends in Analytical Chemistry, 23, S. 609-618 .
---------	--

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Böden; zertifiziertes Referenzmaterial (CRM)

Schadstoff: POP

Versuchsdesign:

Zusammenfassung von Ansätzen zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit von POP aus umweltrelevanten Matrices; drei der häufigsten Ansätze werden untersucht:

a) sequentielle Extraktion, b) Extraktion mit Cyclodextrin und c) in-vitro-Extraktion

Extraktionsverfahren:

a) sequentielle Extraktion

b) Extraktion mit Cyclodextrin

c) in-vitro-Extraktion (Simulation der Magen-Darm-Digestion)

Analytik:

Für flüchtige POP: GC-MS

Für nichtflüchtige POP: HPLC mit UV- oder MS-Detektion

Ergebnis:

a) sequentielle Extraktion

- Sequentielle Zugabe von verschiedenen Extraktionsmittel zum selben Boden oder einzelnen Portionen eines Bodens; danach für gewisse Zeit stehen lassen oder schütteln (siehe Kelsey1997): milde, selektive Extraktion ist eher eine geeignete Methode für Abschätzung der Bioverfügbarkeit statt aggressive Extraktion, weil die milde Extraktion nicht den Gesamtgehalt an POP widerspiegelt; bezeichnet als PFE: Pressurised fluid extraction
- Methode zur Abschätzung der Verfügbarkeit in CRM (nach Scott & Dean, 2003) erst mit schwachen und dann mit starken Extraktionsmitteln sowie Vergleichsuntersuchungen mit PFE:
 1. CRM erst mit Heptan und danach mit Acetonitril extrahiert für 3 POP (PCP, Gesamt-Kresol und 2,4,6-Trichlorphenol); 2. CRM erst mit Toluol und danach mit Aceton extrahiert für 5 POP (Lindan, Endosulfan, p,p'-DDE, Endrin und p,p'-DDD); Ergebnisse zeigen, dass die vollständige Extraktion mit schwachen Extraktionsmittel nicht den Gesamtgehalt an POP in den CRM bestimmt; Übereinstimmung beider Extraktionsmittel mit zertifizierten Werten
- Weitere Untersuchungsergebnisse für eine sequentielle PFE (nach Tao et al., 2003) zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit von DDT und ihrer Metaboliten und deren Aufnahme in Weizenpflanzen mit gealterten Böden (35 d); durchschnittliche Extraktion von DDT und Metaboliten mit drei Extraktionsstufen: 1. dest. Wasser (1,6 µg/g), 2. n-Hexan (66,9 µg/g) und 3. 1:1 n-Hexan/Aceton-Gemisch (115,6 µg/g); die extrahierten Analyten in den ersten beiden Stufen waren bioverfügbar für die Wurzelaufnahme der Weizenpflanzen, womit die alleinige Extraktion mit n-Hexan die Aufnahme simulieren kann

b) Extraktion mit Cyclodextrin

- Vorteil ist das Cyclodextrin nur mit mobilen Anteilen Komplexe eingeht und somit immobile Verbindungen in Böden nicht extrahiert; Molekül der Verbindung darf nicht größer sein als die Käfigstruktur des Cyclodextrin; mit Phenanthren gespickter Boden wird mit Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (HPCD) versetzt für 20 h geschüttelt (150 U/min) und bei 27000g zentrifugiert; in der Anfangsphase wurde mehr Phenanthren extrahiert, wobei sich in der Endphase geringere Menge extrahieren lässt (analog zu Alterungsprozessen); HPCD-Extraktion stimmt besser mit der Alterung überein als durch die Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan
- Geeignete Methode zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit von PAK mittels Extraktion mit HPCD und Triton X-100 (siehe Cuypers, 2002)

c) in-vitro-Extraktion (Simulation der Magen-Darm-Digestion)

- Ansatz zur Abschätzung der Verfügbarkeit von Metallen in Nahrungsmitteln (nach Crews et al. 1985); später auch angewandt um verschiedene organo-metallischen Formen von Cd in Schweinenieren abzuschätzen
- Physiologie basierender Extraktionstest (PBET) (siehe Ruby et al., 1996); die meisten Untersuchungen aber für Metalle und nur wenige für POP

Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit für PCDD/PCDF in Kieselrot (nach Wittsiepe et al., 2001) mit und ohne Zusätze; Zusatz von Gallensäften oder Milchpulver erhöhten Menge an POP

Schlussfolgerungen der Autoren:

Es werden verifizierte Verfahren zur Bestimmung der bioverfügbaren Fraktion von POP in der Umwelt benötigt. Aufgrund der Fülle von Verfahren besteht Forschungsbedarf.

Quelle:	Drexler, J. (2000): Bioavailability/Bioaccessability of Metals - The Need for In Vitro Assays and EMPA Speciation in Human Health Risk Assessment.
---------	--

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Böden

Schadstoff: Pb und As

Versuchsdesign:

Darstellung der Abhängigkeit der Resorptionsverfügbarkeit gegenüber der vorliegenden chemischen Form von Pb und As und ihrer Molekülgröße.

Extraktionsverfahren:

EMPA-Tests zur Resorptionsverfügbarkeit (keine nähere Erläuterung)

Ergebnis:

Relative Bioverfügbarkeit von Pb in Abhängigkeit der vorliegenden chemischen Form des Pb

Bioverfügbarkeiten (in %)		
Schwach (1 – 20 %)	Mittel (20 - 60 %)	Hoch (60 – 100 %)
PbS	Pb-MnOOH	PbCO ₃
Schlacke	PbSO ₄	PbO / PbAsO
Pb-FeOOH	PbPO ₄	Farben
Natives Pb		PbCl ₄

Relative Bioverfügbarkeit von As in Abhängigkeit der vorliegenden chemischen Form des As

Bioverfügbarkeiten		
Schwach (1 – 20 %)	Mittel (20 - 60 %)	Hoch (60 – 100 %)
Arsenopyrit	As-MnOOH	NaAs
Schlacke	AsPO ₄	CaAs
As-FeOOH	PbAsO	As ₂ O ₃
AsS	AsMO	

Die bioverfügbare Fraktion bei Pb beträgt 45 % für die Partikelgröße 45 – 125 µm und 73 % für die Partikelgröße 5 – 20 µm.

Die bioverfügbare Fraktion bei As beträgt 45 % für die Partikelgröße 45 – 125 µm und 73 % für die Partikelgröße 5 – 20 µm.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Vorteile des EMPA-Tests zur Resorptionsverfügbarkeit sind die Berücksichtigung der chemischen Form, der Partikelgröße sowie die Verfügbarkeit der Kontaminanten. Der Nachteil dieser Methode ist, dass keine direkte Beziehung zur Bioverfügbarkeit gibt.

Es besteht die Notwendigkeit von zusätzlichen in-vivo-Untersuchungen für die relative Bioverfügbarkeit der Blei-Fraktion mit mittleren Bioverfügbarkeiten (40-60 %) sowie allgemein zusätzliche in-vivo-Studien zur Bioverfügbarkeit von Arsen.

Quelle: Ertl, H. (2006): In vitro-Resorptionsverfügbarkeit von Bioziden und PCB aus Hausstaub bei Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt bzw. durch die Haut. Dissertation an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Hausstaub

Schadstoff: Biozide und PCB; insgesamt 12 Substanzen (7 Biozide und 5 PCB)

Versuchsdesign:

Abschätzung der Mobilisierung von Schadstoffen im Gastro-Intestinal-Bereich mit der vorhandenen Methoden nach DIN 19738 (Resorptionsverfügbarkeit) und Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Ermittlung der Freisetzung von Schadstoffen aus dem Hausstaub auf der Haut (nicht in die Haut) für eine Abschätzung der Penetrationsverfügbarkeit. Zudem werden die ermittelten Werte mit Angaben aus der Literatur, die sich auf die Freisetzung aus Boden beziehen, miteinander verglichen.

Extraktionsverfahren:

Bestimmung der digestiven Resorptionsverfügbarkeit mittels DIN 19738 (siehe Hack et al., 2002) wobei der Versuchsaufbau für Hausstaub miniaturisiert werden musste, um mit der Probenmenge von 30 mg Staub und dem sich aus dem festgelegten Feststoff/Wasser-Verhältnis ergebenden Flüssigkeitsvolumen von ca. 3 ml arbeiten zu können. Verschiedene potentiell resorptionsfördernde Faktoren sind ein erhöhter Tensidgehalt sowie unterschiedliche Nahrungstypen.

Analytik:

GC-MS

Ergebnis:

Der Zusatz von Tensiden hat keinen Einfluss auf die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit, weil künstliche und natürliche Verdauungsflüssigkeiten bereits Tenside enthalten.

Der Zusatz von Voll- und Magermilchpulver erhöht die Resorptionsverfügbarkeit signifikant, aber nur solange die Resorptionsverfügbarkeit ohne Zusatz von Milchpulver den Wert von ca. 50 % nicht wesentlich überschreitet. Der Eiweiß-Anteil der Milchpulver ist für den resorptionsverfügbarkeits-erhöhenden Effekt von Milchpulver entscheidend, wobei der erhöhte Eiweißgehalt im Magermilch gegenüber dem Vollmilchpulver die Resorptionsverfügbarkeit erhöht (Ursache hierfür ist wahrscheinlich, „dass Eiweißmoleküle als oberflächenaktive Stoffe Mizellen bilden und so die Löslichkeit schwer löslicher Stoffe verbessern können“). Die Resorptionsverfügbarkeits-Förderung durch Zusatz von Milchpulver ist bei allen Bioziden umso größer (p,p-DDT +22 %, Lindan und PCP +32 %), je größer die Wasserlöslichkeit der Substanz ist; bei den PCB verhält sich dies genau umgekehrt (Adsorptions-/Desorptionsvorgänge bei den PCB unterscheiden sich deutlich von denen bei den anderen untersuchten Substanzen, siehe auch Verteilungsgleichgewichts-Isotherme)

Resorptionsverfügbarkeits-Werte aus Bodenmaterial ähneln denen aus Hausstaub sehr.

Vergleich von Resorptionsverfügbarkeiten aus ermittelten und recherchierten Werten

Stoff	Stoffgehalt des Hausstaubs		in vitro-Resorptionsverfügbarkeit [%] (Nahrung = Vollmilchpulver)				In-vivo-Resorption** [%] (stets mit Nahrung, bei M=Mensch oder R=Ratte)		
			diese Arbeit		Literatur				
	mittel*	hoch*	mit Nahrung, aus Staub	ohne Nahrung, aus Staub	mit Nahrung, aus Boden	ohne Nahrung, aus Boden	direkte Einnahme	aus Nahrung	aus Boden
Biozide									
PCP	0,95	8	12	31	-	-	74-98 (M)	50 (R)	-
Lindan	0,1	0,83	31	56	33	50	50 (M)	70 (R)	-
Chlorpyrifos	0,1	0,63	14	37	-	-	55-93 (M)	-	-
p,p-DDT	0,31	4,2	7	33	25	47	72 (R)	-	-
Permethrin	0,67	37	6	49	-	-	ca. 60 (M)	-	-
Polychlorierte Biphenyle									
PCB 28	0,01	0,01	56	61	41	82	-	64-89 (M)	-
PCB 52	-	-	-	-	38	73	-	69-92 (M)	70-80 (R)
PCB 101	0,005	0,11	50	77	35	66	-	48-92 (M)	70-80 (R)
PCB 138	0,01	0,24	20	47	25	67	-	33-87 (M)	-
PCB 153	0,01	0,24	24	44	25	63	-	31-85 (M)	-
PCB 180	0,01	0,17	13	90	20	61	-	34-83 (M)	-

* Erläuterungen:

„mittel“ = bei mittlerem Biozid- und PCB-Gehalt im Hausstaub

„hoch“ = bei Biozid- und PCB-Gehalt des 95. Perzentils

** Hassauer und Kalberlah 2000a, Rippen 2000a, Griffin et al. 1999, Hack et al. 1999, Hermeneit 1999, Kalberlah et al. 1999, Schlummer et al. 1998, Hrudey et al. 1996, Fries et al. 1989, Ware 1988

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Resorptionsverfügbarkeit beträgt bei den Bioziden 38 % und bei den PCB 63 %. Die Verfügbarkeit fördernde Faktoren waren Nahrung bei der digestiven Resorptionsverfügbarkeit sowie Hautpflegeprodukte bei der Penetrationsverfügbarkeit von PCP.

Die inhalative Exposition hat bei Staub mit hohen Schadstoffgehalten einen Anteil von max. einem Promille des ADI- bzw. TDI-Wert. Die digestive Exposition hat einen Anteil des ADI- bzw. TDI-Wertes von max. 4 % bei den Bioziden und 12 % bei den PCB.

Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass in bisherigen Expositionsabschätzungen für Hausstaub die digestive Aufnahme überbewertet und die dermale Aufnahme unterbewertet wurde.

Quelle: Gerbracht, J.; Hölzer, J.; Wilhelm, M.; Machtolf, M.; Krüger, G.; Barkowski, D.; Sugiri, D. & Ranft, U. (2006): Übergreifende Auswertung von Boden-, Immissions- und Humandaten zur Schwermetallbelastung im Duisburger Süden - Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz MALBO 23. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Real kontaminierter Boden:
Kinderspielplatzuntersuchungen der Stadt Duisburg; 30 Oberbodenproben (0,0 - 0,3 m) aus möglichst ungestörten städtischen Böden im Duisburger Süden

Schadstoff: Pb

Versuchsdesign:

DIN 19738:2004

Extraktionsverfahren:

Siehe Hack, 2002

Ergebnis:

Auswertung der untersuchten Kinderspielflächen im Duisburger Süden im Hinblick auf den resorptionsverfügbaren Pb-Gehalt (n=138)

	Pb-Gesamtgehalt (mg/kg)	Pb resorptions- verfügbarer Gehalt (mg/kg)	Anteil Resorptions- verfügbarkeit (%)
Minimum	31	19	6,0
Maximum	2.200	1.205	90,0
Mittelwert	376	125	34,3
Median	285	97	31,8
95.-Perzentil	735	253	59,2

Auswertung von 30 Oberbodenproben im Duisburger Süden

- Pb-Resorptionsverfügbarkeit für diese Proben lag zwischen 8 % und 85 %, im Mittel waren 44 % resorptionsverfügbar, der Median lag bei 42 %

Aus beiden Untersuchungen lässt sich schließen, dass die Resorptionsverfügbarkeit für Pb im Duisburger Süden im Mittel mit 35 - 45% anzunehmen ist.

Die Verfügbarkeit von Pb ist in ursächlich anthropogen begründeten Zusammenhängen höher als in geogen bedingten Zusammenhängen.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Verfügbarkeit des im Boden befindlichen Pb ist abhängig von der Ursache der Pb-Belastung im Boden sowie von der Bindungsform, in der das Pb im Boden vorliegt. Für die Übertragbarkeit auf andere Einzelfälle sind die Kriterien a) Grundlast der Blutbleibelastung, b) Expositionsbedingungen und c) Verfügbarkeit des im Boden befindlichen Pb zu prüfen. Eine Übertragung der Ergebnisse bringt nur mit geringer Wahrscheinlichkeit eine Unterschätzung des damit verbundenen gesundheitlichen Risikos mit sich. Bei Novellierung der BBodSchV sollten daher die Hintergrundexposition und -bewertung von Blutbleiwerten berücksichtigt werden.

Quelle:	Gron, C. (2005): Test for bioaccessibility of metals and PAH from soil. DHI.
---------	--

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Kontaminierte Böden aus Dänemark
Trocknung bei 40°C, Siebung auf < 2 mm bzw. < 250 µm (für Versuch mit Probenmaterial < 2 g), Homogenisierung

Schadstoff: Anorganisch: Cd, Ni, Pb
Organisch: PAK; hierzu BaP und Dibenzo[a,h]anthracen (DBahA)

Versuchsdesign:

Vergleich von in vitro Methoden zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit von Metallen und PAK aus Böden im menschlichen Magen-Darmtrakt

Extraktionsverfahren:

Resorptionsverfügbarkeitsverfahren mit in-vivo-Bioverfügbarkeit-Datengrundlage

Methode	Modelltyp	Nahrungsmittelzugabe	Extraktionsprinzip	Schadstoff	Referenz
PBET	Magen und Darm	Nein	Einfach basierend auf menschliche Physiologie	Pb, As	Ruby et al.
SBRC	Magen, Darm optional	Nein	Einfach gepufferte Säure, Hilfe für worst case	Pb, As	Kelley et al., Drexler
IVG	Magen oder Darm nach Magen	Optional	Einfach basierend auf menschliche Physiologie	Pb, As und Cd	Rodriguez et al., Schroeder et al.
MB	Speichel, Magen und Darm	Nein	Einfach basierend auf menschliche Physiologie	Pb	Ellickson et al.
RIVM	Speichel, Magen und Darm	Optional, für Organika	Entspricht der menschlichen Physiologie	Pb	Oomen et al., Versantvoort et al.

DIN	Magen und Darm, Speichel optional	Optional	Entspricht der menschlichen Physiologie	Pb, Cd, Ni und PAK	DIN 19738
SHIME	Magen und Dünndarm, Kolon optional	Optional	Entspricht der menschlichen Physiologie	Pb	van de Wiele et al.
TIM	Magen und Darm	Ja	Dynamische Simulation der menschlichen Physiologie	Pb	van de Wiele et al.

Analytik:

- ICP-OES: Metalle in Böden und Testlösung
- GC-MS: PAK in Böden und Testlösung

Ergebnis:

Die wesentlichen Punkte der Testbedingungen, die zu beachten sind:

- Gepufferter niedriger pH ($\text{pH} < 2$) mit Chloride in der Magenlösung
- Gepuffert schwach alkalisch ($\text{pH} > 7$) mit Phosphaten in der Darmlösung
- Aerobe gefolgt von anaeroben Bedingungen (Magen und Darm)
- Separate Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit in zwei Segmenten (Magen und Magen gefolgt vom Darm)
- Hinzufügen von Enzymen, Galle und Milchpulver (oder vergleichbarem)
- Genügend Inkubationszeiten (3 h für Magen- und 10 h für Darmsimulation)
- L/S-Stabilität ($\text{L/S} > 100$)
- Effiziente Vermischung von Bodenmaterial und Testlösung

3 verschiedene Methoden werden derzeit weitgehend für Routinetests genutzt:

- SBRC (Methode des Solubility/Bioavailability Research Consortium abgeleitet von der PBET-Methode), DIN und RIVM
- In Dänemark hat sich dabei die RIVM-Methode durchgesetzt, weil dieses Verfahren alle wichtigen Lösungsprozesse für Bodenschadstoffe im Gastrointestinal-System beinhaltet, große Testserien mit angemessenen Kosten durchgeführt werden können und ein nüchterner sowie gesättigter (Nahrungsmittelzugabe) Status simuliert werden kann.

Tabelle 2: Ergebnisse der Gesamtgehalte, der verfügbaren Gehalte (beide in mg/kg) und der relativen Resorptionsverfügbarkeit (in %) mittels RIVM; Angabe der Standardabweichung (\pm)

	Cd	Pb	Ni	BaP	DBahA
Dänisches Bodenqualitätsziel	0,5	40	30	0,1	0,1
Dänischer Eingriffswert	5	400	30	1	1
Boden nahe der Autobahn	0,34	33	11	0,12	0,018
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	70 \pm 4,5	14 \pm 3,4	16 \pm 2,0	12 \pm 2,1	u. B.
Teerkontaminierter Boden	0,26	40	14	52	10
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	85 \pm 12	6,1 \pm 0,4	12 \pm 0,7	124 \pm 37	152 \pm 21
Fläche mit > 100 Jahren städtischer Nutzung (lehmgiger Sand)	1,3 \pm 0,64	680 \pm 110	10 \pm 1,3	3,9 \pm 1,7	0,8 \pm 0,47
Verfügbare Gehalte	0,67 \pm 0,42	500 \pm 170	3 \pm 0,66	0,53 \pm 0,26	0,1 \pm 0,04
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	54 \pm 9,9	78 \pm 20	29 \pm 4,8	15 \pm 3,1	14 \pm 3,3
Städtischer Boden nahe der Autobahn (sandiger Lehm)	0,47 \pm 0,28	73 \pm 72	10 \pm 6,1	0,22 \pm 0,31	0,08 \pm 0,06
Verfügbare Gehalte	0,22 \pm 0,22	24 \pm 19	1,6 \pm 1,6	0,08 \pm 0,07	0,02 \pm 0,02
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	68 \pm 4,5	29 \pm 17	19 \pm 2,4	38 \pm 27	40 \pm 24
Städtischer Boden nahe Metallindustrie (Lehm)	2,2 \pm 0,6	330 \pm 110	15 \pm 2,5	-	-
Verfügbare Gehalte	1,2 \pm 0,23	360 \pm 130	2,4 \pm 0,65	-	-
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	57 \pm 3,6	107 \pm 18	16 \pm 2,2	-	-
Ländliche Fläche mit Fischnetz-Tarierung (Sand)	-	-	-	5,4 \pm 9,1	0,99 \pm 1,7
Verfügbare Gehalte	-	-	-	0,4 \pm 0,81	0,07 \pm 0,12
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	-	-	-	5,7 \pm 0,03	12 \pm 9,1
Städtischer Boden mit Metallschlacken (Lehm)	28 \pm 16	3.900 \pm 1.800	48 \pm 21	-	-
Verfügbare Gehalte	17 \pm 9,2	1.900 \pm 2.200	12 \pm 12	-	-
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	52 \pm 7,1	43 \pm 48	22 \pm 19	-	-

Städt. Boden mit metallischen Gussand (sandiger Lehm)	2,2±1,2	710±410	69±36	-	-
Verfügbare Gehalte	0,84±0,6	460±260	21±7,5	-	-
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	35±13	53±28	32±14	-	-
Städt. Boden mit Asche von Porzellanfabrik (sandiger Lehm)	0,71±0,54	160±170	11±3,7	1,8±1,1	0,33±0,22
Verfügbare Gehalte	0,25±0,2	59±52	2,4±0,98	0,33±0,2	0,08±0,06
Relative Resorptionsverfügbarkeit (%)	43±5,7	27±10	22±2,5	16±2,1	20±6,0

Schlussfolgerungen der Autoren:

- Eine Vielzahl von in-vitro-Tests haben die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Bodenkontaminationen in Labortests eingeführt, z.B. die Auflösung von Schadstoffen im menschlichen Gastrointestinaltrakt, als ein Indikator für die Bioverfügbarkeit; diese Methoden sind eine sehr gute Alternative zu in-vivo-Tests (billiger und ohne ethische Probleme)
- Hauptpunkt der Anwendbarkeit sind gute Korrelationen zu Bioverfügbarkeit aus in-vivo-Tests; in der Literatur sind gute Korrelationen für As und Cd ersichtlich, wohingegen für Ni und PAK nur wenige in vivo Testergebnisse vorliegen
- Nach dieser Studie kann die RIVM-Methode (ohne Nahrungsmittelzugabe) zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit für Metalle (Cd, Pb und Ni) und PAK empfohlen werden sowie zur quantitativen Abschätzung der Bioverfügbarkeit von Pb bei oraler Exposition (ohne Darmsimulation); entsprechen die pH-Werte in der Testlösung nicht den Rahmenbedingungen, muss der Test mit geringeren Mengen an Böden wiederholt werden
- Zur qualitativen Abschätzung der Bioverfügbarkeit von Ni und PAK aus Böden kann die RIVM-Methode mit und ohne Nahrungsmittelzugabe empfohlen werden
- Der Ansatz der relativen Resorptionsverfügbarkeit kann zur Evaluierung von Cd- und Pb-Konzentrationen im Boden zur Einhaltung von Bodenqualitätszielen und Grenzwerten (basierend auf reduzierte Bio-/Resorptionsverfügbarkeit) für eine flächenspezifische Risikobewertung empfohlen werden; der Ansatz erlaubt aber keine generelle Verordnung von Bodenqualitätszielen und Grenzwerten für spezifische Schadstoffe und Bodentypen
- Für Ni und PAK können die ermittelten Resorptionsverfügbarkeits-Werte nur zur relativen Risikoabschätzung in Verbindung mit verschiedenen Bodentypen genutzt werden

Tabelle 3: Realistischer Reduktionsfaktor zur Abschätzung der resorptionsverfügbaren Konzentration vom Gesamtgehalt basierend auf Daten mit 7 dänischen Böden (für die Böden mit Angabe der verfügbaren Gehalte in der Tabelle 2)

	Cd	Pb	Ni	BaP	DBahA
Spanne des Reduktionsfaktors	1-3	(1-4)*	1-10	1-20	1-20

* Möglicherweise überbewertet

Tabelle 4: Zusammenfassung der Anwendbarkeit von Resorptionsverfügbarkeits-Testverfahren zur Risikoabschätzung von ausgewählten Schadstoffen bei oraler Exposition

	Cd	Pb	Ni	BaP	DBahA
RIVM Gesättigter Status	Quantitativ anwendbar	Nicht anwendbar	Qualitativ anwendbar	Nicht evaluiert	
RIVM nüchternen Status	Nicht evaluiert	Nicht evaluiert	Nicht evaluiert	Qualitativ anwendbar	
RIVM Gesättigter Status nur im Magen	Nicht anwendbar	Quantitativ anwendbar	Nicht evaluiert	Nicht evaluiert	
SBRC	Nicht anwendbar	Quantitativ anwendbar	Nicht evaluiert	Nicht evaluiert	

Anmerkungen:

Forschungsbedarf für zukünftige Risikoabschätzungen mittels Bio-/Resorptionsverfügbarkeit

- Evaluierung der Redox-Bedingungen im Darm und die Auswirkung auf die Resorptionsverfügbarkeit (Wahl der aerobe/anaeroben Bedingungen für den Resorptionsverfügbarkeit-Test von Redox-empfindlichen Substanzen)
- Beschreibung der Aufnahmemechanismen (Lösung und Absorption in verschiedenen Segmenten, mit verschiedenen Trägern, etc.)

Quelle:	Gron, C. & Andersen, L. (2003): Human Bioaccessibility of Heavy Metals and PAH from Soil. DHI - Water and Environment.
---------	--

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Böden

Schadstoff: Anorganisch: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb

Organisch: PAK; hierzu BaP und Dibenzo[a,h]anthracen (DBaA)

Versuchsdesign:

Literaturrecherche zur Resorptionsverfügbarkeit von bodengebundenen Schwermetallen sowie As und PAK nach menschlicher oraler Aufnahme; in den Datenbanken STNEasy und MEDLINE sowie bei US EPA und NTIS (alle Quellen in einem Reference Manager zusammengeführt).

Extraktionsverfahren:

- Zusammenfassung der Methoden zur Resorptionsverfügbarkeitsbestimmung: PBET, Massenbilanzierung, Verdauungstraktmodell, DIN 19738; RIVM, GJST, PREP, IVG, SHIME und TIM
- Wichtige experimentelle Details der unterschiedlichen Methoden (Wiederfindung in der Literatur in dieser Reihenfolge): Mischungs- bzw. Rührdauer, Verdauungszeit, Anwesenheit von Nahrungszusätzen oder Milchpulver als Ersatz, pH während der Verdauung (Voraussetzung zur Pufferung), Größe der Bodenpartikel, Wasser-/Feststoff-Verhältnis, Anwesenheit organischer Säuren in Verdauungssäften, Menge an zugeführter Gallenflüssigkeit, Mucin und Chloriden sowie die simulierte Magen- und Darmstufe
- In vitro Bioverfügbarkeitstests basieren auf zwei Ansätzen: a) Resorptionsverfügbarkeits- oder Lösungstests und b) Absorptionstests

Ergebnis:

Es steht eine Vielzahl von Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit zur Auswahl. Die Datenlage für anorganische Stoffe größer als für organische Substanzen. In-vitro-Tests berücksichtigen nicht die Mikrobiologie eines in-vivo-Systems. Mit sequentieller Extraktion konnte nachgewiesen werden, dass Phosphate die Dargebotsform von Pb zu weniger extrahierbaren Spezifikationen ändern (vgl. Drexler, 2000). Die synthetischen und menschlichen Magenlösungen reduzieren signifikant das unlösliche und toxische Cr-(IV) zu mehr unlöslichen und weniger toxischen Cr-(III).

Tabelle 1: Methodendvalidierung durch Ringversuche zur Resorptionsverfügbarkeit [in %]:

Boden	As	Cd	Pb
Flanders	30-50	38-92	13-91
Oker 11	11-19	51-92	4-56
Montana 2711	41-59	40-99	11-90

Die Mittelwerte betragen für As 31 %, Cd 34 % und Pb 71 %. Ein Problem ist, dass die Validierung mittels verschiedener Methoden erfolgte, d. h., dass z.B. der pH-Wert in der synthetischen Magenlösung nicht in allen Verfahren identisch war, die Vorbehandlungen der Böden sind ebenfalls sehr unterschiedlich, etc. Ein typischer Effekt durch Zugabe von Milchpulver ist Anstieg der Resorptionsverfügbarkeit für As, Cd, Cr, Pb und PAK im Verdauungstraktmodell PBET sowie DIN 19738, jedoch nicht generell für alle Metalle und in allen getesteten Böden.

Tabelle 2: Zusammenfassung der recherchierten Intervalle von Bioverfügbarkeiten

Stoff	Spezies	Bioverfügbarkeit (%)		Bemerkung
		Magen	Magen und Darm	
As		10-50	10-50	
Cd		50-100	10-80	Datenmaterial klein
Cr	Cr-(III)	1-20	1-20	Datenmaterial klein, Cr-(VII)-Daten basieren vielleicht auf die Reduktion in den Tests
	Cr-(VI)	20-100	20-100	
Cu		(10-90)	(10-90)	Datenmaterial unzureichend
Ni		(10-90)	(10-90)	Datenmaterial unzureichend
Pb		10-90	0,1-10	
Zn		(5-50)	(5-50)	Datenmaterial unzureichend
PAK		(10-90)	(10-90)	Datenmaterial unzureichend

Regularien

- US EPA integrated exposure uptake biokinetic model, IEUBK, nimmt orale Bioverfügbarkeiten für Pb von 30 % in Böden und 50 % in Wasser (60 % relative Bioverfügbarkeit von Pb in Böden); nach neueren Untersuchungen werden für Gefährdungsabschätzungen die Bioverfügbarkeiten für Pb im Einzelfall (flächenspezifisch) bestimmt, basierend auf IEUBK; generelle Trend in USA und Kanada ist Anwendung der Bioverfügbarkeit als ein zusätzliches Tool
- In UK wird der Ansatz für Gebiete mit hohen geogenen Metallgesamtgehalten angewandt
- In den Niederlanden werden die Daten für flächenspezifische Einzelfallbestimmung genutzt

Schlussfolgerungen der Autoren:

PAK kontaminierte Böden zeigten keine geringere Resorptionsverfügbarkeit weder mit höherem Anteil organischer Bodensubstanz noch mit steigendem Verteilungskoeffizienten der PAK. Die Resorptionsverfügbarkeit der PAK ist abhängig vom Gesamtgehalt im Boden. In sandigen

Böden ist die Resorptionsverfügbarkeit von PAK vergleichsweise niedriger als in lehmigen Böden. Es bestehen Korrelationen zwischen Resorptionsverfügbarkeit und Bioverfügbarkeit für Pb, As und PAK. Es existieren aber nur begrenzte Datensätze, weshalb für restliche Metalle Forschungsbedarf besteht. Die Standardisierung, Validierung und Ringversuche einer geeigneten Methode sind zielführend.

Anmerkungen:

Die Regulierung in Dänemark erfolgt über Maßnahmenwerte (maximum contaminant levels – MCL), die auf der Evaluierung akuter und chronischer Toxizität von Schadstoffen für Menschen ohne Differenzierung des menschlichen Aufnahmepfades (z.B. orale Aufnahme über Lösung, Nahrung oder Boden) basieren.

Quelle: Hack, A.; Welge, P.; Wittsiepe, J. & Wilhelm, M. (2002): Aufnahme und Bilanzierung (Bioverfügbarkeit) ausgewählter Bodenkontaminanten im Tiermodell (Minischwein). Umweltbundesamt, 290 S.

Organismus: Göttinger Minischwein

Matrix: 22 real kontaminierte Böden im In-vitro-Verdauungsmodell;
7 real kontaminierte Böden im Tierversuch;
Untersuchte Korngrößenfraktion ≤ 2 mm

Schadstoff: Anorganisch: As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Organisch: PAK

Versuchsdesign:

Vergleich der Mobilisierbarkeit von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden in einem in-vitro-Verdauungssystem (Resorptionsverfügbarkeit) mit Daten zur Bilanzierung der Zufuhr und der Ausscheidung dieser Stoffe aus den gleichen Materialien in einem Tiermodell (Relative Bioverfügbarkeit).

Extraktionsverfahren:

In-vitro-Digestionsmodell (E DIN 19738:1999)

- Synthetischer Verdauungssaft ist eine Mischung aus synthetischer Speichel (30 ml), synthetischer Magensaft (100 ml) und synthetischer Darmsaft (100 ml)
- Extraktion mit synthetischer Speichel ist optional und wurde nicht durchgeführt
- 2 g Boden mit 100 ml synthetischer Magensaft (pH 2,0 mit 10%iger HCl) und 10 g Vollmilchpulver versetzen; 2 h bei 37°C in Schüttelwasserbad mit 200 rpm schütteln
- Magen-Darmmodell ohne Zusatz von Lebensmittelkomponenten oder mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l) zur worst-case-Abschätzung
- 100 ml synthetischer Darmsaft zugeben (mit festen NaHCO₃ auf pH 7,5 eingestellt) und 6 h schütteln (mittels Autotitration auf pH 7,5 halten); abgelagerte Partikel in Suspension halten
- 10 min bei 7000 x g zentrifugieren und die überstehende Lösung dekantieren
- Filtration für organische Schadstoffe über ein Edelsstahlsieb (20 µm Ausschlussgröße) bzw. über ein Nylonsieb (30 µm) für Elementgehalte; vorhandene Partikel zum Sediment geben

Bilanzierung von Schadstoffen aus Bodenmaterialien im Tierversuch

- Bodenverabreichung dauerte 28 Tage mit 0,5 g Bodenmaterial pro kg Körpergewicht (Mischungsverhältnis der Futterteig-Kugeln von ca. 1 Bodenmaterial : 3 Futter : 1 Vollmilchpulver : 2 Wasser) und erfolgte zwischen den Mahlzeiten (außer bei den Versuchstiergruppen „Reinsubstanz“ und Kontrollgruppe)
- Der Gruppe „Reinsubstanz“ wurden Lösungen von As, Pb und BaP oral appliziert
- Folgende Proben wurden gewonnen: Blut, 24-h-Urin und 24-h-Faeces; nach Tötung der Tiere am Tag 29 wurden die Organe entnommen

Analytik:

Die quantitativen Bestimmungen erfolgten mittels Atomabsorptionsspektrometrie (Metalle) und HPLC (PAK).

Ergebnis:

Resorptionsverfügbarkeit aus 22 real kontaminierten Böden nach E DIN 19738:1999 mit einem Zusatz von Vollmilchpulver:

As (5 – 60 %), Cd (35 – 83 %), Cr (4 – 54 %), Hg (7 – 52 %), Ni (8 – 54 %), Pb (11 – 70 %), PAK (7 – 61 %)

Relative Bioverfügbarkeit aus 7 real kontaminierten Böden:

As (7 – 58 %), Pb (22 – 72 %), BaP (14 – 39 %)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Resorptionsverfügbarkeit

Die Zugabe von Vollmilchpulver zum Testansatz erhöht die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden und ist für die Praxis der Gefährdungsabschätzung zu empfehlen. Die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus unterschiedlichen Böden unterliegt einer erheblichen Streubreite, womit Einzelfallprüfungen notwendig werden.

Relative Bioverfügbarkeit

Die Einflussfaktoren auf die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden wie Futterbestandteile, Verweildauer und pH-Wert im Magen-Darm-Trakt oder Zeitpunkt der Bodengabe wurden zwar berücksichtigt, aber nicht systematisch erforscht.

Das Versuchsdesign, die Bioverfügbarkeit anhand der Bilanzierung abzuschätzen, ist grundlegend geeignet.

Aussagen zur Bioverfügbarkeit von PAK sind nur begrenzt möglich, da diese vielfältigen und nur teilweise bekannten Metabolisierungen unterliegen. Zudem ist BaP nicht als Leitsubstanz stellvertretend für die Gruppe der PAK heranzuziehen.

Die Anzahl der Böden ist für eine Bewertung der Validität der in-vitro-Methodik nur für As und Pb ausreichend. Dennoch liefert die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit mit Zusatz von Vollmilchpulver für Schwermetalle und As ausreichende Ergebnisse („auf der sicheren Seite“). Der Zusatz von Vollmilchpulver erbrachte die besten Übereinstimmungen mit den Ergebnissen aus dem Tiermodell für Schwermetalle und As wie auch Organika.

Für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von PAK sind zusätzliche Informationen zur mikrobiellen Umsetzung von PAK im Verdauungstrakt notwendig.

Quelle:	Holman, H.-Y. N.; Goth-Goldstein, R.; Aston, D.; Yun, M. & Kengsoontra, J. (2002): Evaluation of Gastrointestinal Solubilization of Petroleum Hydrocarbon Residues in Soil Using an In Vitro Physiologically Based Model. In: Environmental Science & Technology, American Chemical Society, 36, S. 1281-1286.
---------	--

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: 9 (stark) verwitterte Böden von unterschiedlichen, kontaminierten Flächen mit (A) 5 Diesel- bzw. (B) 4 Rohölverunreinigten Böden;
Angabe von Ton/Schluff-Fraktion, C_{org} (0,7 – 3 % für (A) und 1 - 10,8 % für (B))

Schadstoff: MKW: (A): 5 - 11,7 mg/kg und (B): 9,8 - 35,3 mg/kg

Versuchsdesign:

Abschätzung der Löslichkeit von MKW aus Böden im menschlichen Magendarmtrakt mittels einer neuartigen in-vitro-Methode.

Extraktionsverfahren:

Neu entwickeltes physiologienahes Extraktionsverfahren für Dünndarmbereich (PSI = physiologically based small intestine), nach Holman (2000):

- Synthetischer Darmsaft (Verdauungsflüssigkeit) beinhaltet gemischte Gallensalze und gemischte Darmfette (bei gesättigten Status), aber keine Verdauungsenzyme (weil in vorherigen Experimenten keine Zusammenhang zwischen den Enzymen und MKW festgestellt werden konnte)
- 0,4 g (TM) Boden mit 250 ml Verdauungssaft für 4 h bei 37°C im Rührapparat (kontinuierliches Rühren); Bodenmenge begründet mit der Ermittlung der täglichen Aufnahmerate von 0,4 g Boden durch die EPA (1996)
- Anschließend Zentrifugation mit 1.100g für 45 min bei 37°C
- Überstand filtrieren durch 0,45 µm Filter (Zelluloseacetatpolymermembran)

Berechnung: Löslichkeit (%) = Gesamtgehalt der gelösten MKW im Filtrat (µg) / (MKW-Ausgangsgehalt in Bodenprobe (µg/g) × Trockenmasse der Bodenprobe (g)) × 100 %

Analytik:

GC-MS (Nachweisgrenze 1,5 µg/ml); EPA-Methode 8270

Ergebnis:

Die Löslichkeit der MKW ist in der gesättigten (gefütterten) Phase viel höher (ca. 12 %) als in der ungesättigten (nüchternen) Phase (ca. 5 %). Die gastrointestinale Löslichkeit (Löslichkeit im Gastrointestinalen Trakt) ist von Diesel in kontaminierten Böden bedeutend höher als von Rohöl in kontaminierten Böden.

Die Diesel-Löslichkeit steigt von 8 % (Mittelwert) während der ungesättigten Digestion: „Phase der leeren Gallenblase“ (und < 0,2 % während anderer ungesättigter Phasen) auf 16 %

während der gesättigten Digestion. Bei Rohöl steigt die Löslichkeit von 1,2 % (Mittelwert) während der ungesättigten Digestion: „Phase der leeren Gallenblase“ (und nicht detektierbar während anderer ungesättigter Phasen) auf 4,5 % während der gesättigten Digestion.

Durch die Erhöhung der Konzentration von Gallensalzen steigt auch die gastrointestinale Löslichkeit. Die gastrointestinale Löslichkeit in gesättigter und ungesättigter Phase reduziert sich durch organischen Bodenkohlenstoffanteil aber vergrößert sich durch MKW-Anteil.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Es wurde der Nachweis durch Untersuchungen erbracht, dass MKW oft fest an Bodenpartikeln gebunden vorliegen, womit nur ein Teil resorptionsverfügbar ist. Im Mittel beträgt Resorptionsverfügbarkeit 12 % (2 – 31 %) bei 9 Böden. Faktoren, die die Resorptionsverfügbarkeit bedingen sind der Digestionsstatus (gesättigt oder ungesättigt), die spezifische Substanz und der Gehalt von MKW sowie der C_{org} -Gehalt in den Böden. Die Erhöhung der Löslichkeit durch Zusatz von Nahrung ist vergleichbar mit den Untersuchungsergebnissen von Hack et al. (2002).

Die gastrointestinale Löslichkeit ist nicht alleiniger aber der hauptsächliche Faktor für die Bioverfügbarkeit von MKW (Aufnahme ins Blut oder Gewebeflüssigkeit).

Anmerkungen:

Obwohl sich das Extraktionsverfahren nur auf den unteren Dünndarmbereich bezieht, erfolgt die Bezeichnung Gastrointestinal, also Magendarmtrakt.

Quelle: Intawongse, M. & Dean, J. R. (2006): In-vitro testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples. In: TrAC Trends in Analytical Chemistry, 25, S. 876-886.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Gespickte Böden und real kontaminierte Böden (Siebung auf < 250 µm)

Schadstoff: As und Pb

Versuchsdesign:

Vergleich von in-vivo- und in-vitro-Methoden zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von anorganischen Stoffen aus Böden.

Extraktionsverfahren:

1) *Magen-Darm-Digestionsmodell nach Williams et al. (1998): für As*

- 1 g Probe in 100 ml synthetischer Magensaft (Wasserbad bei 37 °C; Mischung durch sprudelnden Stickstoff bis zur Lösung für 1 h); Magensaftextrakt (auf pH 7 neutralisieren) mit synthetischem Darmsaft mischen (bei 37 °C für 4 h)

2) *Magen-Darm-Digestionsmodell nach Rodriguez et al. (1999): für As*

- 4 g Probe zu 600 ml synthetischem Magensaft (pH 1,8; Inkubation im Wasserbad bei 37 °C für 1 h); Magensaftlösung in synthetischem Darmsaft (pH 5,5 und Inkubation)

3) *Magen-Darm-Digestionsmodell nach Ruby et al. (1996): für As und Pb*

- 0,4 g Probe in 40 ml synthetischem Magensaft (pH 1,8; 10 min Standzeit; Inkubation im Wasserbad bei 37 °C für 1 h); Magensaftlösung in synthetischem Darmsaft (pH 7; für 3 h bei 37 °C schütteln)

4) *Magen-Darm-Digestionsmodell nach Schroder et al. (2003): für Cd*

Wie bei Rodriguez et al. (1999)

Ergebnis:

1)

- Durchschnittliche Magenabsorption von 11,2 % des Gesamtgehaltes von Arsen im Boden; Absorption erhöht sich im simulierten Dünndarm auf 18,9 %

2)

- Gute Korrelation ($r^2 = 0,83$) zwischen in-vivo- und in-vitro-Methode
- Relative Bioverfügbarkeit bei in-vivo-Methode = 2,7 – 42,8 % (Gehalte von 401 bis 17460 mg As / kg)

3)

- Lineare Korrelation für Pb zu in-vivo-Methode ($r^2 = 0,93$)
- Für As wurden im Vergleich zur in-vivo-Methode höhere Werte ermittelt (Differenz von 2 – 11 %)
- Relative Bioverfügbarkeit für Pb: im Magenmodell 1,3 – 83 %, im Darmmodell 0,6 – 54 %, im in-vivo-Modell (Ratten) 8,7 – 41 %
- Relative Bioverfügbarkeit für As: im Darmmodell 31 – 50 %, im in-vivo-Modell (Kaninchen und Affen) 20 – 48 %

4)

- Resorptionsverfügbarkeit von Cd durch in-vitro-Magendarm-Extraktion zeigt eine lineare Korrelation ($r^2 = 0,8$) zur relativen Bioverfügbarkeit aus der in-vivo-Methode

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Extraktion mit synthetischem Speichel ist nicht erforderlich, da sich die Zugabe von Speichel nur unerheblich auf den Mobilisierungsgrad von Metallen auswirkt.

Zwei Hauptprobleme: die Zeitinanspruchnahme für die pH-Einstellung von der sauren Stufe (Magen) zur neutralen (Darm) und die fehlende pH-Wert-Beständigkeit.

Anmerkungen:

Die Autoren der Studie verwenden „Bioavailability“ für in-vivo-Methode und „Bioaccessibility“ für in-vitro-Methode.

Quelle: Machtolf, M. & Barkowski, D. (2002): Bewertung resorptionsverfügbarer Bleigehalte in der Einzelfallprüfung. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH. [Siehe auch Barkowski, 2003]

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Real kontaminierte Böden aus Osnabrück und Duisburg

Schadstoff: Pb

Versuchsdesign:

Vorschläge von Maßnahmenwerte für die Bewertung resorptionsverfügbarer Pb-Gehalte für die Altablagerung Wüste in Osnabrück durch Heranziehen der Ergebnisse aus Duisburg².

Extraktionsverfahren:

siehe Hack et al. 2002

Ergebnis:

- Tolerable Blutbleigehalte für sensibelste Gruppe: 100 µg Pb/l (HBM-I)¹
- Zulässige Zusatzbelastung beträgt 20 % des HBM-I: 20 µg Pb/l

- Korrelation (nach Dolgner et al. 1998): $\Delta 100 \text{ mg Pb/kg Boden} \approx \Delta 2 \text{ } \mu\text{g Pb/l Blut}$
- Ungünstiger Fall: 30% Resorptionsverfügbarkeit: $\Delta 30 \text{ mg Pb (resorptionsverfügbar) / kg Boden} \approx \Delta 2 \text{ } \mu\text{g Pb/l Blut}$
- Resorptionsverfügbare Gehalte, die eine Blutbleierhöhung von $20 \text{ } \mu\text{g/l}$ erwarten lassen, führen für die Altlandlagerung Wüste in Osnabrück zu folgenden Maßnahmenwerte:
Szenario Wohngebiete: $\Delta 300 \text{ mg Pb (resorptionsverfügbar) / kg Boden}$
Szenario Kinderspiel in Wohngärten: $\Delta 150 \text{ mg Pb (resorptionsverfügbar) / kg Boden}$

Schlussfolgerungen der Autoren:

Berücksichtigt man eine Blutbleierhöhung von $\Delta 5 \text{ } \mu\text{g/l}$, ergeben sich folgende Maßnahmenwerte:

für das Szenario Wohngebiete: $\Delta 120 \text{ mg Pb (resorptionsverfügbar) / kg Boden}$

für das Szenario Kinderspiel in Wohngärten: $\Delta 60 \text{ mg Pb (resorptionsverfügbar) / kg Boden}$

Anmerkungen:

¹⁾ HBM-Werte: Human-Biomonitoring-Werte: HBM-I ist Kontrollwert, HBM-II ist Maßnahmen- oder Interventionswert

²⁾ siehe Barkowski et al., 2003

Quelle: Oomen, A. G.; Hack, A.; Minekus, M.; Zeijdner, E.; Cornelis, C.; Schoeters, G.; Verstraete, W.; van de Wiele, T.; Wragg, J.; Rompelberg, C. J. M.; Sips, A. J. A. M. & van Wijnen, J. H. (2002): Comparison of Five In Vitro Digestion Models To Study the Bioaccessibility of Soil Contaminants. In: Environmental Science & Technology, American Chemical Society, 36, S. 3326-3334.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: 3 Böden (Referenzmaterial):

- F = Flanders (schwach sandiger Lehm): pH 6,0 (KCl), OC = 3,3%, OM = 5,6%
- O = Oker 11 (sandiger Lehm): pH 5,9 (CaCl₂), OC = 5,1%
- M = Montana 2711: < 74 μm gesiebt, OC = 2%, OM = 18%

Schadstoff: As, Cd, Pb [in mg/kg TM]

- F: As = 55-82, Cd = 14-18, Pb = 612-730
- O: As = 206-236, Cd = 1-19, Pb = 5.454-6.380
- M: As = 81-103, Cd = 35-41, Pb = 1.022-1.082

Versuchsdesign:

Vergleich und Evaluierung von fünf in-vitro-Digestionsmodellen zur Bestimmung der Mobilisierung von Schadstoffen aus Böden während der Verdauung, also der Resorptionsverfügbarkeit für den Menschen im Verdauungstrakt; diese Methoden werden von der BARGE (Bioavailability Research Group Europe) verwendet.

Extraktionsverfahren:

Eine Zusammenfassung gibt die **Tabelle 12**.

Alle Methoden wurden von verschiedenen Laboren durchgeführt

- SBET-Methode des British Geological Survey (BGS): Simple Bioaccessibility Extraction Test
- DIN-Methode der Ruhr-Universität Bochum: E-DIN 19738 (gemäß Rotard 1995 und Hack 2002)
- RIVM-Methode der Niederlande: In Vitro Digestion Model (basiert auf Rotard)
- SHIME-Methode der LabMET (RUG)/VITO, Belgien: Simulator of Human Intestinal Microbial Ecosystem of Infants
- TIM-Methode der Niederlande: TNO Gastrointestinal Model (TNO Nutrition: unabhängiges Forschungsinstitut aus den Niederlanden)

Ergebnis:

- Große Spannweite in den ermittelten Werten zur Resorptionsverfügbarkeit mittels den 5 in-vitro-Modellen in 3 Böden:
für As 6 – 95 % (F), 1 – 19 % (O) und 10 – 59 % (M); für Cd 7 – 92 % (F), 5 – 92 % (O) und 6 – 99 % (M); für Pb 4 – 91 % (F), 1 – 56 % (O) und 3 – 90 % (M)
- In folgender Reihenfolge wurden niedrigere Werte der Resorptionsverfügbarkeiten mit den o.g. Methoden für die jeweiligen Schadstoffe ermittelt:
für As: RIVM – TIM – SBET/DIN – DIN (ohne Milchpulverzusatz) – SHIME
für Cd: SBET – DIN – RIVM – TIM/DIN (ohne Milchpulverzusatz) – SHIME
für Pb: SBET – DIN – RIVM – DIN (ohne Milchpulverzusatz) – TIM – SHIME

- In folgender Reihenfolge wurden niedrigere Werte der RV mit den o.g. Methoden für die jeweiligen Böden ermittelt:
 - für Flanders: SBET/RIVM – DIN – TIM – DIN (ohne Milchpulverzusatz) – SHIME
- für Oker 11: DIN/RIVM – SBET – DIN (ohne Milchpulverzusatz) – TIM – SHIME
- für Montana 2711: SBET – DIN – TIM – DIN (ohne Milchpulverzusatz) – RIVM – SHIME

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Gründe für die sehr geringe RV mit der SHIME-Methode können einerseits im relativ geringen pH-Wert von 4,0 (schwache Freisetzung der Metalle) und andererseits im geringen L/S-Verhältnis (4:1) im Darmbereich liegen (über 100:1 bei SBET, DIN und RIVM, und über 50:1 bei TIM). Die TIM-Methode unterscheidet sich aufgrund des angelegten dynamischen Versuchsdesign zu den anderen Methoden, wobei der Boden nur stufenweise aus dem Magen entnommen wird und während der Absenkung des pH-Werts von 5 auf 2, diese Teile des Bodens dem geringen pH-Wert nicht exponiert sind.

Weitere Faktoren, die einen Effekt auf die Resorptionsverfügbarkeit haben und in den jeweiligen Verfahren voneinander abweichen (vgl. **Tabelle 12**), sind die Inkubationszeiten, L/S-Verhältnisse, pH-Werte (statisch oder dynamisch), Filtrationsmethodiken, Gallenart sowie Gallenkonzentration. Dem pH-Wert kann die größte Bedeutung in den Unterschieden zwischen den ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten mit den genannten Verfahren zugesprochen werden. Die Zugabe von Milchpulver (DIN) erhöht die Resorptionsverfügbarkeit von As, Cd und Pb. Dies konnte auch für hydrophobe organische Verbindungen nachgewiesen werden (vgl. Hack et al., 2002).

Die Resorptionsverfügbarkeiten sind in den meisten Fällen < 50 %, in Abhängigkeit vom Schadstoff und Bodenart, und zeigt somit, dass eine flächenspezifische Bewertung der Resorptionsverfügbarkeit und Bioverfügbarkeit für die Risikoabschätzung hilfreich sein kann.

Mit den Ergebnissen der Studie kann nicht unbedingt eine Aussage getroffen werden, welche Versuche für die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit am besten geeignet sind.

Es kann festgehalten werden, dass die Versuche mit nüchternem Zustand und geringem pH-Wert im Magenbereich den worst-case für Metalle widerspiegeln, wohingegen die gefütterten/teilgefütterten Bedingungen in den Untersuchungen mit hohem pH-Wert im Magenbereich realistische Mittelfälle repräsentieren.

Anmerkungen:

Die Aufgabe besteht jetzt darin, von den genannten Verfahren eine Empfehlung für die zukünftige Ermittlung der Bio-/ Resorptionsverfügbarkeit zu geben.

Zum Effekt von verschiedenen L/S-Verhältnissen auf die Extraktion im Magensaft von Metallen gibt es eine Studie von Hamel et al. (1998).

Quelle: Rodriguez, R. R.; Basta, N. T.; Casteel, S. W.; Armstrong, F. P. & Ward, D. C. (2003): Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media. In: Journal of Environmental Quality, 32, 876-884.

Organismus: Mensch (Modell)

Männliche Junge (Wild-)Schweine (*Sus Scrofa*) (Gewicht zwischen 10-12 kg)

Matrix: 15 real kontaminierte Böden aus 2 Standorten: gealtert (zwischen 20 und 50 Jahren), luftgetrocknet und auf < 250 µm gesiebt

Referenzmaterial: reines Natriumarsenat (Na_2AsO_4) oral verabreicht

Schadstoff: As-Gesamtgehalt: 233 – 17500 mg/kg (pH: 2,6-7,7)

As-Gehalt extrahiert: 2,78 – 3,17 mg/l

Versuchsdesign:

Vergleich der Mobilisierbarkeit von As mittels 5 Extraktionsmethoden mit Daten zur Bilanzierung der Zufuhr und der Ausscheidung von As in Tierversuchen.

Extraktionsverfahren:

Bilanzierung von As aus Bodenmaterialien im Tierversuch (in vivo)

- Verabreichung pro Tag von insgesamt 6,25 mg Boden pro kg Körpergewicht
- Untersuchte Proben: 24-h-Urin

Boden-Extraktionsmethoden

- Extraktion mit deionisiertem Wasser (nach Huang and Fujii, 1996)
- Extraktion mit Natriumacetat (nach Tessier et al., 1979)
- Extraktion mit Phosphat (nach Yamamoto, 1975)
- Extraktion mit Hydroxylamin-Hydrochlorid (nach Chao und Zhou, 1983; modifiziert durch Amacher und Kotuby-Amacher, 1994)
- Extraktion mit Ammonium Oxalat (nach Shumann, 1982)

Analytik:

- As-Gesamtgehalt: USEPA SW-846, Method 3050 (Extraktion mit HNO₃ und H₂O₂)
- As-Gehalt extrahiert: USEPA, Method 1311 (TCLP)
- Urin: ICP-HG (hydride generation)

Ergebnis:

relative Bioverfügbarkeit von As im Tierversuch

- Relative Bioverfügbarkeit wird durch UEF (urinary excretion fraction) ermittelt
- UEF für das Natriumacetat-Referenzmaterial im Mittel 68,0 %
- Mineralisch gebundenes As an Fe-Oxiden hat eine niedrige RBV (1 - 20 %)
- Mineralisch gebundenes As an Pb-Oxiden hat eine normale RBV (20 - 60 %)
- Durchschnittlich extrahiertes As im Tierversuch beträgt 25,6 %

relative Bioverfügbarkeit von As durch chemische Extraktion

- Mittelwert des extrahierten As: Ammonium-oxalat (53,6 %) ≥ Hydroxylamine-hydrochlorid (51,7 %) > Phosphat (10,5 %), Natriumacetat (7,16 %) > Wasser (0,15 %)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die stärkste Korrelation zwischen gemessenen As bei Extraktionsmethoden und verfügbaren As im Tierversuch wurde für die Hydroxylamine-hydrochlorid-Methode berechnet ($r = 0,88$). Die derzeitigen Boden-Extraktionsmethoden sind nicht genauer als die in-vitro-Gastrointestinal-Methode von Rodriguez et al. (1999).

Quelle:	Rodríguez, R.; Basta, N.; Casteel, S. & Pace, L. (1999): An In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. In: Environmental Science & Technology, 33, S. 642-649.
---------	--

Organismus: Mensch (Modell)

Männliche Junge (Wild-)Schweine (*Sus Scrofa*) (Gewicht zwischen 10 - 12 kg)

Matrix: 15 real kontaminierte Böden aus 2 Standorten: gealtert (zwischen 20 und 50 Jahren)
luftgetrocknet und auf < 250 µm gesiebt
Referenzmaterial: reines Natriumarsenat (Na_2AsO_4) oral verabreicht

Schadstoff: As-Gesamtgehalt: 401 – 17.460 mg/kg (pH: 2,6 - 7,7)
As-Gehalt extrahiert: 2,61 – 3,17 mg/l

Versuchsdesign:

Vergleich der Verfügbarkeiten von As aus Böden mittels in-vitro-Gastrointestinal-Methode (mit und ohne Absorption), PBET-Modell und in-vivo-Versuch mit Schweinen.

Extraktionsverfahren:

IVG (in-vitro-gastrointestinal)

- Sequentielle Extraktion von As aus Böden über Magen- und Darmphase
- In Magenphase niedriger pH 1,8 (mit HCl) und in Darmphase steigender pH auf 5,5 (mit NaHCO_3)
- 4 g Boden in 200 g Teig (als Träger, wie bei in-vivo-Test) mit 600 ml synthetischer Magensaft
- Die Lösung wird durch den Durchfluss von Argongas gemischt
- Am Versuchsende nach 1 h mit Pipette 40 ml abnehmen, zentrifugieren bei 10000 U/min für 15 min und Filterung durch einen 0,45 µm Filter, angesäuert bis pH 2 mit konzentrierter HCL und analysiert (alle in-vitro-Tests sind Dreifachbestimmungen)

IVG-AB (in-vitro-Gastrointestinal mit Absorption)

- Modifizierte Methode, in der mit Eisenhydroxid-Gel (10 g) die Absorption von As simuliert wird (Methode ist wie bei IVG nur das Eisenhydroxid-Gel als Absorber anwesend ist; nach Versuchsende wird Eisenhydroxid-Gel analysiert)

PBET (physiological based extraction test)

- Siehe Ruby et al., 1996

Analytik:

As-Gehalt (extrahiert) sowie im Urin: ICP-HG

Ergebnis:

relative Bioverfügbarkeit von As im Tierversuch (in vivo)

- Relative Bioverfügbarkeit wird durch UEF (urinary excretion fraction) ermittelt
- Relative Bioverfügbarkeit im Tierversuch von 2,7 – 42,8 %

relative Bioverfügbarkeit von As durch chemische Extraktion (in vitro)

- Lineare Korrelation zwischen extrahierten As im IVG-Modell (Magen- bzw. Darmphase) und in-vivo-Versuch ($r = 0,83$ und $0,82$) sowie IVG-AB-Modell und in-vivo-Versuch ($r = 0,80$ und $0,79$)
- Keine statistische Äquivalenz zwischen PBET (Magen- bzw. Darmphase) und in-vivo-Versuch ($r = 0,51$ und $0,75$)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Alle IVG-Methoden extrahieren ungefähr gleiche Mengen an As und ermöglichen somit Annahmen zur Bioverfügbarkeit von As in kontaminierten Materialien und können so eine Kostenreduzierung bei der Sanierung von As-kontaminierten Flächen erzielen. Der Einfluss von Nahrungsmitteln wirkt sich auf die Auflösung von As in dieser in-vitro-Methode aus (Mechanismus aber unklar). Der Zusatz von Eisenhydroxid-Gel als Absorber hat kleine Auswirkung auf den R-Wert der linearen Regression zwischen IVG-Methode und in-vivo-Test. Der Nachteil am PBET ist, dass keine Nahrungsmittel im synthetischen Magensaft sind. Die PBET-Lösung beinhaltet nur etwa 1/10 der Pepsin-Konzentration im Vergleich mit der IVG-Lösung.

Quelle:	Rotard, W.; Mailahn, W.; Knoth, W. & Pribyl, J. (1999): Abschätzung der Absorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in kontaminierten Materialien und Böden durch ein in vitro-Digestions-Testsystem. In: Fischer, M. (ed.): Beiträge zur umwelthygienischen Standardsetzung, Eigenverlag Verein WaBoLa. S. 201-236.
---------	--

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: 20 verschiedene Böden; Siebung: <2 mm (und Trocknung)

Schadstoff: Anorganika: As, Pb, Cd, Cr, Fe, Hg, Cu, Mn, Ni, Zn
Organika: PCDD/PCDF

Versuchsdesign:

Abschätzung der Absorptionsverfügbarkeit (AV) von Schadstoffen in kontaminierten Materialien und Böden gemäß DIN 19738 (siehe Rotard, 1995). Es wird eine zusätzliche Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität (KAK_{pot}) und des organischen Kohlenstoffgehalt (C_{org}) durchgeführt um mögliche Korrelationen zur Verfügbarkeit herauszufinden. Die Messung der Mobilisierung erfolgt für die Magen- und Darmstufe (saurer und schwach alkalisches Milieu).

Extraktionsverfahren:

- Gemäß DIN 19738 (siehe Rotard, 1995)
- die synthetischen Verdauungssäfte stammen überwiegend vom Schwein
- Durchführung mit 5 g Probenmaterial

Analytik:

- Anorganika: nach Königswasseraufschluss mittels ICP-MS, ICP-AES oder AAS
- Organika: nach Lösemittel-Extraktion im Soxhlet (oder ASE) mittels GC, GC-MS oder HPLC

Ergebnis:

Messung der Mobilisierung der Anorganika (Absorptionsverfügbarkeit bei n = 5 Versuchen mit Rezeptur II) ergab:

- Fe: generell sehr niedrige AV in Magen- und Darmstufe (AV: 0,9 - 76,8 % Magenstufe und 1,8 - 65,8 % Darmstufe)
- Cr: eher niedrige AV; bei niedrigen Königswasser-Gehalten auf Darmstufe kaum nachweisbar (AV: 0 - 7,6 % Magenstufe und 0% Darmstufe)
- Cd: auf der Magenstufe oft 100 % und trotz niedrige Gesamtgehalte in Bodenproben gut nachweisbar; auch auf Darmstufe noch nachweisbar (AV: 64 - 100 % Magenstufe und 0 - 42 % Darmstufe)
- Pb: wird in Magenstufe gut mobilisiert; in Darmstufe flokkt Pb als Hydroxid aus und wird an Feststoffmatrix adsorbiert (AV: 2,2 - 100 % Magenstufe und 1,4 - 5,7 % Darmstufe; n = 4)
- Mn: wird in Magenstufe sehr gut mobilisiert; wird in der Darmstufe nicht so stark ausgeflockt (AV: 26 - 100 % Magenstufe und 3,2 - 61 % Darmstufe)
- Cu: auf Magenstufe meist hohe AV; in der Darmstufe steigt AV (AV: 9,8 - 100 % Magenstufe und 11,5 - 100 % Darmstufe)

- Ni: AV können von Magen- zur Darmstufe ansteigen (nicht so hoch wie bei Cu) (AV: 9,1 - 100 % Magenstufe und 10,3 - 97 % Darmstufe)
- Zn: ist in vielen Enzymen und Proteinen koordinativ gebunden, daher hohe Blindwerte an Zn, womit die Darmstufe nicht mehr auswertbar ist (AV: 23,7 - 62 % Magenstufe)
- As: Steigerungen und Absenkungen in der Magen- und Darmstufe zu beobachten, weil As in sehr unterschiedlichen Formen an die Feststoffmatrix gebunden (AV: 0,9 - 76,8 % Magenstufe und 1,8 - 65,8 % Darmstufe)
- Hg: die AV wird durch sehr unterschiedliche Bindungsformen in der Matrix bestimmt (AV: 35 % Magenstufe und 9,7 % Darmstufe; n = 1)

Messung der Mobilisierung der Organika ergab:

- PCDD/PCDF: Absorptionsverfügbarkeit (AV) der Dachbodenstaubproben lagen mit 0,11 % bzw. 0,25 % für die Summe und I-TEq deutlich über den Werten für vergleichbar belastete Bodenproben; AV bei Bodenproben zwischen 0,03 % und 1,6 %

Schlussfolgerungen der Autoren:

Es konnten gute Korrelation zwischen der Absorptionsverfügbarkeit für As und dem C_{org} -Gehalt nachgewiesen werden. Hingegen sind keine guten Korrelationen mit KAK_{pot} zu erhalten.

Die Vergleichsuntersuchungen zwischen Schütteln und Rühren zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Absorptionsverfügbarkeit.

Auf der Magenstufe unterscheiden sich die Rezepturen I, II, III und HASE (Rezeptur nach Hack, 2002) nicht wesentlich voneinander. Auf der Darmstufe sind die Unterschiede deutlicher. Für die Rezeptur III wurden höhere Absorptionsverfügbarkeiten bei As, Cd und Mn festgestellt. Eisen war in den untersuchten Bodenproben fest in die Matrix eingebunden und konnte nicht nennenswert mobilisiert werden.

Weil insbesondere Gallensäuren im Dünndarm absorbiert und zurückgewonnen werden, soll die Rücklösung der Galle mit Na_2CO_3 -Lösung diesen Schritt teilweise simulieren und somit am organischen Niederschlag adsorbierte PCDD/PCDF remobilisieren.

Das Testsystem ist geeignet zur Simulation der Digestion (durch Hand-zu-Speichel-Kontakt oder Inhalation und anschließendem Verschlucken) anorganischer und organischer Schadstoffe aus festen Matrices, wie Bodenproben, Innenraumstäube sowie Schleif- und Sägestäube. Es können ebenfalls Nahrungsmittel simulierende Hilfsstoffe wie Milchpulver hinzugegeben werden (unter der Bedingung niedriger Blindwerte).

Anmerkungen:

Der Begriff Absorptionsverfügbarkeit ist von Prof. Rotard geprägt worden. Die Absorptionsverfügbarkeit ist dem Begriff der Resorptionsverfügbarkeit gemäß der Veröffentlichung von Rotard et al. (1995) gleich zu stellen.

Quelle: Rotard, W.; Christmann, W.; Knoth, W. & Mailahn, W. (1995): Bestimmung der resorptionsverfügbaren PCDD/PCDF aus Kieselrot - Simulation der Digestion mit Böden. In: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, 7, S. 3-9.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Technisches Substrat: Kieselrot (Laugungsrückstand einer Kupferhütte in Marsberg, NRW)

Schadstoff: PCDD/PCDF

Versuchsdesign:

Entwicklung eines in-vitro-Modells zur Simulation der Digestion mit Böden. Der prozentuale Übergang von PCDD/PCDF aus Kieselrot in das wässrige Modellgemisch wird als Resorptionsverfügbarkeit beschrieben.

Extraktionsverfahren:

- Sequentielle Extraktion von PCDD/PCDF aus Böden
- Kieselrotproben mit Modellgemischen von Speichel, Magensaft, Zwölffingerdarmsaft und Gallensaft aufeinanderfolgend geschüttelt (verschiedene Dauer)
- 2 h Zentrifugieren bei 6000 U/min (2500 g) zur Feststoffabtrennung
- Zur Kontrolle Membranfiltrationen (0,45 µm)
- n-Hexan-Extraktion (für 24 h mit Extraktionsmitteldurchsatz von 0,5 l/h) am Rotationsperforator
- 3 verschiedene Rezepturen für Digestions-Modellgemische sowie Trinkwasser wurden getestet
- z. T. sehr umfangreiche Zutaten (außer Rezeptur I) für Modellmixturen
- Zusammensetzung von Rezeptur III: Speichel (KCl, KSCN, NaH₂PO₄, Na₂SO₄, NaCl, Harnstoff, Harnsäure, α-Amylase, Mucin), Magensaft (NaCl, NaH₂PO₄, KCl, CaCl₂, NH₄Cl,

HCl, Glucose, Glucuronsäure, Harnstoff, Pepsin, Rinderserumalbumin, Mucin, N-Acetylneuraminsäure, Glucosaminhydrochlorid), Zwölffingerdarm (NaCl, NaHCO₃, KH₂PO₄, KCl, MgCl₂, CaCl₂, Harnstoff, Rinderserumalbumin, Pankreatin, Lipase, Stearinsäure), Gallensaft (NaCl, NaHCO₃, KCl, CaCl₂, Galle, lyophilisiert vom Huhn, Rinderserumalbumin, Harnstoff)

Analytik:

GC-MS

Ergebnis:

Die Kieselrot-Gesamtfraction enthielt gesamt 6,05 mg PCDD/PCDF /kg TM (63 µg I-TEq/kg TM). Die Feinstaubfraction (≤ 20 µm) betrug 4 % der Gesamtmenge und enthielt 34,7 mg PCDD/PCDF /kg TM (292 µg I-TEq/kg TM), also etwa das Fünffache des Gesamtgehaltes. Dies bedeutet eine Grenzwertüberschreitung gemäß Gefahrstoffverordnung von 5 µg/kg für 8 hochtoxische Kongenere.

Es wurde eine Resorptionsverfügbarkeit für PCDD/PCDF in Kieselrot von 2 % (Rezeptur III) nachgewiesen. Die Rezepturen I und II zeigten eine geringere Mobilisierung.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Dieses Modell könnte eine Methode zur Abschätzung der Resorption von PCDD/PCDF aus Bodenpartikeln nach oraler Aufnahme sein. Das Modell soll zusätzlich noch in Hinblick auf Korrelation mit in-vivo-Daten aus Tierversuchen validiert werden.

Quelle:	Ruby, M.; Davis, A.; Schoof, R.; Eberle, S. & Sellstone, C. (1996): Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. In: Environmental Science & Technology, 30, S. 422-430.
---------	---

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Böden: Bergbauabfallmaterialien (pH-Wert von 2,4 - 4,9), real kontaminierte Böden und Hausstaub (beide pH-Wert von 6,6 - 7,8);
TOC-Gehalte zwischen 0,6 - 12,8 %, bei Hausstaub 42 % (nur für As)
Trocknung (24 h, 50 °C) und Siebung (< 250 µm)

Schadstoff: Pb (1388 - 10230 mg/kg; n=7) und As (170 - 3900 mg/kg; n=3)

Versuchsdesign:

Abschätzung der Bioverfügbarkeit von Metallen aus einer festen Matrix mittels in-vitro-Test (PBET = Physiologie-basierender Extraktionstest) durch Simulation des Gastrointestinaltrakts. Dazu Vergleichsuntersuchungen mit in-vivo-Verfahren (Tierversuche).

Extraktionsverfahren:

PBET

- Sequentielles Extraktionsverfahren von Pb und As aus Böden über Magen- und Darmphase
- pH-Werte für Magensimulation repräsentieren nüchternen (pH 1,3), durchschnittlichen (pH 2,5) und gesättigten (pH 4,0) Status
- pH-Wert für Dünndarmsimulation auf 7,0
- synthetischer Magensaft: 1,25 g Pepsin, 0,5 g Zitrat, 0,5 g Malat (Apfelsäure), 420 µl Milchsäure und 500 µl Essigsäure
- synthetischer Darmsaft: 70 mg Gallensalze und 20 mg Pankreatin
- Durchführung: 0,4 g Bodenmaterial mit 40 ml synthetische Magensaft in 250 ml PE-Kolben mit 70 µm Fritte am Deckel und von unten Durchfluss von Argon (1,0 L/min) in einem Wasserbad (37°C); mit 1 L deionisiertes Wasser mit 12 N HCl pH-Werteinstellungen; turbulente Durchmischung durch Argonfluss; danach Neutralisation durch NaCO₃ auf pH 7,0 und Zugabe von synthetischen Darmsaft
- Gewählte Magen-Inkubationszeit von 1 h und Dünndarm-Transferzeit 4 h
- Entnahme von jeweils 2 ml Probe aus Magen-/Darmmischung (jeweils in drei zeitlichen Abständen: für Magen nach 0,33, 0,66 und 1 h und bei der Darmphase nach 2,2, 3,2 und 4,2 h nach Versuchsbeginn); danach jeweils bei 2.100g, 25 min zentrifugieren (flüssige Phase dekantieren)

In vivo

- Ingestionsmodell mit Tieren (Pb-Gehalte im Blut von Ratten gemessen und As-Gehalte im Urin von Kaninchen und Primaten)

Ergebnis:

Die sequentielle Extraktion mittels PBET ergab eine relative Resorptionsverfügbarkeit für Pb von 1,3 – 83 % (basierend auf das maximal gelöste Pb in der Magenphase) und 0,6 – 54 % in

der Darmphase (basierend auf das maximal gelöste Pb in der Magenphase). In Ratten beträgt die Resorption für Pb 8,7 – 41 %.

Die relative Resorptionsverfügbarkeit von As beträgt 31 – 50 % (berechnet aus durchschnittlich gelöste As-Menge in Dünndarmsimulation dividiert durch Gesamt-Gehalt von As). Die Bioverfügbarkeit (in vivo) im Tiermodell beträgt 20 – 48 %.

In der Dünndarmsimulation stellt sich ein Gleichgewicht der As-Konzentration ein. Das Ergebnis ist mittels Doppelbestimmung abgesichert.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Lineare Korrelation zwischen in-vivo- (mit Sprague-Dawley-Ratten) und in-vitro-Tests beträgt für Pb $r^2 = 0,93$ (n=7). Die PBET-Ergebnisse für Arsen zeigen überbewertete Bioverfügbarkeiten im Vergleich zu in-vivo-Tests (Kaninchen und Primaten). Das PBET-Verfahren ersetzt aber keine in-vivo-Tests, kann aber herangezogen werden, wenn keine Tierversuchsstudien vorliegen.

Die Lösung von Pb in der Magenphase ist stark pH abhängig, da die Höhe der Lösung bis auf 65 % sinkt (durchschnittlich 57 %), wenn der pH-Wert in der Magensimulation von 1,3 zu 2,5 angehoben wird. Die Löslichkeit von As sinkt dabei um nur 16 % (pH-Überwachung in Magenphase für As weniger wichtig als für Pb).

Durch die Neutralisation in der Dünndarmsimulation ist die Pb-Menge aus der Lösung höher als die von As, was im Einklang mit Adsorptions- und Ausfällungsprozessen von Pb (nicht aber As) im neutralen pH-Bereich steht.

Die Unterschiede der Bioverfügbarkeiten zwischen Kaninchen- und Affen-Modell sind mehr in der Physiologie der Tiere als in der Bodenmatrix begründet. Der organische Kohlenstoff stellt eine Sorptionsoberfläche für im Boden vorkommendes Pb dar, das im Magen-Darm-Trakt desorbiert werden kann.

Die PBET erlaubt die Abschätzung der flächenspezifischen Bioverfügbarkeiten von Pb und As aus Böden zwecks der Expositionsabschätzung im Einzelfall. Die im PBET ermittelte Bioverfügbarkeiten für As von 10 – 25 % in Böden und Hausstaub wurden durch die staatliche Regulierungsbehörde (Oklahoma und Michigan) für den Gebrauch bei flächenspezifischen Expositionsabschätzungen akzeptiert.

Anmerkungen:

Die turbulente Durchmischung mit Argon kann als zu aggressiv angesehen werden und überbewertet die Mischung im Magen eines Kindes.

- Resorptionsverfügbarkeit = Die Fraktion des Gesamt-Gehaltes von Pb und As, die im Magen in Lösung gebracht wird und verfügbar ist für die Absorption während des Transfers durch den Dünndarm
- Absolute Bioverfügbarkeit = aufgenommene Fraktion, die in den Kreislauf des Organismus absorbiert wird
- Relative Bioverfügbarkeit = Bioverfügbarkeit im Boden relativ zur Lösung in Wasser (z.B. Bioverfügbarkeit von Pb für Kinder = 50 % und relative Bioverfügbarkeit im Tierversuch = 20 %, dann kann der Wert der Bioverfügbarkeit für Kinder um den Faktor 0,5 korrigiert werden, d.h. dass die absolute Bioverfügbarkeit für Kinder 10 % beträgt)

Quelle:	Schneider, K.; Schuhmacher-Wolz, U.; Oltmanns, J. & Kalberlah, F. (2002): Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des Bodens mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Umweltbundesamt, 107
---------	---

Organismus: Mensch (oral und dermal)

Matrix: Kontaminierter Boden

Schadstoff: PAK (BaP, Naphthalin)

Versuchsdesign:

Siehe Anmerkungen ¹⁾ und ²⁾

Analytik:

Empfohlene Messverfahren für PAK:

GC-MS, HPLC-UV/DAD/F (gemäß Merkblatt Nr. 1 des LUA-NRW, 1994)

Ergebnis:

Die Bioverfügbarkeit von BaP bei dermalen Exposition (in-vivo- und in-vitro-Versuche) beträgt in mehreren Untersuchungen ¹⁾ ca. 25 %. Demnach ermittelt sich ein Faktor für die relative Verfügbarkeit aus dem Faktor 0,25 und der Expositionsdauer von 5 h (ungünstiger Fall): $0,25 \times 5 \div 24 = \underline{0,052}$

Die angenommene Resorption von Naphthalin bei oraler Exposition beträgt 85 % ²⁾.

Für ein Biomonitoring von PAK-Belastungen an exponierten Personen ist die beste ausgearbeitete Methode die Bestimmung von 1-Hydroxypyren im Urin.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Prüfwertvorschläge für BaP und PAK

Nutzungsszenario	Kinderspielflächen	0,5 mg/kg
	Wohngebiete	0,5 mg/kg
	Park- und Freizeitanlagen	1 mg/kg
	Industrie- und Gewerbegebiete	5 mg/kg

Prüfwertvorschläge für Naphthalin

Nutzungsszenario	Kinderspielflächen	10 mg/kg
	Wohngebiete	10 mg/kg
	Park- und Freizeitanlagen	-
	Industrie- und Gewerbegebiete	100 mg/kg

Anmerkungen:

¹⁾ Yang et al. (1989), Wester et al. (1990), Lonardo et al. (1999)

²⁾ Battelle (1980)

Quelle: Schroder, J.; Basta, N.; Casteel, S.; Evans, T.; Payton, M. & Si, J. (2004): Validation of the In Vitro Gastrointestinal (IVG) Method to Estimate Relative Bioavailable Lead in Contaminated Soils. In: Journal of Environmental Quality, 33, S. 513-521.

Organismus: Mensch (oral - Modell)

Männliche junge (5 - 6 Wo. alt) Schweine (10 - 12 kg)

Matrix: 18 kontaminierte Böden (siehe Rodriguez et al., 1999);

luftgetrocknet und Siebung (<250 µm)

Schadstoff: Pb (1270 - 14200 mg/kg);

Begleitkontaminationen von As, Cd und Zn

Versuchsdesign:

Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Pb mittels in-vitro-Gastrointestinal-Methode (mit und ohne Zugabe von Nahrungsmitteln) im Vergleich mit der gemessenen relativen Bioverfügbarkeit aus in-vivo-Versuchen.

Extraktionsverfahren:

IVG (in-vitro-Gastrointestinal)

- Sequentielle Extraktion von Pb aus Böden über Magen- (GE: gastric extraction) und Darmphase (IE: intestinal extraction) nach Rodriguez, 1999
- Als Nahrungsmittel in den Untersuchungen wurde Teig hinzugefügt
- Die Magenlösung besteht aus 0,15 M NaCl und 1 % Pepsin (vom Schwein)
- Mischung von 600 ml Magenlösung mit 4,0 g Boden und entweder mit 0 g oder 200 g Teig; pH auf 1,8 mit HCl halten; anaeroben Bedingungen werden mit Durchfluss von Argongas erzeugt; Simulation der Magenmischung erfolgt während des Versuchs mit einem Rührer (100 U/min); alle Versuchsgefäße in einem Wasserbad bei 37°C
- Nach Versuchsende (1 h) 40 ml der Magenlösung entnehmen und analysieren
- Für die Darmphase (IE) erfolgt der Zusatz von gesättigter NaHCO₃-Lösung und 2,10 g Gallenextrakt und 0,21 g Pankreatin (beides vom Schwein) sowie einem Anti-Schäumungsmittel (Dekanol)
- Nach Versuchsende (1 h) 40 ml der Darmlösung entnehmen und analysieren
- Magen- und Darmlösung nach Entnahme zentrifugieren (5.211 g; 15 min) und Filterung durch 0,45 µm Membranfilter; anschließend mit HCl auf pH 2

in vivo

- als Nahrungsmittel ist in den Untersuchungen wurde ein Nahrungsprodukt für Bauern verwendet, das hier als Teig bezeichnet wird und als 5 - 10 g Teigkugeln verabreicht mit 100 mg Boden auf eine 5 g Teigkugel

Analytik:

- für IVG: ICP-AES
- in vivo (Gewebe): GF-AAS (graphite furnace atomic absorption spectroscopy)

Ergebnis:

IVG

- Resorptionsverfügbarkeit für IVG-GE mit Teig: 0,70 - 36,3 % (Mittel 23,0 %)
- Resorptionsverfügbarkeit für IVG-GE ohne Teig: 1,4 - 64,4 % (Mittel 32,2 %)
- Resorptionsverfügbarkeit für IVG-IE mit Teig: 0,02 - 1,16 % (Mittel 0,56 %)
- Resorptionsverfügbarkeit für IVG-IE ohne Teig: 0,03 - 3,23 % (Mittel 1,06 %)

in vivo

- Relative Bioverfügbarkeit für Pb in unterschiedlichen Schweinegewebe (Mittelwerte in Klammern):
1 – 87 % (51 %) im Blut, 0 – 110 % (55 %) in Leber, 1 – 124 % (49 %) in Nieren, 0,04 – 94 % (47 %) in Knochen
- Ergebnisse vergleichbar mit denen aus Ruby, 1999 (Relative Bioverfügbarkeit 1 – 90 %)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Es besteht die Möglichkeit, dass die Phytinsäure (durch Zugabe von Teig) die Resorptionsverfügbarkeit von Pb reduziert. Es konnten gute lineare Korrelationen zwischen IVG-GE mit Teig ($r > 0,76$), IVG-IE mit Teig ($r > 0,56$) und IVG-GE ohne Teig ($r > 0,81$) zu den in-vivo-Bioverfügbarkeiten von Pb (in Blut, Niere, Leber und Knochen) nachgewiesen werden. Somit können die drei Extraktionsmethoden (IVG-GE und IVG-IE mit Teig sowie IVG-GE ohne Teig) als geeignetes Screening-Tool für die Bestimmung der Bioverfügbarkeit von Pb auf kontaminierten Flächen empfohlen werden.

Die IVG-Methode ist geeignet zur Abschätzung der relativen Bioverfügbarkeit von As, Cd und Pb in kontaminierten Böden.

Quelle:	Tang, X.-Y.; Tang, L.; Zhu, Y.-G.; Xing, B.-S.; Duan, J. & Zheng, M.-H. (2006): Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing using an in vitro test. In: Environmental Pollution, 140, S. 279-285.
---------	---

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: 13 real kontaminierte Böden aus öffentlichen Bereichen in Beijing
Entnahmetiefe: 0-5 cm; Trocknung an der Luft; Siebung: < 2 mm; pH-Wert: 7,13 - 7,55; OC: 0,75 - 6,23 %

Schadstoff: PAK (0,112 - 27,8 µg/g)

Versuchsdesign:

Evaluierung der oralen Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus oberflächennahen Böden mittels eines physiologienahen in-vitro-Tests unter Berücksichtigung der jeweils simulierten Bedingungen im Magen und im Dünndarm.

Extraktionsverfahren:

- Bodenvorbehandlung: nur Material < 0,25 mm verwendet
- In-vitro-Test: PBET (nach Ruby et al., 1996)

Analytik:

GC-MS

Ergebnis:

Die Sorption von hydrophoben organischen Molekülen ist sehr stark abhängig vom organischen Kohlenstoffgehalt des Substrates. Der Biomassenanteil ist eine sehr wichtige Variable in Bezug auf die PAK-Verunreinigung von Böden

Die Resorptionsverfügbarkeit beträgt im Dünndarmbereich 9,2 - 60,5 % und im Magenbereich 3,9 – 54,9 %. Die Resorptionsverfügbarkeit einzelner PAK-Verbindungen in Böden nimmt generell ab mit steigender Anzahl der Ringanzahl der PAK (unter Magen- sowie Dünndarmbedingungen). Die Rate der Resorptionsverfügbarkeit einzelner PAK-Verbindungen im Magen zu denen im Dünndarm nimmt generell ab mit abnehmender Ringzahl, dies zeigt einen relativ ausgeprägten Effekt der Gallenflüssigkeit auf die verbesserte Resorptionsverfügbarkeit von PAK mit hoher Ringanzahl charakterisiert durch ihren K_{OW} -Wert.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die orale Resorptionsverfügbarkeit des Gesamtgehaltes der bodengebundenen PAK ist in der Simulation des Dünndarmbereiches signifikant höher als im Magen. Das Ergebnis, dass die Gallenflüssigkeit auf einer höheren Ebene als die kritische Mizellenkonzentration die Oberflächenspannung der Verdauungssäfte wesentlich reduzieren könnte, welche für die Verfügbarkeit der PAK zur Absorption im Verdauungstrakt verantwortlich sein könnte, zeigt wie wichtig eine vorsichtige Festlegung von verlässlichen Bodenkriterien für PAK ist.

Quelle: Türk, T.; Pelzer, G. & Schmotz, W. (2001): Zur Rolle der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe im Direktpfad Boden-Mensch - Ableitung von regionalen Maßnahmenwerten nach der Bundes-Bodenschutzverordnung am Beispiel eines Landkreises mit großflächig schädlichen Bodenveränderungen. In: Bodenschutz, 4, 120-126.

Organismus: Mensch, Direktpfad Boden-Mensch

Matrix: Real kontaminierter Boden aus dem Landkreis Goslar

Schadstoff: As, Cd und Pb

Versuchsdesign & Extraktionsverfahren:

Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit mittels in-vitro-Verfahren (gemäß E DIN 19738:01.99 und DIN EN 71-3) zur Herleitung von regionalen Maßnahmenwerten.

Ergebnis:

Das Extraktionsverfahren gemäß DIN EN 71-3 wird zur Beurteilung der Resorptionsverfügbarkeit als weniger repräsentativ betrachtet, da nur mit HCl extrahiert wird (pH-Wert 1 - 1,5; Dauer: 2h).

Resorptionsverfügbarkeit für As, Cd und Pb nach E DIN 19738:01.99

	As		Cd		Pb	
	KW	% RV	KW	% RV	KW	% RV
Minimum	25,0	3,0	2,0	15,7	240	0,5
Median	87,2	14,7	3,3	49,0	1.600	8,1
90. Perzentil	657	21,9	21,1	90,3	10.680	17,3
Maximum	12.000	25,5	64,0	166,7	44.000	23,0
n	33		39		30	

KW: Gehalt im Königswasseraufschluß in mg/kg TM

% RV: resorptionsverfügbare Anteil von KW in %

Zu beachten ist, dass es sich um jeweils separate Perzentilauswertungen für KW und % RV handelt.

Die Zeilenwerte je Element bilden demnach keine zusammengehörigen Wertepaare.

Mögliche regionale Maßnahmenwerte für Kinderspielflächen im Landkreis Goslar

- Die Ermittlung der regionalen Maßnahmenwerte basiert auf der Annahme des ungünstigeren Falls (90. Perzentil).

Angaben in mg/kg	Prüfwert der BBodSchV			regionale Maßnahmenwerte		
	As	Cd ¹	Pb	As	Cd ¹	Pb
„Kinder-spielflächen“	25	10	200	50	10	400

¹⁾ Für Wohngärten und ländliche Gebiete mit hoher Eigenversorgung ohne Regelungen zum Umgang mit Cd-anreichernden Nutzpflanzen gelten 2 mg/kg.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit ist ein aussagekräftiges Verfahren für die innere Exposition gegenüber bodengebundenen Schadstoffen in der Einzelfallprüfung. Die regionalen Maßnahmenwerte sind nicht übertragbar (nur für diese Bodentypen). Empfohlen wird eine integrierte Betrachtung von Resorptionsverfügbarkeit und Biomonitoring-Studien.

Der Cd-Maximalwert von 166,7 % ist deutlich über dem mit Königswasser extrahierbaren Anteil (Probe: sandig-lehmiger Mutterboden mit Cd-Gehalt von 8,1 mg/kg). Der Wert zeigt Unsicherheiten des Verfahrens (Königswasserextrakt) auf, die sich gerade im Bereich der Nachweisgrenze bemerkbar machen.

Anmerkungen:

Anmerkungen zu dem Beitrag von Türk et al. (2001) kommen von Borries (2002): Resorptionsverfügbarkeit und Gefahrenbewertung für den Direktpfad Boden-Mensch. In: Bodenschutz, 2, S. 48-49.

Einwände gegen „regionale Maßnahmenwerte“:

Eine Regionalisierung von Prüf-, Maßnahmen- und Vorsorgewerten ist durch die Rechtsverordnung durch die Bundesregierung nicht vorgesehen. Die Umrechnung eines Prüfwertes in einen Maßnahmenwert kann nur dann erfolgen, wenn damit die wirksame Exposition des Schutzguts zutreffend beschrieben werden kann. Beim Direktpfad sollte dazu die Verteilung der regionalen Resorptionsverfügbarkeit möglichst schmal sein, was im vorliegenden Fall nicht gegeben ist. Die Maßnahmenwerte sind grundsätzlich nur dann abzuleiten, wenn geeignete Verfahren zur Verfügung stehen, welche die Gefährdung des Schutzgutes direkt wiedergeben (Ausnahmeregelungen für PCDD/PCDF beim Direktpfad sowie für Schwermetalle bei Grünland).

Vorschlag von Borries (2002):

Als Bezeichnung kann alternativ „regionaler Eingriffsschwellenwert (ESW_{reg})“ lauten (in Anlehnung an den Begriff des Eingriffs im Verwaltungsverfahrensgesetz). Die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit erfolgt, wenn die mit der Analytik für den Prüfwert gemessene Belastung den ESW_{reg} überschreitet.

Weiteres Vorgehen könnte folgendermaßen aussehen: die Validierung mit in-vivo-Verfahren (Fütterungsversuche), die Ermittlung der Elementverbindungen (Spezies) mit chemischen, mineralogischen und röntgenografischen Verfahren erfolgen, um daraus – über deren physikochemische Eigenschaften – auf die innere Exposition zu schließen sowie das Heranziehen von Human-Biomonitoring (allerdings keine Trennung nach Aufnahmepfaden und –quellen).

Es erfolgte durch die Bearbeiter eine Anfrage an Herrn Türk bezüglich der hohen Resorptionsverfügbarkeit für Cd per Email.

Zitat von Herrn Türk (2009):

„Hallo Herr Kaiser, die 166% Resorptionsverfügbarkeit sind messtechnisch bedingt. Das wollten wir nicht unterschlagen, zumal die Methode eben auch größeren Messschwankungen unterliegt. Eine Ursache für Resorptionsverfügbarkeits-Werte >100% ist, dass die Resorptionsverfügbarkeit auf den im Königswasseraufschluss (=KöWa) ermittelten Schwermetallanteil bezogen wird, der Messfehlern unterliegt. Der im Königswasser ermittelte Anteil kennzeichnet nur näherungsweise bzw. nicht immer den Gesamtanteil des Elements am Boden, d. h. den durch Totalaufschluss ermittelbaren Anteil (Totalaufschluss: alle Verfahren, die den gesamten Boden in Lösung bringen). Der Gehalt im Totalaufschluss liegt i.d.R. höher als der im Königswasser, wo gerade bei Schwermetallen Rückstände verbleiben. Andererseits unterliegt auch der Resorptionsverfügbarkeits-Wert Unsicherheiten.

Kommt es dann zu einer ungünstigen Kombination (also: Unterschätzung des Elementgehaltes im Feststoff und gleichzeitig Überschätzung des Resorptionsverfügbarkeit-Anteils), dann können unrealistische RV-Werte >100% die Folge sein, d.h. hier muss man mit einer vollständigen Auflösung von Cd im Verdauungstrakt rechnen. Das wollte ich im Artikel zum Ausdruck bringen.

Der Gesamtgehalt an Cd im Boden war bei dem 166 %-Ergebnis niedrig. Das zeigt, dass zu geringe Werte die Unsicherheiten der Aussage durchaus erhöhen können. Man sollte die Resorptionsverfügbarkeit ohnehin nur bei Prüfwertüberschreitungen Direktpfad ermitteln.

Ich hoffe, das hilft Ihnen. MfG Thomas Türk”

Quelle: van de Wiele, T. R.; Verstraete, W. & Siciliano, S. D. (2004): Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Release from a Soil Matrix in the In Vitro Gastrointestinal Tract. In: Journal of Environmental Quality, 33, S. 1343-1353.

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: Gealterter real kontaminierter Boden aus Freizeitpark (Belgien), der in 20 Jahren durch atmosphärische Deposition der naheliegenden Industrie kontaminiert wurde;

Entnahmetiefe: 0-6 cm; 94 % Sand, 4 % Schluff, 2 % Ton; TOM = 3,3 %; pH (H₂O) = 6,5; Siebung: < 2 mm

Schadstoff: PAK (49 ± 1,5 mg/kg)

Versuchsdesign:

Abschätzung der Bioverfügbarkeit von PAK im Magendarmtrakt des Menschen mittels SHIME (Simulator of the Human Intestinal Microbial Ecosystem) Reaktor unter Berücksichtigung der drei Bereiche des Magens, Zwölffingerdarms und des Kolons (Grimmdarm)

Extraktionsverfahren:

- PAK-Freisetzung definiert als die Fraktion, die im Extraktüberstand nach Zentrifugation (bei 1.500 × g für 5 min) übrig bleibt
- Sequentielle Extraktion durch 3 unterschiedliche Digestionsmodelle (Magen, Zwölffingerdarm, Kolon); Durchführung jeweils mit 20 g Boden

Magen-Modell

- Effekte von pH-Wert, Wasser/Feststoff-Verhältnis (L/S) sowie der Zusatz von Nahrungsmitteln auf die PAK-Freisetzung wurden untersucht
- 200 ml Salzlösung (0,1 M KHCO₃ und 0,1 M NaCl) auf 20 g Boden (d. h. L/S 10); mit 1,3 ml 5 M HCl auf pH 1,5 und dann Pepsin (vom Schwein) der Lösung hinzufügen (10 mg Pepsin / l Bodensuspension)
- Bodensuspension wurde für 2 h bei 37°C mit 150 U/min gerührt
- pH-Effekte wurden durch Verwendung von Wasser evaluiert (vergleichbar zur DIN 38414 S4:1984)
- Einfluss von Nahrungsmittel (Zugabe in flüssiger Form) bei L/S 40 getestet; Nahrungsinhalt pro Liter: 5 g Nutrilon (Nahrungsmittel für Kleinkinder: 56 % Laktose, 12 % Fett und 10 %

Kasein) und 3 g Kartoffelstärke, 1 g Arabino-galactan (Pentosan), 2 g Pektin, 1 g Xylan, 0.4 g Glucose, 4 g Mucin and 0.5 g Cystein, 3 g Hefeextrakt und 3 g Pepton

Zwölffingerdarm-Modell

- 20 g Boden, der bereits durch eine L/S = 10 Magendigestion gegangen ist (ohne Zentrifugation), wird 100 ml Bauchspeicheldrüsensaft (Pankreatin), der 12,5 g/l NaHCO₃ (pH 6,3), 6 g/l Oxgall (Galle) und 0,9 g/l Pankreatin-Pulver beinhaltet
- diese Dünndarm Bodensuspension wird für 5 h bei 37 °C mit 150 U/min gerührt; im Ergebnis erhält man eine L/S-Rate von 15

Kolon-Modell

- Mobilisierungsmechanismen durch Beeinflussung der Darmflora wurden in das Kolon-Modell integriert
- Der Bodensuspension des Dünndarms (L/S = 15) wurde mit 100 ml der SHIME-Suspension (in Anlehnung an die menschliche Kolon-Lösung) versetzt
- Totale anaerobe und aerobe Konzentration war 8,4 und 7,8 log CFU (colony forming units) je ml und beinhaltete Mikrobiota wie Lactobacilli, Bifidobacteria, Enterococci, Fungi, Staphylococci und Clostridia
- Das Kolon-Extrakt wird für 18 h bei 37°C mit 150 U/min gerührt (L/S = 25)

Analytik:

GC-MS: PAK-Bestimmung im Boden und Modelllösungen

Ergebnis:

Die PAK-Freisetzung im Magenextrakt war nur 0,44 % (von Gesamtgehalt im Boden), im Zwölffingerdarmextrakt 0,13 % und im Kolonextrakt 0,30 %. Die PAK-Extraktion mit Wasser ergab eine Freisetzung von 0,5 %, wobei der Anstieg des pH-Werts von 2 auf 7 keinen Einfluss hat, wohingegen ein Anstieg der L/S die PAK-Freisetzung vergrößert (z.B. Mobilisierung im Magen: 0,83 % bei L/S 40). Die Zugabe von Nahrungsmitteln verdoppelte die PAK-Freisetzung von 0,83 auf 1,4 %. In allen Magen-Versuchen konnte eine starke Korrelation zwischen PAK- und DOM-Konzentration ($R^2 = 0,97$) nachgewiesen werden. Hingegen gibt es keinen Zusammenhang zwischen PAK-Freisetzung und DOM in den Darm- und Kolon-Modellen.

Es wurden Unterschiede durch die Zentrifugation entdeckt. Bei 3.000 × g ist die PAK-Freisetzung geringer (0,10 %) als bei 1.500 × g (0,30 %). Ebenfalls wurden Unterschiede durch die Zugabe von Gallenflüssigkeit und/oder Pankreatin entdeckt. Durch ausschließliche Zugabe von Gallenflüssigkeit beträgt die PAK-Freisetzung 0,19 %, nur durch Pankreation 0,57 % und mit beiden 0,13 %.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Aus Böden desorbierte PAK können in 3 Gruppen geteilt werden: bodengebundene PAK (an großen Aggregaten absorbiert und Ablagerung bei $1.500 \times g$), komplexgebundene PAK (an Gallensalzen oder organische Substanz und bleibt bei $1.500 \times g$ in Suspension und erst bei $3.000 \times g$ abgelagert) sowie freie PAK und aufgenommene PAK in kleinen Komplexen mit Gallensalz und DOM (bleibt bei $3.000 \times g$ in der Lösung). Letztere ist die resorptionsverfügbare Fraktion.

Dazu Vergleich in der Literatur: Oomen et al. (2001) nutzte $3.000 \times g$ zur Abschätzung der resorptionsverfügbaren Fraktion und Holman et al. (2002) bezeichnet alle Komplexe $< 0,5 \mu m$ als resorptionsverfügbar (da nur diese zwischen der Mikrovilli passieren können).

Unterschiede der PAK-Freisetzung in den drei Modellen können in der Kombination aus Komplexbildung und Ausfällungsprozesse mit Gallensalzen, der gelösten organischen Substanz oder der Darmflora (Mikrobiota) begründet sein. Die Gallensalze oder die organische Substanz in der wässrigen Phase erhöhen anfangs die PAK-Desorption vom Boden, jedoch können desorbierte PAK große Aggregate mit Gallenflüssigkeit und organischer Substanz und kleine Aggregate die frei gelöste PAK-Fraktion im Überstand bilden.

Die Ergebnisse (Freisetzungsraten von 0,1 bis 1,4 %) sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Holman et al. (2002) für MKW-kontaminierte Böden (0,5 – 2 %). Die Freisetzungsraten sinken nicht mit der Wasserlöslichkeit mit. Die stärkere Freisetzung der höhermolekularen PAK ist verbunden mit dem erhöhten Löslichkeitseffekt durch Kolloide, der mit steigender Hydrophobizität der Verbindungen ansteigt

Quelle:	Williams, T.; Rawlins, B.; Smith, B. & Beward, N. (1998): In-Vitro Determination of Arsenic Bioavailability in Contaminated Soil and Mineral Beneficiation Waste from Ron Phibun, Southern Thailand: A Basis for Improved Human Risk Assessment. In: Environmental Geochemistry and Health, 20, S. 169-177.
---------	---

Organismus: Mensch (oral)

Matrix: 2 Böden (alluviale Böden und Haldenmaterial) aus Ron Phibun, Thailand
Bodenentnahmetiefe: 50 cm

Schadstoff: As im Boden: 1406 und 2123 µg/g
As-Extrakt im Haldenmaterial: 20000 µg/g

Versuchsdesign:

Untersuchung der post-ingestiven Bioverfügbarkeit von As aus Böden mittels in-vitro-Test (PBET: Physiologie-basierender Extraktionstest nach Ruby et al., 1996).

Extraktionsverfahren:

PBET (siehe Ruby et al., 1996)

- Modifizierte Version verwendet; sequentielle Extraktion von As aus Böden über Magen- und Dünndarmphase
- Synthetischer Magensaft: 1,25 g Pepsin, 0,5 g Natriumzitat, 0,5 g Malat (Apfelsäure), 420 µl Milchsäure und 500 µl Essigsäure
- synthetischer Darmsaft: 175 mg Gallensalze und 20 mg Pankreatin
- Durchführung: 1 g Bodenmaterial mit 100 ml synthetische Magensaft in konischen Kolben; mit 1 L deionisiertes Wasser und mit HCl (0,18 M) auf pH-Wert 2,5; kontinuierliche turbulente Durchmischung durch blasenbildenden Stickstoff in einem Wasserbad (37°C); Neutralisation durch 0,8 g NaCO₃ auf pH 7,0 und 2 ml deionisiertes Wasser und Zugabe von synthetischen Darmsaft
- Magen-Inkubationszeit von 1 h und Dünndarm-Transferzeit 4 h;
- Entnahme von jeweils 5 ml Probe aus Magen-/Darmmischung (aus Magenmischung nach 1 h und aus Darmmischung nach 2 und 4 h)

Analytik:

ICP-ES: Gesamtgehalt von As im Boden und Magen-Darmlösungen

Ergebnis:

Die mittlere Absorption von As aus dem Boden in der Magenphase nach 1 h beträgt 11,2 % (vom Gesamtgehalt) und steigt auf 18,9 % nach der Simulation der Dünndarmphase (nach 5,5 h).

Die mittlere Absorption von 10,9 % As vom Haldenmaterial in der Magenphase und nach der Dünndarmphase beträgt 35,7 % (nach 5,5 h).

Der Versuch erfolgte ohne Zugabe von Nahrungsmitteln, die die Bioverfügbarkeit im PBET reduzieren, wodurch eine Simulation eines Worst-Case-Szenarios erfolgt.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Ergebnisse der extrahierten As-Mengen im PBET zeigen ungefähr um den Faktor 5 geringere Werte als die Gesamtkonzentration. Die Modellierung der Sterblichkeitsraten für variierende Aufnahmearten von Bodenmaterial (100, 1000 und 10000 mg/Tag) und Bioverfügbarkeiten (25 bzw. 100 %) erfolgt nach US-EPA Modell Risk Assistant ¹⁾, d.h. dass bei einer Aufnahme von 1000 mg Boden/Tag bei einer angenommenen Bioverfügbarkeit von 25 % eine Sterblichkeitsrate von 1:250 ermittelt wird, womit eine As-Exposition via „Nicht-Wasser“-Wirkungspfad eine höhere Signifikanz hat, als bisher angenommen. Ein Problem des Modells ist, dass ausschließlich das Element als As-(V) in den Proben vorliegt und dass die Risk Assistant Sterblichkeitsdaten von den 2 Trinkwasser-Szenarien möglicherweise das wahre Risiko überbewerten.

Die Methode zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit mittels PBET ist billig, kosteneffektiv und eine Durchführbarkeit großer Probanddurchsätze ist möglich. Die Methode eignet sich als Ersatz für Tierversuche. Durch Nutzung von Bodenkontaminationsquotienten, die nur die für die menschliche Absorption zugängliche Fraktion berücksichtigt, werden modellierte Risiken realistischer, und Kosten-Nutzen-Analysen für Flächensanierungen oder Wiederansiedlungsmaßnahmen nehmen mit diesem Ansatz eine höhere Gültigkeit an.

Anmerkungen:

¹⁾ US-EPA. 1989. Exposure Factors Handbook EPA/600/8-89/043 Office of Health and Environmental Assessment Washington DC.

Quelle:	Wittsiepe, J.; Erlenkämper, B.; Welge, P.; Hack, A. & Wilhelm, M. (2007): Bioavailability of PCDD/F from contaminated soil in young Goettingen minipigs. In: Chemosphere, 67, S. 355-S364.
---------	--

Organismus: Mensch (oral - Modell)
Göttinger Minischweine

Matrix: Real kontaminierter Boden von einer Fläche, auf die über mehrere Jahre Hamburger Hafenschlick aufgetragen wurde 30,6 % Sand, 36,5 % Schluff, 32,9 % Ton, 6,83 % organischer Kohlenstoffanteil; Siebung auf < 1 mm

Schadstoff: PCDD/PCDF (Konzentration: 5,3 µg I-TEq/kg)

Versuchsdesign:

Abschätzung der Bioverfügbarkeit von PCDD/PCDF im Tierversuch an jungen Göttinger Minischweinen. Zur Abschätzung des Einflusses der Bodenmatrix auf die Bioverfügbarkeit wurden vergleichende Untersuchungen zwischen bodengebundenen und in Lösung befindlichen Verbindungen durchgeführt. Die Ermittlung der relativen Bioverfügbarkeit erfolgte durch Vergleiche der Resorption in Organen und Gewebe.

Extraktionsverfahren:

- Minischweine (56-78 Tage alt) in zwei Gruppen: a) Expositionsgruppe mit Boden und Lösung (4 Tiere) und b) Kontrollgruppe (5 Tiere)
- Exposition von 28 Tagen bei täglicher Bodenaufnahme von 0,5 g/kg Körpergewicht (entspricht 2,63 ng I-TEq/(kg Körpergewicht pro Tag) bzw. eine tägliche Lösungsaufnahme von 1,58 ng I-TEq/(kg Körpergewicht pro Tag)
- Am 29. Tag werden Tiere getötet (Entnahme der Leber, Fettgewebe, Muskeln, Blut sowie dem Gehirn und danach Analytik auf PCDD/PCDF)
- Expositions-Lösung: Extraktion aus Boden mit Hexan und Aceton (50 + 50 v%)

Analytik:

GC-MS

Ergebnis:

Bioverfügbarkeit von PCDD/PCDF in Böden

Die Bioverfügbarkeit von PCDF-Kongenere ist etwas höher als die der PCDD-Kongenere. Die mittlere Bioverfügbarkeit aller 17 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF-Kongenere aus Böden (in Leber plus Fettgewebe) beträgt $9,1 \pm 6,5\%$. Die Spannweite reicht von $0,64 \pm 0,26 \%$ (1,2,3,7,8-PentaCDF) bis $21,9 \pm 6,5 \%$ (1,2,3,4,7,8-HexaCDF). Unter Berücksichtigung des I-TEq-Werts kann die Bioverfügbarkeit für Böden auf bis zu 13,8 % berechnet werden.

Bioverfügbarkeit von PCDD/PCDF in Lösung

Für die höher chlorierten Kongenere ist die Bioverfügbarkeit in der Leber generell höher als im Fettgewebe. Grund hierfür sind die Umlagerungsprozesse im Organismus nach der Absorption im Magen-Darmtrakt und der anschließenden Absonderung in der Leber, die abhängig von der Perfusionsrate ins Fettgewebe ist (Lipophilität und molekulare Größe der Verbindungen). Die

mittlere Bioverfügbarkeit aller 17 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF-Kongenere aus der Lösung (in Leber plus Fettgewebe) beträgt $31,5 \pm 18,3$ %; Die Spannweite reicht von $2,8 \pm 0,66$ % (1,2,3,7,8-PentaCDF) bis $59,8 \pm 6,5$ % (1,2,3,4,7,8-HexaCDD)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Bioverfügbarkeit wird durch die Bodenmatrix um bis zu 70 % reduziert, womit die Bodenmatrix einen signifikanten Einfluss auf die orale Bioverfügbarkeit von PCDD/PCDF hat. Die Bioverfügbarkeit von PCDD/PCDF ist kongener- und gewebespezifisch. Die Bioakkumulation aus Böden oder Lösungen ist bislang nur für die Kongenere mit 2,3,7,8-Chlorsubstitutionen beobachtet. Das zeigt, dass bei einer Vernachlässigung der Bioverfügbarkeit die orale Aufnahme von Böden mit PCDD/PCDF überbewertet wird.

9.1.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Resorptionsverfügbar ist der Anteil eines Schadstoffes, der sich unter physiologienahen Bedingungen (Expositionspfad) aus dem Boden mobilisieren lässt. Die tatsächlich resorbierte Menge vom Körper ist immer kleiner oder gleich dem mobilisierbaren Anteil des Schadstoffes. Die Bestimmung des resorptionsverfügbaren Anteils am Gesamtgehalt eines Schadstoffs im Boden ermöglicht realistische Gefährdungsabschätzung.

Der wesentlichste Faktor für die Resorptions-/Bioverfügbarkeit einer Substanz ist ihre Lipophilie (BAGS, 2000; Fuhrmann, 2006; Pfeifer et al., 1995). Die Größe der Resorptionsfläche bestimmt ebenfalls erheblich die Resorptionsleistung im gastrointestinalen Trakt. Somit läuft die Resorption von Substanzen hauptsächlich im Darmtrakt des Menschen ab.

Die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen erfolgt grundsätzlich entweder durch in-vivo- oder in-vitro-Verfahren.

Geeignete in-vitro-Prüfverfahren müssen der Anforderung genügen, dass eine Korrelation mit in-vivo-Daten zur Bioverfügbarkeit für verunreinigte Böden nachgewiesen wird. Dabei basieren die tierexperimentellen Daten auf der Bilanzierung der Zufuhr und Ausscheidung.

Es existieren im internationalen Vergleich zahlreiche in-vitro-Methoden zur Abschätzung des tatsächlichen Risikos nach oraler Aufnahme bodengebundener Schadstoffe. Die Anwendung verschiedener physiologienahen Extraktionsverfahren zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit von Metallen im Boden reguliert die Vornorm DIN ISO/TS 17924:2008.

Die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit organischer und anorganischer Stoffe wird in Deutschland gemäß DIN 19738:2004 durchgeführt. Im Rahmen der Detailuntersuchung nach BBodSchV findet die Untersuchung nach DIN 19738 bereits auf kommunaler Ebene Anwendung (siehe **Anhang 2**). Weitere, internationale physiologienahe Extraktionsmethoden sind in der **Tabelle 12** aufgeführt.

Tabelle 12: Prüfverfahren zur Resorptionsverfügbarkeit für verunreinigte Böden mit Korrelation zu in-vivo-Daten (nach DIN ISO/TS 17924-2008 und Grøn, 2005; verändert)

Methoden	Modelltyp	Nahrungsmittelzugabe	Extraktionsprinzip	Schadstoff	Referenz
PBET	Magen und Darm	Nein	Einfach basierend auf menschliche Physiologie	Pb, As	Ruby et al.
SBRC bzw. SBET	Magen, Darm optional	Nein	Einfach gepufferte Säure, zielt auf den ungünstigen Fall hinsichtlich der Stabilität ab	Pb, As	Kelley et al., Drexler
IVG	Magen oder Darm nach Magen	Optional	Einfach basierend auf menschliche Physiologie	Pb, As und Cd	Rodriguez et al., Schroeder et al.
MB	Speichel, Magen und Darm	Nein	Einfach basierend auf menschliche Physiologie	Pb	Ellickson et al.
RIVM	Speichel, Magen und Darm	Optional, für Organika	Entspricht der menschlichen Physiologie	Pb	Oomen et al., Versantvoort et al.
DIN	Magen und Darm, Speichel optional	Optional	Entspricht der menschlichen Physiologie	Pb, As, Cd, Ni und PAK ¹⁾	Rotard et al., Hack et al.
SHIME	Magen und Dünndarm, Kolon optional	Optional	Entspricht der menschlichen Physiologie	Pb	van de Wiele et al.

Methoden	Modelltyp	Nahrungsmittelzugabe	Extraktionsprinzip	Schadstoff	Referenz
TIM	Magen und Darm	Ja	Dynamische Simulation der menschlichen Physiologie	Pb	van de Wiele et al.

¹⁾ nach Grøn (2005); nach Hack et al. (2002) sind Aussagen zur Bioverfügbarkeit von PAK wegen Metabolisierungseffekten nur bedingt möglich; in der DIN ISO/TS 17924-2008 werden PAK nicht aufgeführt

Prinzipiell handelt es sich bei den aufgeführten Verfahren in der **Tabelle 12** um sehr ähnliche sequentielle Extraktionsverfahren, die stufenweise die jeweiligen Bereiche des Gastrointestinaltrakts in vitro simulieren.

Verfahren die nur eine Passage simulieren werden als ungeeignet für die Abschätzung der oralen Bioverfügbarkeit bewertet. Darunter fällt das Prüfverfahren nach DIN EN 71-3:2002, das ausschließlich die Migration bestimmter anorganischer Elemente aus Spielzeugen und nur für die Magenpassage simuliert. Zielführend ist aber nur die Nachahmung physiologienaher Abläufe des gesamten Gastrointestinaltrakts, speziell die für die Resorption entscheidenden Bereiche Magen und Darm.

Eine detaillierte Beschreibung des physiologienahen Verfahrens gemäß DIN 19738 erfolgt in der Methodenkurzbeschreibung in **Anhang 1**.

Alle diese in-vitro-Methoden sind eine sehr gute Alternative (kostengünstiger und ohne ethische Probleme) zu in-vivo-Tests, weil alle in-vitro-Methoden auf den erforderlichen physiologienahen Bedingungen basieren. Somit wird die gesamte Komplexität der physiologischen Abläufe berücksichtigt. Die isolierte Betrachtung von Teilabläufen des Verdauungstraktes (Magenfunktion; Darmfunktion; z.B. gemäß DIN 71-3 wird ausschließlich der Magenbereich simuliert) ist nicht zielführend.

Die Methoden unterscheiden sich in experimentellen Details. Diese experimentellen Details berücksichtigen durchaus relevante Umstände (dynamisches oder statisches Verfahren; physiologische Schwankungen der synthetischen Verdauungssäfte – Speichel, Gallensaft, Magensaft; optionale Zugabe und unterschiedliche Zusammensetzung der Nahrungsmittelkomponenten bezüglich unterschiedlicher Exponiertengruppen) unter denen die Schadstoffe praktisch verfügbar sind oder gemacht werden. Die im Detail abweichenden Untersuchungsmethoden haben somit ihre Berechtigung.

Die in unterschiedlichen Böden gemessene Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe unterliegt einer z.T. erheblichen Streubreite (vgl. mit den recherchierten Bioverfügbarkeitswerten in **Anhang 3**), was die Angabe eines pauschalen Wertes für die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen bzw. Schadstoffgruppen in Böden ausschließt. Damit ist die experimentelle Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit in der Einzelfallprüfung notwendig.

Die in der Abhängigkeit von der Nutzung zu betrachtenden Expositionspfade für die orale Aufnahme sind gemäß dem Bundesanzeiger 161a (1999): a) Kinderspielflächen, b) Wohngebiete sowie c) Park- und Freizeitanlagen.

Die in vitro ermittelten Daten zur Resorptionsverfügbarkeit stehen nicht im Widerspruch zu den in vivo ermittelten Daten zur relativen Bioverfügbarkeit aus Tierversuchen mit Minischweinen. Durch die DIN 19738 wird den o. g. Sachverhalten optional Rechnung getragen.

Damit ist die Methodenentwicklung diesbezüglich als abgeschlossen zu bewerten. Der Entwicklung des Wissensstandes ist durch Fortschreibung der Methodik Rechnung zu tragen. Die Methodik ist kostengünstig anwendbar.

Plausibilität

Im Vergleich sind die in **Anhang 3** angenommenen oralen Resorptionsverfügbarkeiten (UBA, 1999; SMUL, 2006; UMS, 1997) und die experimentell ermittelten oralen Resorptionsverfügbarkeiten nicht identisch miteinander und weichen z.T. erheblich voneinander ab. Hieraus begründet sich die Forderung nach der im jeden Einzelfall experimentell zu bestimmenden oralen Resorptionsverfügbarkeit bodenassoziierter prioritärer Schadstoffe nach dem Verfahren der DIN 19738:2004. Näheres hierzu folgt im Kapitel 10.5.

9.2 Hautpenetration

9.2.1 Haut

Die menschliche Haut hat eine Oberfläche von ca. 1,8 m² und trennt den menschlichen Körper von seiner Umgebung. Sie besitzt nur eine geringe Durchlässigkeit (Permeabilität). Die Haut ist schichtenweise aufgebaut. Auf die äußere Epidermis folgt die Lederhaut (Korium) und darunter liegt das Fettgewebe (Subcutis), siehe **Abbildung 4**.

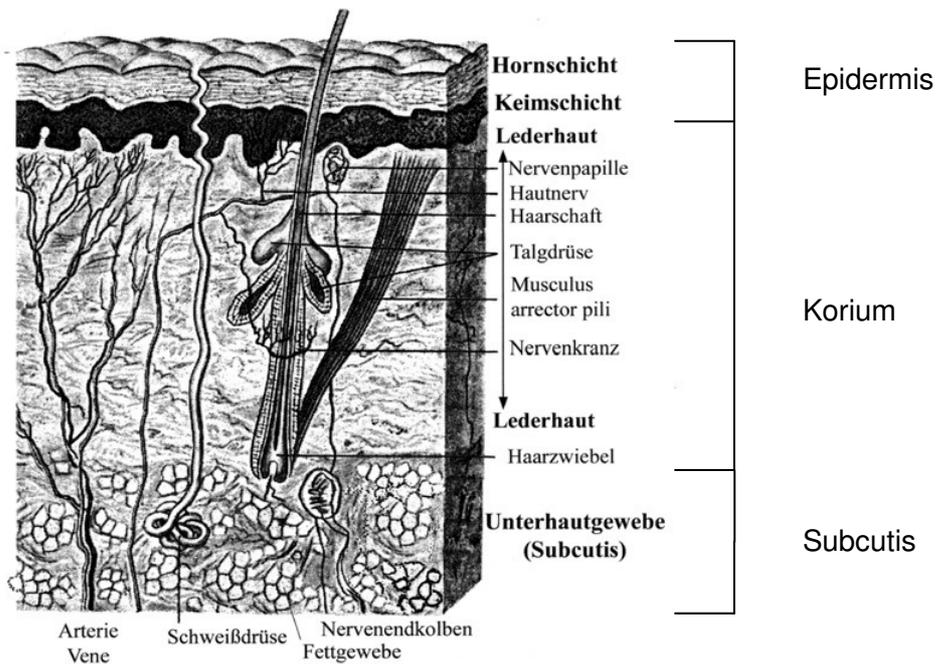


Abbildung 4: Aufbauschema der Haut mit Horn- und Keimschicht (Epidermis), Lederhaut (Korium) und Unterhautgewebe (Subcutis) (Quelle: Fuhrmann, 2006)

Die Hornschicht (Stratum corneum) als oberste Schicht der Epidermis besitzt den Charakter einer mehrschichtigen Lipidmembran. Sie ist für die Barrierefunktion der Haut verantwortlich. Die Permeation durch die Hornschicht erfordert eine lipophile Löslichkeit der Substanzen. Kleinere Moleküle penetrieren dabei schneller als größere. Hydrophile, hochmolekulare Stoffe durchdringen die Haut wenig oder nicht. Die Permeabilität durch die Hornschicht kann mit dem Fick'schen Diffusionsgesetz beschrieben werden (vgl. Fuhrmann, 2006). In der darunterliegenden Keimschicht laufen die häufigsten metabolischen Vorgänge ab. Die für den Abtransport in den Kreislauf verantwortlichen kapillaren Blutgefäße befinden sich im Korium und in der Subcutis. Im Gegensatz zum Übergang durch die Hornschicht wird für die Permeation der

unteren Schichten und für den Eintritt in die Blutgefäße eine Hydrophilie der Substanzen benötigt.

Zusammenfassend kann die dermale Stoffaufnahme als Prozess in folgenden Schritten beschrieben werden:

- Diffusion des gelösten Stoffes im Bodenpartikel (Carrier) an die Grenzfläche der Hornschicht,
- Penetration zur Hornschicht,
- Permeation durch die Keimschicht und das Korium,
- Stoffübergang in die Blutbahnen.

Für die Aufnahme sind folgende Faktoren maßgebend:

- Einfluss des Carriers
- Stoffeigenschaften und -konzentration,
- Exponierte Hautfläche und Hautareal,
- Zustand der Hornhautbarriere.

9.2.2 Literaturrecherche

Zur Bearbeitung der Fragestellung nach dem perkutanen Aufnahmepfad wurde in verschiedenen online-Datenbanken und -Bibliotheken nach folgenden Schlagwörtern recherchiert:

- Bioverfügbarkeit
- Resorptionsverfügbarkeit
- Penetration
- Permeation
- Perkutane Absorption

Die Aufarbeitung der einzelnen Literaturstellen erfolgte unter den Gesichtspunkten wie in den vorherigen Kapiteln zur Literaturlauswertung:

Quelle:	Anonymus (2010a): Technische Regeln für Gefahrstoffe 401: Gefährdung durch Hautkontakt Ermittlung – Beurteilung – Maßnahmen. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA).
---------	---

Organismus: Mensch (dermal)

Schadstoff: Hautresorptive Stoffe

Versuchsdesign:

Welche Stoffe kommen in Betracht für perkutane Resorption

Ergebnis:

Unterscheidung in Hautgefährdend und Hautresorptiv:

- Hautgefährdend sind Stoffe und Zubereitungen, die nach Hautkontakt hautschädigende Wirkungen (z.B. durch ätzende, irritative und/oder sensibilisierende Einwirkung) haben können
- Hautresorptiv sind Stoffe, die aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften über die Haut aufgenommen werden können. Folgende R-Sätze weisen auf eine entsprechende Eigenschaft hin: R 21 (Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut), R 24 (Giftig bei Berührung mit der Haut), R 27 (Sehr giftig bei Berührung mit der Haut), sowie alle Kombinationen mit diesen R-Sätzen
- Hautresorptive Gefahrstoffe können sowohl über eine vorgeschädigte als auch die intakte Haut aufgenommen werden und Organerkrankungen verursachen. Dies sind Gefahrstoffe, wenn sie eines der nachfolgenden Kriterien aufweisen:
 1. Nennung als hautresorptiv in der TRGS 900 und TRGS 905
 2. Einstufung mit
 - a) R 21 (Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut),
 - b) R 24 (Giftig bei Berührung mit der Haut),
 - c) R 27 (Sehr giftig bei Berührung mit der Haut) und
 3. alle Kombinationen mit diesen R-Sätzen,
 - a) insbesondere mit R 39/... (Ernste Gefahr irreversiblen Schadens),
 - b) R 48/... (Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition) oder
 - c) R 68/... (Irreversibler Schaden möglich).
- Mit „H“ in der MAK- und BAT-Wert Liste der DFG gekennzeichnete Stoffe sind ebenfalls als hautresorptiv zu betrachten

Schlussfolgerungen der Autoren:

Stoffe, die in wesentlichem Umfang über die Dampfphase durch die Haut aufgenommen werden sind 2-Butoxyethanol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol und PAK im heißen Zustand

Stoffe und Stoffgruppen, bei denen eine gesundheitsschädigende Wirkung durch die Aufnahme über die Haut erfahrungsgemäß zu unterstellen ist, sind:

- aromatische und aliphatische Amino- und Nitroverbindungen wie Anilin, Toluidin, Nitrobenzol, Triethylamin oder Anisidin,
- zahlreiche Phenolverbindungen wie Phenol, Kresol oder Hydrochinon,
- spezielle Lösemittel wie Dimethylformamid (DMF), Glykolether, Ethylbenzol,
- halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff,
- zahlreiche Pestizide, insbesondere Organophosphate, z.B. Parathion,
- manche metallorganischen Verbindungen, insbesondere die sehr giftigen Methylquecksilberverbindungen,
- Flusssäure, Salpetersäure,
- Dimethylsulfoxid sowie
- Ottokraftstoff, Frostschutzmittel, Bremsflüssigkeit

Quelle:	Anonymus (2006): 1. Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe PAK der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR. Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR).
---------	--

Organismus: Mensch (dermal)

Matrix: Griffe von Werkzeughämmern

Schadstoff: PAK (Summe nach EPA)

Versuchsdesign:

Untersuchung der gesundheitlichen Risiken durch Exposition von PAK-haltigen Hammergriffen.

Ergebnis:

Fachvortrag der TÜV Produkt und Umwelt GmbH

- Im Versuch hielt eine Person mit einem Schweißsimulanz benetzten Handschuh eine Stunde lang einen gummierten Hammerstiel mit einem Gehalt von 2200 mg PAK/kg Gummiarmierung
- Im Handschuh wurden 28 mg PAK nachgewiesen
- Unter Einbeziehung eines Resorptionsfaktors von 22 % (nach GESTIS-Gefahrstoffdatenbank) beträgt die Aufnahme 0,07 mg BaP (entspricht der Aufnahme von BaP aus dem Rauch von 3520 Zigaretten)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Ein wesentliches Problem ist, dass keine validen Studien zur Penetration von PAK durch die menschliche Haut (insbesondere der Hände) verfügbar sind. Wichtige offene Fragen sind: In welchem Umfang migrieren PAK aus den betroffenen Produkten? Wie viel davon trägt zur Exposition bei? Wie groß ist die Penetration der PAK durch die Haut und Welche Rolle spielt dabei der Stoffwechsel in der Haut?

Anmerkungen:

GESTIS-Gefahrstoffdatenbank wichtige Quelle für Angaben zu Resorptionsverfügbarkeiten einzelner Substanzen oder Substanzgruppen über dermalen, inhalativen und oralen Aufnahmepfad

Quelle:	BAGS (2000): Standards zur Expositionsabschätzung - Bericht des Ausschusses für Umwelthygiene. (Hrsg.) Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, Hamburg (BAGS).
---------	---

Organismus: Mensch (dermal)

Matrix: Boden und Hausstaub

Schadstoff: Allgemein gehalten (Beispiele für As, Cd)

Versuchsdesign:

Literaturrecherche

Ergebnis:

- Dermale Aufnahme ist allgemein abhängig vom Gehalt/ Konzentration der Substanz im jeweiligen Medium sowie Hautspezifische Einflussfaktoren
- Substanzspezifische Faktoren: n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (stärkste Penetration durch lipo- als auch hydrophile Substanzen), Henry-Konstante und Moleküleigenschaften
- Pfadspezifische Einflussfaktoren: Kontaktfläche, -menge, -dauer und -häufigkeit sowie Kontakt-Resorptionsverfügbarkeit
- Bodenfaktoren: Korngröße, Anteil organischer Substanz (C_{org}), Feuchtigkeit, pH
- Mit zunehmender Kontaktmenge nimmt der relative Anteil resorbierter Substanz ab (McKone, 1990); Ergebnisse aus in-vitro- und in-vivo-Versuchen mit einigen Substanzen zeigen andere Resorptionsraten, als nach dem McKone-Modell, wodurch dieses Modell nicht ohne weiteres angewendet werden darf

Dermale Absorption von organischen Substanzen im Boden (nach McKone 1990):

Kow	Henry-Konstante	Resorption (%) bei 12 h Kontakt
$\leq 10^6$	$\leq 0,001$	100%
< 10	$\geq 0,01$	bis 40%
	$\geq 0,1$	3%

Resorptionsraten aus in-vivo- und in-vitro-Versuchen:

Substanz	Resorbierte Menge (%)	Bemerkungen	Quelle
TCDD TCB [*] Cd	0,1-3 0,6-6 0,14-1	Bei Boden-Haut-Beladung von 0,2-1 mg/cm ² ; Exposition \leq 24 h	EPA (1992)
DDT BaP	3,3 (in vivo, Rhesusaffe) 1,7 (in vitro) 9,2-13,2 (in vivo, Ratte) 1,4-8,4 (in vitro)	24 h Applikation	Wester et al. (1993)

^{*}3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl

Schlussfolgerungen der Autoren:

Für eine pfadübergreifende integrierende Expositionsabschätzung ist es notwendig, die Validität der jeweiligen pfadbezogenen Expositionsabschätzung einander gegenüberzustellen. Es

existiert eine hohe Zuverlässigkeit der Daten für Körpergewicht, Atemrate und Trinkwasserverbrauch, jedoch große Unsicherheiten in der Abschätzung der oralen und dermalen Bodenaufnahme.

Quelle: Brüning, T.; Käfferlein, H. U. & Slowicki, A. (2009): Azofarbstoffe und deren Hautgängigkeit beim Menschen. Druckzentrum Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2, 31 S.

Organismus: Mensch (dermal sowie oral und inhalativ)

Schadstoff: Lösliche Azofarbstoffe und unlösliche Azopigmente

Extraktionsverfahren:

In vitro-Verfahren: flow-through-Diffusion Modell der Haut (nach Bronaugh et al., 1989) und Penetrationskammer (LG-1083) (nach Fuchs et al., 1989)

Ergebnis:

- Lösliche Azofarbstoffe sind über die Lunge, den gastrointestinalen Trakt als auch die Haut bioverfügbar; Unlösliche Azopigmente können nur über die Lunge oder den gastrointestinalen Trakt resorbieren
- Aufnahme erfolgt inhalativ, dermal und oral (letzten beiden überwiegen)
- Die toxischen Effekte für den Menschen werden v. a. durch die Freisetzung von aromatischen Aminen und nicht durch die Azofarbstoffe selbst hervorgerufen
- Lösliche Azofarbstoffe können beim Menschen allergische Kontaktdermatitis erzeugen; kanzerogene Wirkung durch die löslichen Azofarbstoffe, die bei der reduktiven Spaltung der Azobindungen aromatische Amine (2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl sowie Benzidin und dessen Derivate) freisetzen können
- Resorption ist abhängig von der molaren Masse: Polymere sind schwer und auf unterschiedliche Weise resorbierbar; alle Moleküle mit einer Molekülmasse < 300 Da werden nahezu komplett durch aktive Transportmechanismen beziehungsweise Diffusion resorbiert
- In-vivo-Versuch: LD₅₀ von > 5.000 mg/kg Körpergewicht bei Ratten durch orale Applikation von 82 % der Azofarbstoffe; bei 12 Azofarbstoffen LD₅₀ zwischen 25 und 200 mg/kg

- Mit einer dermalen Exposition von 1 - 10 µg/kg wird eine Belastung des Menschen von 1 mg/d angenommen
- In einem dynamischen Hautmodell ergaben sich Werte der dermalen Exposition bis zu 1,1 µg/cm² (von gefärbten Textilien)
- Bei der Annahme einer 100-prozentigen Hautresorption ergibt sich eine innere Belastung von ca. 0,01 bis 7 µg Farbstoff/kg Körpergewicht pro Trageereignis
- Der Arbeitskreis „Textilien“ des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) geht aufgrund der bisherigen Erkenntnisse bei Farbstoffen von einem mittleren Freisetzungsgrad von 0,1 % pro Tag aus
- Wichtigste nichtinvasive Methode am Menschen ist der transepidermale Wasserverlust (TEWL) zur Messung der Barrierefunktion der Haut durchführen; der TEWL kann als indirekte Messung benutzt werden, um Hautirritationen zu untersuchen, die zum Beispiel durch physikalisch und chemische Effekte hervorgerufen werden und eine Erhöhung der TEWL zur Folge haben (aber keine Rückschlüsse über das Migrationsverhalten und den Hautmetabolismus möglich)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Quantitative Aussagen zur Umsetzung sowie zur anschließenden Resorption über die Haut und der Natur der entstehenden Metaboliten können aus den bisher veröffentlichten Resultaten jedoch nicht gezogen werden. Für Textilien wird eine Wasch-, Wasser-, Reib-, Schweiß- bzw. Speichelechtheit (insbesondere für Säuglingstextilien) gefordert.

Weitere Untersuchungen zu Azofarbstoffen, die derzeit noch Anwendung in Lebensmitteln, Kosmetika und Bedarfsgegenständen finden, sind erforderlich.

Die wesentlichen Transport- und Metabolismusvorgänge in der Haut sind bekannt, wurden aber noch nicht im Zusammenhang mit einer spezifischen Exposition gegenüber Azofarbstoffen auf molekularbiologischer Ebene untersucht. In Deutschland ist die Verwendung von Azofarbstoffen im Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände sowie im Futtermittelgesetzbuch und der Kosmetikverordnung geregelt (auf Basis von derzeit 22 aromatischen Aminen). Die EU-Richtlinie gibt eine Obergrenze von 30 ppm für die Freisetzung potentiell krebserzeugender aromatischer Amine aus Azofarbstoffen an. Gleiches gilt für neu synthetisierte Azofarbstoffe, die vor ihrer Marktzulassung gemäß Anhang VII der EU Richtlinie 67/548/EWG auf Mutagenität und Kanzerogenität mittels in-vitro Nachweisverfahren getestet werden müssen

Quelle:	Ertl, H. (2006): In vitro-Resorptionsverfügbarkeit von Bioziden und PCB aus Hausstaub bei Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt bzw. durch die Haut. Dissertation an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.
---------	---

Organismus: Mensch (dermal)

Matrix: Hausstaub

Schadstoff: Biozide und PCB; insgesamt 12 Substanzen (7 Biozide und 5 PCB)

Versuchsdesign:

Abschätzung der Mobilisierung von Schadstoffen im Gastrointestinal-Bereich mit der vorhandenen Methoden nach DIN 19738 (Resorptionsverfügbarkeit) und Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Ermittlung der Freisetzung von Schadstoffen aus dem Hausstaub auf der Haut (nicht in die Haut) für eine Abschätzung der Penetrationsverfügbarkeit. Zudem werden die ermittelten Werte mit Angaben aus der Literatur, die sich auf die Freisetzung aus Boden beziehen, miteinander verglichen.

Extraktionsverfahren:

Bestimmung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit (Penetrationsverfügbarkeit)

- bisher keine physiologenahe Methode in der aktuellen Literatur zu finden
- lediglich eine Arbeit mit synthetischen Schweiß (Sartorelli et al., 1999)
- deshalb wurde eine eigene Rezeptur für einen künstlichen Schweiß-Oberflächenfilm (im weiteren „Schweiß“ genannt) erstellt (wesentliche Komponenten sind Kochsalz, Milchsäure, Aminosäuren und Lipide, pH-Wert von 5,2)
- entwickelte Elutions-Methode: 60 mg Staub mit 6 ml Schweiß zusammen 1 h bei 32°C eluiert, bei ähnlichen Feststoff/Wasser-Verhältnis wie bei DIN 19738
- Elution erfolgt auf einem Reagenzglas-Rotator in verschlossenen Zentrifugengläsern, die anschließend zentrifugiert werden
- Der Einfluss von Tensiden und Hautpflegeprodukten wurden untersucht

Analytik:

GC-MS

Ergebnis:

Die Tensid-Konzentration ist nicht relevant für die Penetrationsverfügbarkeit (PEV) der PCB, wohingegen bei den Bioziden die PEV durch erhöhten Tensidgehalt verringert wurde. Es konnten verschiedene Veränderung der PEV durch den Einfluss von Hautpflegeprodukten (PCP +42%, Chlorpyrifos +16%, p,p-DDT -20%, Lindan -23%) nachgewiesen werden.

Vergleich von Penetrationsverfügbarkeiten aus ermittelten und recherchierten Werten:

Stoff	Stoffgehalt des Hausstaubs		In-vitro-Penetrationsverfügbarkeit aus Hausstaub [%]	in vivo-Penetration* [%] nach 24-48 Stunden (M=Mensch, A=Rhesusaffe)		
	mittel	hoch		relative absorbierte Dosis aus Lösung	relative absorbierte Dosis aus Bodenmaterial	berechnete minimale bis mittlere Penetrationsverfügbarkeit
PCP	0,95	8	35	29 (A)	ca.4-24	14-48
Lindan	0,1	0,83	94	ca. 9 (M)	-	-
p,p-DDT	0,31	4,2	46	ca. 10 (M)	ca. 3 (A)	33
PCB	-	-	27-100	14-42 (A)	ca. 4 (A)	14-29

* Mayes et al. 2002, Wester und Maibach 1999, 1998, 1987, Bartek und La Budde 1975

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Penetrationsverfügbarkeit bei den Bioziden beträgt 62 % und bei den PCB 66 %. Die ermittelten Werte stimmen weitgehend mit Werten aus der Literatur überein (siehe Tabelle). Ein fördernder Faktor der Penetrationsverfügbarkeit von PCP ist die Zugabe von Hautpflegeprodukten. Bei der dermalen Exposition wird der ADI-/TDI-Wert der PCB und DDT bei Kindern bereits bei mittleren Stoffgehalten im Staub deutlich überschritten (max. 300 %), bei Erwachsenen sind 60 %. Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass in bisherigen Expositionsabschätzungen für Hausstaub die dermale Aufnahme unterbewertet wurde.

Anmerkungen:

Unter Penetrationsverfügbarkeit ist hier nicht die Diffusion durch die Haut zu verstehen, sondern die Freisetzung auf der Haut.

Quelle: Gildemeister, D.; Schaumann, G. & Rotard, W. (2005): Konzept zur Untersuchung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit bodenassoziierter Schadstoffe. In: Mitteilungen der deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 107, S. 131-132.

Organismus: Mensch (dermal)

Matrix: Bodenpartikel: Feinfraktionen zwei verschiedener Oberböden, die sich in ihrem C_{org} -Gehalt unterscheiden (Kontamination der Böden erfolgt zwei Wochen vor Versuchsbeginn)

Versuchsdesign:

Entwicklung einer in-vitro-Methode (Diffusionszelle) zur Simulation der Schadstoffaufnahme durch die Haut.

Extraktionsverfahren:

- Diffusionszelle besteht aus zwei Gasräumen, die durch eine Polypropylen-Membran getrennt werden
- Für oberen und unteren Gasraum ist jeweils ein Gasein- und Gasauslass vorhanden
- Durch beide Gasräume fließt ein Inertgasstrom (Stickstoff)
- Der Gasstrom ist zu temperieren, dass an der Membranoberfläche ca. 32° C sind (oberer Gasstrom = 20° C und unterer Gasstrom = 37° C)
- Bodenschichtdicke auf der Membran gemäß der Abscheidung auf der Haut bei Aktivitäten im Freien
- Zugabe einer synthetischen Schweißflüssigkeit (Bedingungen auf der Haut möglichst real nachbilden)
- Den unteren Gasstrom durch ein Absorptionsröhrchen leiten (oberen Gasstrom nur bei Bedarf sammeln)

Analytik:

Für Probenaufgabe werden die sorbierten Stoffe entweder thermo- oder lösemitteldesorbiert und mittels GC-MS quantifiziert

Ergebnis:

Für die Entwicklung eines Verfahrens werden die Transportvorgänge beim Stoffübergang Bodenpartikel-Haut betrachtet:

- Intrapartikuläre Diffusion (Porendiffusion) in der Wasser- oder Gasphase an die Partikeloberfläche; langsamer Schritt, abhängig davon wie tief die Stoffe im Porensystem eines Bodenpartikels eingedrungen sind (Kontaminationsalterung)
- Diffusion in der Wasser- oder Gasphase von der Partikeloberfläche an die Hautoberfläche
- Verflüchtigung in die Atmosphäre
- Transport in die oberste Hornzellschicht der Haut und von dort aus in tiefere Hautschichten

Schlussfolgerungen der Autoren:

Mit diesem Modell wird es möglich sein eine reproduzierbare Datenbasis für den perkutanen Aufnahmepfad (analog zum bereits validierten Konzept der ingestiven Resorptionsverfügbarkeit – DIN 19738) zu schaffen. Auf Tierversuche kann vollständig verzichtet werden, da die Annahme zugrunde liegt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Migration aus den Bodenpartikeln auf die Haut ist und nicht der Transport durch die Haut (daher Verwendung einer Membran).

Anmerkungen:

Konkrete (Mess-)Ergebnisse werden in diesem Artikel nicht aufgeführt.

Quelle:	Godt, J. (2007): Untersuchungen zur Resorption von Arbeits- und Umweltschadstoffen aus Bodenproben im Modell der isolierten, hämoperfundierten Schweineextremität. Dissertation an der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin.
---------	---

Organismus: Mensch (dermal - Modell)

Matrix: Gespickter Boden (Aquariumsand)

Schadstoff: Cd (CdCl₂)

Versuchsdesign:

In-vitro-Modell zur Untersuchung der Resorption von toxischen Substanzen unter Verzicht auf Tierversuche mittels der isolierten, hämoperfundierte Schweineextremität als ein experimentelles System, in dem Resorptionsprüfungen unter Ausschaltung von Metabolisierung durch andere Organe oder Umverteilung im Organismus durchgeführt werden können.

Extraktionsverfahren:

- Extremitäten von Schweinen der deutschen Landrasse-Hybriden entnommen und anschließend über eine Versuchslänge von 210 Minuten mit Benzoesäure perfundiert (Kontaktzeiten entspricht ungefähr dem Spielen von Kindern in kontaminierten Gebieten)
- 8 Vorversuche wurden ohne Cd-Applikation durchgeführt
- Es wurde eine Applikationskammer entwickelt und in 7 Vorversuchen mit verschiedenen Dosierungen zwischen 1 und 100 mg Cd/100 g Sand sowie 1 g purem Cd erprobt
- Hauptversuche wurden mit Cd in einer Konzentration von 10 mg/100g Sand in verschiedenen Applikationsformen durchgeführt
- Es wurden drei Gruppen gebildet: Sand und Cd (dry, n=5), feuchter Sand und Cd (wet, n=5) sowie Sand, Creme und Cd (gre, n=3)
- Aus Blut und Dialysat wurden über den Versuchsverlauf Proben entnommen

Analytik:

AAS

Ergebnis:

Die Ergebnisse zeigten gegenüber dem Ausgangswert vor Versuchsbeginn in der Gruppe wet nach 210 Minuten einen signifikanten Anstieg des Cd-Gehaltes im Blut ($0,28 \pm 0,18$ vs. $5,3 \pm 6,72$ µg/l), in den Gruppen dry ($0,34 \pm 0,08$ vs. $0,21 \pm 0,15$ µg/l) und gre ($0,28 \pm 0,15$ vs. $0,43 \pm 0,25$ µg/l) war dies nicht der Fall. Es wurde ein sehr geringer prozentualer Anteil der applizierten Dosis von Cd im Blut und Dialysat (zwischen 0,01 bis 0,04 %) nachgewiesen. Im Dialysat wurde in keiner der Gruppen ein signifikanter Anstieg festgestellt. Die Vorversuche boten ein ähnliches Bild. Eine adäquate hämodynamische und metabolische Situation der perfundierten Präparate war jeweils gewährleistet.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Insgesamt erweist sich das Modell als zu Überprüfung von toxischen Substanzen aus Bodenproben als geeignet. Zukünftige Studien können mittels Analyse von Muskel- und

Hautbiopsien weitere Kompartimente mit einbeziehen und machen somit weitere Resorptionsprüfungen möglich, ohne auf Tierversuche zurückgreifen zu müssen.

Anmerkungen:

Siehe Maschmann, 2008

Quelle: Maschmann, I. (2008): Untersuchung der perkutanen Resorption von Benzoesäure an der isoliert hämoperfundierte Schweineextremität. Dissertation an der Charité Universitätsmedizin Berlin.

Organismus: Mensch (dermal - Modell)

Matrix: Benzoesäure als Reinsubstanz in Lösung gebracht; Menge 40 mg; Lösungsmittel 2 ml Acetonlösung; Applikationsvolumen 2 ml/100 cm²

Versuchsdesign:

In-vitro-Modell zur Untersuchung der Resorption von toxischen Substanzen unter Verzicht auf Tierversuche mittels der isolierten, hämoperfundierte Schweineextremität als ein experimentelles System, in dem Resorptionsprüfungen unter Ausschaltung von Metabolisierung durch andere Organe oder Umverteilung im Organismus durchgeführt werden können.

Extraktionsverfahren:

- Die Untersuchungen wurden mittels der Perfusionsapparatur für isolierte Säugetierorgane der Charité Berlin durchgeführt
- Perfusionsmedium ist autologes Blut (Perfusat)
- Extremitäten von Schweinen der deutschen Landrasse (Gewicht von 30 bis 42 kg) werden über eine Versuchslänge von 210 min mit Benzoesäure perfundiert
- Nach jeweils 30 min bis Versuchsende werden Blut- und Dialysatproben entnommen; zusätzliche Kontrolluntersuchungen werden durchgeführt
- Perfusatproben werden bei 3.000 U/min zentrifugiert; Überstand wird analysiert

Analytik:

HPLC

Ergebnis:

- Die Resorptionsrate von Benzoesäure beträgt 25,7 % (10,28 mg) nach 210 min; das entspricht 7,3 % pro Stunde
- Innerhalb der Gruppen konnten signifikante Unterschiede festgestellt

Benzoessäuremenge im Perfusat zu den jeweiligen Entnahmezeiten:

30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min
510 µg	700 µg	1.033 µg	1.334 µg	2.040 µg	2.190 µg	1.854 µg

Benzoessäuremenge im Dialysat zu den jeweiligen Entnahmezeiten:

30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min
1.525 µg	2.350 µg	3.825 µg	5.050 µg	5.975 µg	7.090 µg	8.425 µg

- Bei eher mäßig vergleichbaren Untersuchungen mit Rindereutern wurde ein Resorption von 2,2 % nach 4 h ermittelt werden

Bei Versuchen am Menschen durch Feldmann & Maibach (1970) sind nach 12 h bereits 3 % Benzoesäure pro Stunde in den Urin gelangt, nach 5 Tagen wurden 42,62 % der applizierten Dosis resorbiert, wobei die Resorption bereits nach 48 h abgeschlossen war

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Penetration von Benzoesäure wird dadurch begünstigt, dass Benzoesäure kein Depot in der Hornschicht bildet und rasch durch die tieferen Hautschichten penetriert. Als Ersatz- und Ergänzungsmethode zum Tierversuch stellt diese eine sehr geeignete Methode dar.

Anmerkungen:

Die Methode ist wie auch bei Godt (2007) für die Einzelfallprüfung nicht praktikabel, weil die Methode sehr aufwendig ist. Hingegen können gute in-vivo-Daten ermittelt werden ohne auf Tierversuche zurückzugreifen.

Quelle:	McKone, T. E. (1990): Dermal Uptake of Organic Chemicals from a Soil Matrix. In: Risk Analysis, 10, S. 407-419.
---------	---

Organismus: Mensch (dermal)

Matrix: Boden

Versuchsdesign:

Die Aufnahme von Chemikalien aus Böden durch die menschliche Haut soll untersucht werden. Basierend auf einer Literaturrecherche zu der Struktur der menschlichen Haut, den Prozessen, durch welche Chemikalien die Hautschicht passieren, sowie Experimenten, die Raten und Ausmaße der Transportprozesse darlegen.

Ergebnis:

Es wurde ein Zwei-Schichten-Modell für die Bewertung erstellt, wie die chemische Aufnahme durch die stratum corneum auf den chemischen Eigenschaften der Substanz, Haut- und Bodeneigenschaften sowie die Expositionsbedingungen beruht.

Das Modell ist für 2 Szenarien angelegt:

- 1) kontinuierliche Deposition und Abnahme des Bodenmenge auf der Haut und
- 2) einmalige Deposition von Boden auf der Hautoberfläche.

Die Fraktion der bodengebundenen Substanzen, die durch die stratum corneum gelangt, ist abhängig von der Stärke der Haut- und Bodenschicht, der Henry-Konstante (K_h), dem n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) sowie der Flüchtigkeit der Substanzen.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Dermale Absorption von organischen Substanzen im Boden:

K_{ow}	Henry-Konstante	Resorption (%) bei 12 h Kontakt
$\leq 10^6$	$\leq 0,001$	100%
< 10	$\geq 0,01$	bis 40%
	$\geq 0,1$	3%

Die Resorptionsraten in der Tabelle sind nicht zutreffend für Metalle und anorganische Verbindungen.

Das Modell berechnet steigende Permeabilität mit sinkenden K_{ow} .

Quelle:	Reifenrath, W. G.; Kammen, H. O.; Palmer, W. G.; Major, M. M. & Leach, G. J. (2002): Percutaneous Absorption of Explosives and Related Compounds: An Empirical Model of Bioavailability of Organic Nitro Compounds from Soil. In: Toxicology and Applied Pharmacology, 182, S. 160-168.
---------	---

Organismus: Affen (dermal)

Matrix: Schmieröl und Acetonlösung mit künstlichen Schweiß

Schadstoff: 13 PAK

Versuchsdesign:

Untersuchungen des Matrixeffektes auf die perkutane Penetration von PAK (speziell aus Schmieröl) mittels in vitro-Diffusionssystem.

Extraktionsverfahren:

Durchführung mittels statischen Diffusions-Zell-System

- In der Kammer konstante Temperatur von 37°C; auf der Hautoberfläche 32°C
- Membran ist Affenhaut (alle Schichten), weil die Permeation gut mit der von menschlicher Haut korreliert (1,77 cm² Expositionsfläche)
- Die Auffangflüssigkeit (receptor fluid) ist eine Salzlösung mit Gentamicinsulfat und 4 % Rinderserum-Albumin

Analytik:

HPCL (mit Spektrophotometrie)

Ergebnis:

Im Vergleich der Penetration von 13 PAK von Schmieröl und von einer Acetonlösung mit künstlichem Schweiß konnte eine signifikante langsamere Permeation für 7 PAK aus dem Ölgemisch festgestellt werden als aus der Acetonlösung. Dies könnte zu einer Überbewertung der dermalen Exposition von Arbeitern führen, die mit Schmieröl exponiert sind.

Es ist kein signifikanter Unterschied in der Permeation von Chrysen festzustellen, weil in beiden Gemischen der Chrysen-Gehalt nahe der Bestimmungsgrenze liegt.

Für Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen und Benzo[a]pyren konnte die Permeation ausschließlich aus der Acetonlösung mit künstlichen Schweiß nachgewiesen werden.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Es besteht die Notwendigkeit der Anwendung von dermalen Penetrationsdaten in der Risikoabschätzung, die unter experimentellen Bedingungen ermittelt wurden und vergleichbar mit realen Expositionsbedingungen sind.

Es werden verlässliche und standardisierte Datensätze für die Aufnahme in Regularien benötigt.

Quelle: Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (SMUL) (ed.) (2006): Handbuch zur Altlastenbehandlung: Teil 7 Detailuntersuchung. Sächsische Druck- und Verlagshaus AG.

Organismus: Mensch (dermal, oral und inhalativ)

Matrix: Boden

Schadstoff: Anorganika und Organika

Versuchsdesign:

Literaturrecherche: Zusammenfassung von schadstoffspezifischen Resorptionsraten für die orale, inhalative und dermale Aufnahme aus dem Boden

Ergebnis:

Resorptionsverfügbarkeiten (RV)

(Quellen: SMUL, 2006: orale und inhalative Resorptionsverfügbarkeit aus Tab. 7-1, dermale Resorptionsverfügbarkeit aus Tab. 7-2); erweitert mit Daten aus UBA, 1999; aus UMS-System – Toxikologische Daten, 1997; aus GESTIS-Stoffdatenbank)

Schadstoff	orale RV [%]	inhalative RV [%]	dermale RV [%] (nach UMS, 1997)
Acenaphthen	100	n. a.	42
Acrylnitril			14

Schadstoff	orale RV [%]	inhalative RV [%]	dermale RV [%] (nach UMS, 1997)
Aldrin	100	50	0
Ammoniak			10,5
Anthracen	100	n. a.	28
As	100	30	0
Benzo(a)pyren	100	50 *	56
Benzin	100	100	n. a.
Benzol	100	100	3,5
Pb	50 (Kinder)	40	0
Bleitetraethyl			70
Bleitetramethyl			70
Cd	5	25 *	0
Chlorbenzol	100	50	4,2
Chloroform	100	75	4,2
Chlorphenol-2	100	100	70
Chrom (III)			70
Chrom (VI)	5 *	50 *	70
Cyanide	100	70	70
DDT	100	100 *	42
Dichlorbenzol m-; o-DCB	100	60 (nur o-DCB)	2,8
Dichlorbenzol p-DCB	100	60	3,15
Dichlorethen-1,1			3,5
Dichlorethen-1,2	100	100	3,5
Dichlorethan-1,1			1
Dichlorethan-1,2			14
Dichlormethan	100	60	4,9
Dichlorphenol-2,4			70
Dichlorpropan-1,2	100	50	3,5
Dioxin (TCDD-2,3,7,8)			10,5
Dinitrophenol-2,4			70
DNT-2,4 ; DNT-2,6; DNT-techn.	80	80	70
Ethylbenzol	100	50	21
Fluoranthren	100	n. a.	28
Fluoren	100	n. a.	20
Hexachlorbenzol	100	50	21
Hexachlorcyclohexan, mix.			70
HCH-alpha			31,5
HCH-beta; -gamma	100	100 *	70
Kresole			70
Kupfer	50	100	0

Schadstoff	orale RV [%]	inhalative RV [%]	dermale RV [%] (nach UMS, 1997)
Naphthalin	85	100	17,5
Nickel	6	35 *	0
Nitrobenzol	100	80 - 100	38,5
Nitroglycerin	100	100	70
Pentachlorphenol	100	n. a.	70 (24% in 24 h)
Phenanthren			49
Phenole	100	100	70
Phthalate, DBP			70
Phthalate, DEHP			31,5
Polychlorierte Biphenyle	100	100 *	0
Quecksilber, anorg.	7	80	0
Quecksilber, org.	100	n. a.	n. a.
Teer und Teeröle	n. a.	50	n. a.
Tetrachlorethan-1,1,2,2	100 *	100 *	24,5
Tetrachlorethen	100	50	1
Tetrachlormethan	100	40	1
Thallium	100	0	70
Toluol	100	50	1
Trichlorbenzol-1,2,4	100	100	2,8
Trichlorethan-1,1,1	100	30	1
Trichlorethan-1,1,2	100	100	17,5
Trichlorethen	100	50	1
Trichlorphenol-2,4,5; -2,4,6	100	100	28
Trimethylbenzol-2,3,5	100	70	1
Trinitrobenzol-1,3,5	100	50	1
Trinitrotoluol-2,4,6	100	75	10
Vinylchlorid	100	40	1
Xylole	100	65	1
Zink	100	100	50

n. a. nicht abgeleitet

* Ableitung bisher unsicher

werden 0% Resorptionsverfügbarkeit angegeben, dann kann dieser Aufnahmepfad vernachlässigt werden

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Werte zur oralen und inhalativen Aufnahme unterscheiden sich in den verschiedenen Quellen nur geringfügig. Auffällig ist, dass die dermalen Resorptionsverfügbarkeiten einzelner Substanzen in UBA (1999) z. T. erheblich unterschätzt werden im Vergleich zu SMUL (2006) und GESTIS-Stoffdatenbank (2009)

Quelle: Wester, R. C.; Maibach, H. I.; Sedik, L.; Melendres, J.; Wade, M. & Dizio, S. (1993): Percutaneous Absorption of Pentachlorophenol from Soil. In: Fundamental and Applied Toxicology, 20, S. 68-71.

Organismus: Mensch (dermal)

Matrix: Gespickter Boden: Yolo (26 % Sand, 48 % Schluff, 26 % Ton, 0,9 % organischer Anteil);
Siebung durch 10-mesh (1,68 mm), 20-mesh (0,853 mm) und 48-mesh (0,297 mm) Sieb; der Rückstand aus 80-mesh (0,178 mm) Sieb wurde genutzt

Schadstoff: PCP (Konzentration auf der Haut: 0,7µg/cm² im Boden und 0,8 µg/cm² in der Acetonlösung)

Versuchsdesign:

Abschätzung der perkutanen Absorption von ¹⁴C-markierten PCP aus Böden (und Aceton zur Kontrolle) mittels in-vitro-Modell mit menschlicher Haut; Vergleichsuntersuchungen mit in-vivo-Modell an Rhesusaffen

Extraktionsverfahren:

In-vitro-Modell

- 2 verschiedene menschliche abgestorbene Häute in eine Diffusionszelle aus Glas (mit 1 cm² Oberflächenbereich) mit menschlichen Plasma als Rezeptorflüssigkeit (Durchflussrate 3,09 ml/h)
- Menschliches Plasma wurde in einer Vakuum-Box für 1 h bei 37°C entgast
- 0,04 g Bodenmaterial bzw. 5 µl Acetonlösung auf Hautoberfläche (1 cm²) aufgesetzt
- nach 15 h Versuchsende
- Am Versuchsende wird die Haut einmal mit 1 ml Seifenlösung und zweimal mit 1 ml dest. Wasser gewaschen (Waschlösung wird analysiert)
- Haut wird komplett aufgelöst (Soluene 350 und 1 M HCl) und analysiert

In-vivo-Modell

- Versuchstiere sind weibliche Rhesusaffen (n=4)
- Versuchsfläche ist 12 cm² von Unterleibshaut; 24 h Exposition
- Ermittlung der Absorption aus urinärer Ausscheidung alle 24 h (insgesamt 14 Tage)

Analytik:

Beprobung der ¹⁴C-Bestandteile durch Szintillationszähler

Ergebnis:

In-vitro-Modell (15 h)

- Penetration in die menschliche Haut von $0,14 \pm 0,1$ % und $0,11 \pm 0,04$ % PCP aus Boden; $3,7 \pm 1,7$ % und $2,6 \pm 1,2$ % aus Acetonlösung
- Penetration in die Rezeptorphase von $0,01 \pm 0,00$ % und $0,07 \pm 0,08$ % PCP aus Boden; $0,6 \pm 0,09$ % und $1,5 \pm 0,2$ % aus Acetonlösung

In-vivo-Modell

- Perkutane Absorption von $24,4 \pm 6,4$ % PCP in Rhesusaffen aus Boden; $29,2 \pm 5,8$ % aus Acetonlösung

Schlussfolgerungen der Autoren:

Nur die Betrachtung der Akkumulation in der Rezeptorphase unterschätzt anscheinend deutlich die Hautabsorption von PCP.

Die in-vitro-Absorption ist durch die Löslichkeit in der Rezeptorflüssigkeit begrenzt, wodurch Verbindungen wie PCP, DDT, BaP und Chlordan eine begrenzte in-vitro-Absorption aufzeigen. PCP besitzt eine gute dermale und orale Bioverfügbarkeit.

Anmerkungen:

Perkutane Absorption von 4,2% Chlordan im in-vivo-Modell (Wester et al. 1992, J. Toxicol. Environ. Health, 35, S. 269-277)

Quelle:	Wester, R. C.; Maibach, H. I.; Sedik, L.; Melendres, J. & Wade, M. (1993a): In vivo and in vitro percutaneous absorption and skin decontamination of arsenic from water and soil. In: Fundamental and Applied Toxicology, 20, S. 336-340.
---------	---

Organismus: Mensch (dermal)

Matrix: Gespickter Boden: Yolo (26 % Sand, 48 % Schluff, 26 % Ton, 0,9 % organischer Anteil);

Siebung durch 10-mesh (1,68 mm), 20-mesh (0,853 mm) und 48-mesh (0,297 mm) Sieb; der Rückstand aus 80-mesh (0,178 mm) Sieb wurde genutzt

Schadstoff: ^{73}As (als H_3AsO_4)

Geringe und hohe Dosis in Böden: $0,0004 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $0,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Geringe und hohe Dosis in Wasser: $0,000024 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $2,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Versuchsdesign:

Abschätzung der perkutanen Absorption von ^{73}As aus Böden und Wasser mittels in-vitro-Modell mit menschlicher Haut; Vergleichsuntersuchungen mit in-vivo-Modell an Rhesusaffen

Extraktionsverfahren:

In-vitro-Modell

- Menschliche abgestorbene Haut in eine Diffusionszelle aus Glas (mit 1 cm^2 Oberflächenbereich) und mit Phosphat-gepufferten Salzlösung als Rezeptorflüssigkeit (Durchflussrate 3 ml/h)
- $0,04 \text{ g}/\text{cm}^2$ Bodenmaterial bzw. $5 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ Wasserlösung auf Hautoberfläche aufgesetzt
- nach 24 h Versuchsende
- Am Versuchsende wird die Haut einmal mit 1 ml Seifenlösung und zweimal mit 1 ml dest. Wasser gewaschen (Waschlösung wird analysiert)
- Haut wird komplett aufgelöst (Soluene 350 und 1 M HCl) und analysiert

In-vivo-Modell

- Versuchstiere sind weibliche Rhesusaffen ($n=4$)
- Versuchsfläche ist 12 cm^2 von Unterleibshaut; 24 h Exposition
- Ermittlung der Absorption aus urinärer Ausscheidung (7 Tage gesammelt)

Analytik:

Beprobung des ^{73}As -Gehaltes durch Szintillationszähler

Ergebnis:

In-vitro-Modell (24 h)

- Perkutane Absorption von ^{73}As in menschliche Haut aus *Boden* bei geringer Dosis $0,33 \pm 0,25\%$ und in Rezeptorphase $0,43 \pm 0,54 \%$ ($n=9$)
- Perkutane Absorption von ^{73}As in menschliche Haut aus *Wasser* bei geringer Dosis $0,98 \pm 0,96\%$ und in Rezeptorphase $0,93 \pm 1,1 \%$ ($n=9$)

In-vivo-Modell

- Perkutane Absorption von ^{73}As in Rhesusaffen aus *Boden* bei geringer Dosis $4,5 \pm 3,2$ % und bei hohe Dosis $3,2 \pm 1,9$ % (n=4)
- Perkutane Absorption von ^{73}As in Rhesusaffen aus *Wasser* bei geringer Dosis $6,4 \pm 3,9$ % und bei hohe Dosis $2,0 \pm 1,2$ % (n=3)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die perkutanen Absorptionen von As aus Böden im in-vivo-Modell mit 3,2 - 4,5 % und im in-vitro Modell mit 0,8 % (Haut plus Rezeptorphase) sind kaum miteinander vergleichbar. Dagegen sind die perkutanen Absorptionen von As aus Wasser im in-vivo-Modell mit 2,0 – 6,4 % und im in-vitro Modell mit 1,9 % (Haut plus Rezeptorphase) vergleichbar. Es waren keine vergleichbaren Werte in der Literatur zu finden. Die EPA Publikation (Dermal Exposure Assessment, 1992) nimmt die Permeabilitätskonstante für Wasser von $K_p^W = 10^{-3}$ cm/h (nur bei Anorganika) an, womit eine Absorptionsrate von $0,42 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$ errechnet wird (für 24 h entspricht das $10,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). In diesen Untersuchungen wurden aber nur $0,04 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (2 % von $2,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) absorbiert, womit eine 250fache Überwertung mit dem EPA-Wert erzielt wird. Ein Grund hierfür liegt im Volumen zur Abschätzung der verfügbaren Dosis; die Permeabilitätskonstante nimmt 1 cm^3 (ml) an und in diesen Untersuchungen werden $5 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ genutzt.

Die in vitro perkutane Absorption von Cd beträgt 9 – 12 % (Haut plus Rezeptorflüssigkeit) nach Wester et al. (1992) und ist größer als für As, was mit physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammenhängt (bessere Wasserlöslichkeit von CdCl_2 als H_3AsO_4).

Mögliche Umwandlungsprozesse von As und Auswirkungen auf die perkutane Absorption sind in den Untersuchungen nicht berücksichtigt. Große Unterschiede sind zwischen den perkutanen Absorptionen bei Organika und Anorganika nachgewiesen (DDT, BaP, Cd, PCP).

Durch das Waschen nach Versuchsende konnte das meiste „Oberflächen-angesiedelte“ As wieder entfernt werden, was positiv für eine potentielle Langzeit-Exposition und die damit verbundenen Gesundheitsrisiken ist (bei täglicher Exposition genügt somit einfaches Waschen als Arbeitsschutz).

Quelle:	Wester, R. C.; Maibach, H. I.; Bucks, D. A. W.; Sedik, L.; Melendres, J.; Liao, C. & DiZio, S. (1990): Percutaneous absorption of [¹⁴ C]DDT and [¹⁴ C]benzo[a]pyrene from soil. In: Fundamental and Applied Toxicology, 15, S. 510-516.
---------	---

Organismus: Mensch (dermal)

Matrix: Gespickter Boden: Yolo (26 % Sand, 48 % Schluff, 26 % Ton, 0,9 % organischer Anteil); Siebung durch 10-mesh (1,68 mm), 20-mesh (0,853 mm) und 48-mesh (0,297 mm) Sieb; der Rückstand aus 80-mesh (0,178 mm) Sieb wurde genutzt

Schadstoff: DDT, BaP (Konzentration im Boden und Acetonlösung von je 10 ppm)

Versuchsdesign:

Abschätzung der perkutanen Absorption von ¹⁴C-markierten Verbindungen (DDT und BaP) aus Böden (und Aceton zur Kontrolle) mittels in-vitro-Modell mit menschlicher Haut; Vergleichsuntersuchungen mit in-vivo-Modell an Rhesusaffen

Extraktionsverfahren:

In-vitro-Modell

- Menschliche abgestorbene Haut in eine Diffusionszelle aus Glas (mit 1 cm² Oberflächenbereich) und mit menschlichen Plasma als Rezeptorflüssigkeit (Durchflussrate 3 ml/h)
- Menschliches Plasma wurde in einer Vakuum-Box für 1 h bei 37°C entgast
- 0,04 g/cm² Bodenmaterial bzw. 5 µl/cm² Acetonlösung auf Hautoberfläche aufgesetzt
- nach 24 h Versuchsende
- Am Versuchsende wird die Haut einmal mit 1 ml Seifenlösung und zweimal mit 1 ml dest. Wasser gewaschen (Waschlösung wird analysiert)
- Haut wird komplett aufgelöst (Soluene 350 und 1 M HCl) und analysiert
- Zusätzlich auch Kurzzeit-Versuche (Exposition von 25 min)

In-vivo-Modell

- Versuchstiere sind weibliche Rhesusaffen (n=4)
- Versuchsfläche ist 12 cm² von Unterleibshaut; 24 h Exposition
- Ermittlung der Absorption aus urinärer Ausscheidung (7 Tage gesammelt)

Analytik:

Beprobung der ¹⁴C-Bestandteile durch Szintillationszähler

Ergebnis:

In-vitro-Modell (24 h)

- Penetration von $1,0 \pm 0,7\%$ DDT in menschliche Haut aus Boden; $18,1 \pm 13,4\%$ aus Acetonlösung; $<0,1\%$ in der Rezeptorphase
- Penetration von $1,4 \pm 0,9 \%$ BaP in menschliche Haut aus Boden; $23,7 \pm 9,7 \%$ aus Acetonlösung; $<0,1 \%$ in der Rezeptorphase

In-vitro-Modell (25 min)

- Penetration von $0,25 \pm 0,11\%$ DDT in menschliche Haut aus Boden; $16,72 \pm 13,2 \%$ aus Acetonlösung; 0% in der Rezeptorphase
- Penetration von $0,14 \pm 0,13 \%$ BaP in menschliche Haut aus Boden; $5,05 \pm 2,09 \%$ aus Acetonlösung; 0% in der Rezeptorphase

In-vivo-Modell

- Perkutane Absorption von $3,3 \pm 0,5 \%$ DDT in Rhesusaffen aus Boden; $18,9 \pm 9,4 \%$ aus Acetonlösung
- Perkutane Absorption von $13,2 \pm 3,4 \%$ BaP in Rhesusaffen aus Boden; $51,0 \pm 22,0 \%$ aus Acetonlösung

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Kurzzeit-Hautretentionen von DDT und BaP waren mit Aceton als Träger proportional größer als die mit Boden als Träger; dabei repräsentiert die Acetonlösung eine direkte „verfügbare“ Menge. Die anfängliche Aufteilung der Chemikalien vom Träger auf die Haut dürfte die wesentliche Rolle bei der Hautabsorption spielen. Die Absorption von DDT und BaP aus Böden in die Haut tritt ein, aber viel geringer, als bei rein vorliegenden Substanzen. Die beste Abschätzung zur Absorption in menschliche Haut für BaP ist 35 - 50 % und für DDT $>20 \%$ (24 h Exposition).

Anmerkungen:

Versuche ohne tensidischen Lösungsvermittler, wie bei Yang et al. (1989).

Quelle: Yang, J. J.; Roy, T. A.; Krueger, A. J.; Neil, W. & Mackerer, C. R. (1989): In vitro and in vivo percutaneous absorption of benzo[a]pyrene from petroleum crude-fortified soil in the rat. In: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 43, S. 207-214.

Organismus: weibliche Sprague-Dawley-Ratten (dermal)

Matrix: Frisch kontaminierter Boden: Lehmboden (Sand = 46 %, Schluff = 36 %, Ton = 18 %, KAK = 9,97 meq/100g, OC = 1,64 %, pH = 6,0)
Trocknung: an der Luft; Siebung: < 150µm

Schadstoff: Radioaktivmarkiertes BaP

Versuchsdesign:

Abschätzung der perkutanen Absorption von BaP aus Mineralöl-verklebten Böden in Ratten. Die Bestimmung der Absorption erfolgt durch in-vitro- sowie in-vivo-Verfahren und die Ergebnisse werden miteinander verglichen.

Extraktionsverfahren:

In-vivo-Methode

- Auftrag auf 7 cm² Hautfläche; die Menge des aufgetragenen Materials ist in beiden Versuchen (in vivo und in vitro) identisch

In-vitro-Methode

- Verfahren mit der Haut von getöteten Ratten in der Franz-Diffusionszelle
- Bodenauftrag (1 % des verunreinigten Bodens) auf die Hautoberfläche beträgt 9 mg/cm²
- Statistische Auswertung mittels t-Test und linearer Regression

Ergebnis:

In-vitro-Methode:

- nach 96 h wurden 38,1 % BaP vom Rohöl dermal absorbiert
- nach 96 h wurden 8,4 % BaP aus Boden dermal absorbiert; durch höhere Dosis geringere Absorption von BaP

In-vivo-Methode:

Dauer	In vivo perkutane Absorption von BaP (100 ppm) aus Rohöl in die Ratte (Dosis: 90 µg/cm ²)	In vivo perkutane Absorption von BaP aus Boden (1 ppm) in die Ratte (Dosis: 90 µg/cm ²)
24 h	5,5	1,1
48 h	20,1	3,7
72 h	27,6	5,8
96 h	35,3	9,2

Schlussfolgerungen der Autoren:

Zwischen den in-vivo- und in-vitro-Verfahren bestehen sehr gute Korrelationen für die dermale Bioverfügbarkeit von BaP. Die Ergebnisse zeigen, dass das in-vitro-Verfahren zur Bestimmung der dermalen Bioverfügbarkeit für Polyaromaten und anderen lipophilen Verbindungen geeignet ist und dass die Absorption von Rohöl 4-5mal höher ist als bei bodengebundenen Öl.

9.2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Den bisherigen Forschungsergebnissen ist zu entnehmen, dass die perkutane Schadstoffaufnahme von der Hautoberfläche in den Organismus relativ gut untersucht ist. Hingegen ist der Übergang einer Substanz vom Partikel (Carrier) auf die Hautoberfläche kaum untersucht.

Neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe (K_{OW} -Wert) und der Haut (TEWL) wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Stoffübergang vom Partikel auf die Hautoberfläche angesehen. Hierin besteht Forschungsbedarf speziell für Untersuchungen mit gealterten Kontaminationen in Böden bzw. Bodenmaterial.

Im internationalen Vergleich existieren wenige und sehr unterschiedliche Methoden zur Abschätzung des tatsächlichen Risikos nach perkutaner Aufnahme bodengebundener Schadstoffe.

Grundsätzlich wird zwischen zwei Fragestellungen zur Hautpenetrationen von Substanzen differenziert:

Einerseits ist von großem Interesse, in welchen Maße gewisse Substanzen in Abhängigkeit ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften durch die Haut diffundieren, also die tatsächliche perkutane Absorption (Wester et al., 1990; Yang et al., 1989).

Andererseits erfolgen neue Untersuchungen unter dem Aspekt in welchen Maße partikelgebundene Stoffe auf der Haut freigesetzt werden und somit zur Diffusion zur Verfügung stehen, also die relative perkutane Absorption bzw. Penetrationsverfügbarkeit (Ertl, 2006; Gildemeister et al., 2005; Reifenrath et al., 2002).

Ein theoretisches Modell wurde durch McKone (1990) entwickelt, das unter Berücksichtigung der Henrykonstanten (K_H) und dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) unter vereinfachenden Annahmen die Diffusion einer Substanz aus Bodenpartikeln abschätzt. Die Annahmen (z.B. überproportionale Berücksichtigung der K_H) führen bei der Abschätzung des resorbierten Anteils zu einer fehlerhaften Modellierung.

Es existiert von der OECD (2004) ein Leitfaden zu Tests für die Hautabsorption mittels in-vitro-Verfahren (OECD Test Guideline No. 428). Die darin aufgeführten geeigneten Messverfahren sind die statische sowie die Durchfluss-Diffusionszelle unter Berücksichtigung der Aufnahmeflüssigkeit (receptor fluid). Die Europäische Kommission hat ebenfalls eine Handlungsanleitung für die dermale Absorption veröffentlicht, in der ein stufenweiser Ansatz der perkutanen Aufnahme in der Risikoabschätzung beschrieben wird (in Anlehnung an OECD, 2004). Die Bio- bzw. Resorptionsverfügbarkeiten werden in beiden Dokumenten nicht berücksichtigt.

Wester et al. (1993, 1993a, 1992, 1990) und Yang et al. (1989) vergleichen in ihren Untersuchungen die perkutane Aufnahme von in-vitro-Verfahren gegenüber den in-vivo-Untersuchungsergebnissen. Die Versuchstiere waren Rhesusaffen und Sprague-Dawley-Ratten. Das in-vitro-Verfahren mit abgestorbener Haut erfolgte jeweils in einer Diffusionszelle. Wester et al. ermittelten in den in-vitro-Tests die perkutane Absorption aus Böden für As (0,8 %), BaP (1,5 %), Cd (0,1-0,2 %), DDT (1 %) und PCP (0,1-0,2 %). Kontrolluntersuchungen mit Acetonlösungen von BaP, DDT und PCP zeigen nur geringe Korrelationen mit der perkutanen Absorption aus Böden. Die perkutane Absorption aus der Acetonlösung ist im Vergleich zu der Absorption aus Böden generell höher. Bei anorganischen Substanzen (As und Cd) wurde eine Wasserlösung zu Vergleichszwecken genutzt. Die Absorption beider Substanzen war aus der Wasserlösung höher als über den Boden.

Zusammenfassend zeigen alle Ergebnisse, dass die Haut-Absorption über den Boden deutlich geringer ist als die Aufnahme als Reinsubstanz oder in einem Lösemittel. Wester et al. geben die beste Abschätzung zur Absorption in menschliche Haut für BaP mit 35 - 50 % und für DDT mit > 20 % (24 h Exposition) an. Desweiteren wird die perkutane (und orale) Bioverfügbarkeit von PCP als gut eingeschätzt.

In den Versuchen von Yang et al. (1989) konnte eine sehr gute Korrelation für die dermale Bioverfügbarkeit von BaP zwischen in-vivo- und in-vitro-Verfahren nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Haut-Absorption von Rohöl 4-5mal (38 %) höher ist als bei bodengebundenen Öl (8,4 %).

Eine weitere Methode ist das Modell der isolierten, hämoperfunden Schweineextremität als ein experimentelles System der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin. Ergebnisse am Beispiel von Cd (CdCl_2) wurden durch Godt (2007) und am Beispiel von Benzoesäure von Maschmann (2008) in Form einer Dissertation vorgelegt. Mit dem in-vitro-Modell können Resorptionsuntersuchungen unter Ausschaltung von Metabolisierung oder Umverteilung im Organismus durchgeführt werden. Der Vorteil gegenüber anderen Hautmodellen wie Zellkulturen oder Diffusionszellen ist, dass im Experiment eine kontinuierliche Perfusion des Gewebes stattfindet. Nach Versuchsende (210 min) wurde nur ein sehr geringer prozentualer Anteil der applizierten Dosis von Cd im Blut und Dialysat (zwischen 0,01 bis 0,04 %) durch Godt (2007) wiedergefunden, was eine sehr geringere dermale Resorptionsverfügbarkeit von Cd belegt. Marschmann (2008) wies dagegen eine hohe Resorptionsrate von 25,7 % für Benzoesäure nach.

Ebenfalls mit präparierter Schweinehaut führten Reifenrath et al. (2002) Untersuchungen zur perkutanen Absorption von ^{14}C -markierten STV aus Böden mittels in-vitro-Haut-Penetrations-/Evaporations-Modell. Es handelt sich hierbei um ein empirisches Modell zur Abschätzung der Absorption durch menschliche Haut. Die exponierte Hautfläche in der Versuchszelle beträgt 0,8 cm^2 . Der durch die Zelle durchgeführte Luftstrom mündet in einem Röhrchen mit 200 mg Tenax TA zur Aufnahme der Chemikalien, die auf der Haut evaporieren sind. Die ermittelte relative perkutane Penetration betrug dabei ungefähr 10 % (bis auf RDX mit ca. 50 %). Die Absorption aus der Acetonlösung im Kontrollversuch war höher als der Übergang aus dem Boden. Der Boden mit dem höheren C_{org} -Gehalt weist eine überwiegend höhere Penetration auf.

Um Hautirritationen zu untersuchen ist in der Medizin der transepidermale Wasserverlust (TEWL) zur Messung der Barrierefunktion der Haut wesentlich (Bruening, 2009; Marquadt &

Schäfer, 2004). Verschiedene Stoffe, die physikalisch und chemische Effekte hervorrufen und eine Erhöhung der TEWL zur Folge haben, können somit besser charakterisiert werden. Mittels dieser Methode sind aber keine Rückschlüsse über das Migrationsverhalten und den Hautmetabolismus möglich.

Eine neuartige physiologenahe in-vitro-Methode zur Abschätzung der perkutanen Absorption von Schadstoffen befindet sich derzeit bei der AG Rotard der Technischen Universität Berlin noch in Entwicklung (Gildemeister et al., 2005). Mit dem dort entwickelten Modell wird die Verfügbarkeit bzw. Freisetzung der Schadstoffe aus dem Boden auf der Haut und nicht die Aufnahme durch die Haut ermittelt. Von diesen Untersuchungen wird eine reproduzierbare Datenbasis für den perkutanen Aufnahmepfad (analog zum bereits validierten Konzept der ingestiven Resorptionsverfügbarkeit – DIN 19738) erwartet.

Eine vielversprechende Methode ist das physiologenahe in-vitro-Verfahren von Ertl (2006). Zur Abschätzung der dermalen Penetrationsverfügbarkeit (Freisetzung auf der Haut) wurde eine Elutionsmethode entwickelt. Hierfür wurde eine eigene Rezeptur für einen künstlichen Schweiß-Oberflächenfilm, der im Wesentlichen aus Kochsalz, Milchsäure, Aminosäuren und Lipide besteht (pH-Wert 5,2), erstellt. Es werden 6 ml der künstlichen Schweißflüssigkeit mit 60 mg Hausstaub zusammen 1 h bei 32 °C eluiert, bei einem ähnlichen W/F-Verhältnis wie in der DIN 19738. Die Elution erfolgt auf einem Reagenzglas-Rotator in verschlossenen Zentrifugengläsern, die anschließend zentrifugiert werden und mittels GC-MS analysiert werden. Die ermittelte Penetrationsverfügbarkeit (im Hausstaub) betrug für die Biozide 62 % und für die PCB 66 %. Bei der dermalen Exposition wird der ADI-/TDI-Wert der PCB und DDT bei Kindern bereits bei mittleren Stoffgehalten im Staub deutlich überschritten (max. 300 %) und bei Erwachsenen sind es 60 %. Somit wurde in bisherigen Expositionsabschätzungen für Hausstaub die dermale Aufnahme unterbewertet.

Die Anwendung von dermalen Penetrationsdaten in der Risikoabschätzung, die unter experimentellen Bedingungen ermittelt wurden und vergleichbar sind mit realen Expositionsbedingungen, wird von Sartorelli et al. (1999) als notwendig angesehen. In den Versuchen wurden der Matrixeffekt auf die perkutane Penetration von PAK (speziell aus Schmieröl) mittels in-vitro-Diffusionssystem untersucht. Die Durchführung erfolgt mittels eines statischen Diffusions-Zell-Systems, in dem Sartorelli et al. als Membran Affenhaut mit allen Schichten nutzt, weil die Permeation gut mit der von menschlicher Haut korreliert. Die Expositionsfläche beträgt 1,77 cm². Im Vergleich der Penetration von 13 PAK aus Schmieröl

und aus einer Acetonlösung mit künstlichem Schweiß, konnte eine signifikante langsamere Permeation für 7 PAK aus dem Ölgemisch festgestellt werden als aus der Acetonlösung. Dies könnte zu einer Überbewertung der dermalen Exposition von Arbeitern führen, die mit Schmieröl exponiert sind. Für Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren und Benzo[a]pyren konnte die Permeation ausschließlich aus der Acetonlösung mit künstlichem Schweiß nachgewiesen werden.

Die aufgeführten Untersuchungsergebnisse besitzen eine wesentliche Einschränkung, da die Durchführungen zumeist mit frisch kontaminierten bzw. gespickten Böden bzw. Materialien erfolgte. Daher bleiben Alterungsprozesse der Bodenkontaminanten unberücksichtigt.

Exkurs

In einem Versuch durch das Bundesinstitut für Risikoforschung (BfR) wurden die gesundheitlichen Risiken durch Exposition von PAK-haltigen Hammergriffen untersucht (Anonymus, 2006). Bei dem Versuch hielt eine Person mit einem Schweißsimulanz benetzten Handschuh eine Stunde lang einen gummierten Hammerstiel mit einem Gehalt von 2.200 mg PAK/kg Gummiarmierung. Nach Versuchsende konnten im Handschuh 28 mg PAK nachgewiesen werden. Unter Einbeziehung eines Resorptionsfaktors von 22 % (nach GESTIS-Gefahrstoffdatenbank) beträgt die Aufnahme 0,07 mg BaP, was einer Aufnahme von BaP aus dem Rauch von 3.520 Zigaretten entspricht. Da keine validen Studien zur Penetration von PAK durch die menschliche Haut (insbesondere der Hände) verfügbar waren, wurde der Forschungsbedarf vom BfR aufgelistet: In welchem Umfang migrieren PAK aus den betroffenen Produkten und wie viel davon trägt zur Exposition bei? Wie groß ist die Penetration der PAK durch die Haut und Welche Rolle spielt dabei der Stoffwechsel in der Haut?

Der Prozess der perkutanen Aufnahme wird anscheinend hauptsächlich durch die Interaktion der physikalisch-chemischen Eigenschaften der eindringenden Substanz und der Haut (EPA, 1992; McKone, 1990) beeinflusst. Ein sehr wichtiger Faktor ist dabei der K_{OW} -Wert der Stoffe.

In der **Tabelle 13** wird vereinfacht die dermale Absorption von organischen Substanzen in Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften (K_{OW} -Wert und Henry-Konstante) abgeschätzt. Untersuchungsergebnisse aus in-vivo- und in-vitro-Versuchen bestätigen die Angaben von McKone (1990) aber nicht, wodurch dieses Modell nicht ohne weiteres angewendet werden darf.

Tabelle 13: Dermale Absorption von organischen Substanzen im Boden (nach McKone, 1990)

K _{ow}	Henry-Konstante	Resorption (%) bei 12 h Kontakt
≤ 10 ⁶	≤ 0,001	100%
< 10	≥ 0,01	bis 40%
	≥ 0,1	3%

Nach Anonymus (2006), Ertl (2006), Gildemeister (2005), Maschmann (2008), Sartorelli (1999) sowie Suschke et al. (2010) ist der bestimmende Faktor für den Anteil der perkutanen Schadstoffaufnahme aus auf der Haut haftenden Partikeln die Freisetzung der Schadstoffe von den Partikeln (z.B. Bodenmaterial). Der Stoffübergang vom Partikel auf die Hautoberfläche wird durch die Desorption des Schadstoffes vom Partikel in die Gas- oder Wasserphase und anschließend die Sorption von der Gasphase in die lipophile Hautoberfläche (Hornschicht) bestimmt.

Die in der Abhängigkeit von der Nutzung zu betrachtenden Expositionspfade für die perkutane Aufnahme sind nach UBA (1999) a) Kinderspielflächen, b) Wohngebiete sowie c) Park- und Freizeitanlagen.

Die aus der Literaturrecherche zusammengetragenen Angaben zu perkutanen Bioverfügbarkeiten von organischen und anorganischen Substanzen sind in der **Anhang 3** enthalten.

Plausibilität

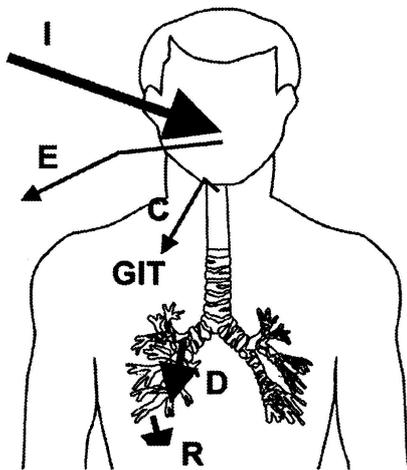
Im Vergleich sind die in **Anhang 3** angenommenen Resorptionsverfügbarkeiten (UBA, 1999; SMUL, 2006; UMS, 1997) und die ermittelten Penetrationsverfügbarkeiten bzw. perkutane Absorption (Ertl, 2006; Reifenrath et al., 2002; Suschke et al., 2010; Wester et al., 1990-1993) näherungsweise identisch miteinander für folgende Substanzen: As, Cd, BaP, DDT, DNT-2,4, DNT-2,6, TNB und TNT.

9.3 Aufnahme über die Lunge

9.3.1 Respirationstrakt

Die inhalative Aufnahme durch die Lungen trifft insbesondere für Gase und Dämpfe zu. Eine zweite Kategorie einatembarer Stoffe sind fein verteilte Aerosole, die Suspensionen sehr feiner Flüssigkeitstropfen oder sehr feiner fester Partikel in der Luft darstellen. Die Aufnahme erfolgt über den Respirationstrakt, der von seinen Funktionen her in drei Abschnitte eingeteilt wird:

1. der Nasen-Rachen-Raum (extrathorakaler Bereich)
2. das Verteilungssystem der Bronchien (tracheobronchialer Bereich)
3. die Lungenbläschen oder Alveolen (alveolärer Bereich)



I	Inhalation	GIT	Gastrointestinaltrakt
E	Exhalation		
D	Deposition		
C	Clearance		
R	Resorption		

Abbildung 5: Prozesse nach der Inhalation: Exhalation, Clearance, Deposition und Resorption (Quelle: Kalberlah et al., 1999)

Die eingeatmete Luft wird im Nasen-Rachen-Raum vortemperiert und angefeuchtet. Die Haare in den Nasenhöhlen filtern grobe Staubpartikel von mehr als 10 µm ab. Die meisten gefilterten Staubpartikel setzen sich an den Schleimhäuten in der Nase und im Rachen ab.

Im zweiten Abschnitt befindet sich ein stabiles Röhrensystem beginnend mit dem Kehlkopf und der sich anschließenden Luftröhre (die Trachea), die sich in die linke und rechte Hauptbronchi

aufteilt, von denen die Seitenbronchien abzweigen. Dieses stabile Röhrensystem lässt keinen Gasaustausch zu, weshalb dieser Röhrenraum auch als „Totraum“ bezeichnet wird. Eine wichtige Funktion dieses Röhrenraumes ist, dass spätestens hier die eingeatmete Luft ausreichend temperiert und angefeuchtet wird. Zudem ist das Röhrensystem mit einem höchst aktiven Flimmerepithel ausgekleidet. Auf diesem Flimmerepithel befindet sich eine zusammenhängende, hochviskose Schleimschicht, die vom Flimmerschlag, der stets nach außen gerichtet ist, mit einer recht hohen Geschwindigkeit von 2 bis 3 cm pro min vorwärtsbewegt wird. Die Schleimschicht, die von den schleimproduzierenden Zellen des Bronchialsystems gebildet wird, dient als Absorber für eingeatmete Staubpartikel. Durch den Flimmerschlag wird der Schleim mit den anhaftenden Partikeln in Richtung Rachenraum transportiert, wo der Schleim verschluckt oder ausgehustet werden kann. Dieser Prozess wird als mukoziliärer Reinigungsmechanismus (Clearance) bezeichnet.

Aus den Bronchien gehen die Bronchiolen hervor, an denen sich der dritte Abschnitt anknüpft. Der alveoläre Bereich besteht aus den respiratorischen Bronchiolen, die am Ende in zwei bis drei Alveolargängen zu den Alveolen (Lungenbläschen) auslaufen. Die Alveolen sind die Membranen, über die der Gasaustausch zwischen der Einatemluft und dem Blut stattfindet. In der Hauptsache diffundiert Sauerstoff dem Konzentrationsgefälle folgend in das Blut und Kohlendioxid ebenfalls dem Konzentrationsgradienten entsprechend vom Blut in die Alveolen. Die Lunge enthält etwa 300 Millionen Alveolen mit einer Austauschfläche von 70-80 m², was in etwa 40-mal mehr als die Oberfläche der Haut ist. Der Durchmesser einer menschlichen Alveole beträgt ca. 200 bis 300 µm. Das Alveolarepithel besteht zu ca. 95 % aus sehr flachen Zellen (0,1-0,7 µm), zu 5 % aus dicken Zellen (7-14 µm) und enthält 1,2-2 nm weite Poren. Die Luft-Alveolar-Grenzfläche ist mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen, dessen pH-Wert 7,4 beträgt und der den oberflächenaktiven Antiatelektasfaktor (Surfactant) enthält, der für die Stabilität der Alveolen essentiell ist. Das alveoläre Bindegewebe enthält zahlreiche Makrophagen, mit denen Partikel, die bis in die Alveolen gelangt sind, aus den Alveolen wieder entfernt oder bis in die Lymphknoten transportiert werden können. Die Makrophagen sind eine bestimmte Art von Phagozyten, die als sogenannte Fresszellen Partikel, Gewebsreste und Bakterien in sich aufnehmen können. Dies geschieht mit Quarz- und Staubpartikeln wohingegen Asbestfasern nicht aus den Alveolen heraus transportiert werden können und dort als Asbestkörper verbleiben (Fuhrmann, 2006). Bei Störung der Makrophagenfunktion und des mukoziliärer Reinigungsmechanismus tritt die Retention von Partikel ein, wodurch die Partikel mitunter für sehr lange Zeit im Atemtrakt verbleiben können.

Durch das Röhrensystem können Gase, Dämpfe sowie Aerosole bis zu den Alveolen gelangen und dort resorbiert werden. Die Prozesse zur Deposition von festen oder gelösten Partikeln in der Lunge sind zum Teil gut untersucht. Die hierfür zur Verfügung stehenden Untersuchungsergebnisse stammen aus den Bereichen der Pharmakologie (Arzneistoffaufnahme), der Arbeitsmedizin (Stichwort Schornsteinfeger) sowie seit den 80er Jahren aus Untersuchungen zur Feinstaubbelastung in der Luft.

Die Resorptionsvorgänge von Gasen und Dämpfen über die Lunge sind in der Regel besonders einfach, weil aktive Transportvorgänge keine Rolle spielen, alle Austauschvorgänge also durch Diffusion erfolgen. Die geschwindigkeitsbestimmenden Eigenschaften für die Diffusion von Gasen und Dämpfen sind der gasspezifische Diffusionskoeffizient, die Größe der verfügbaren Alveolaroberfläche, die Dicke der Kapillar- und Alveolarwand, die Differenz der Stoffkonzentration in der Alveolarluft und im Blut des kleinen Kreislaufs.

Die Resorption von Substanzen aus Aerosolen ist umso besser, je tiefer die Tröpfchen des Aerosols in den tracheobronchialen Bereich eindringen. Hierzu müssen die Tröpfchen genügend klein sein und die Inhalation genügend tief sein.

Die Inhalation von Stäuben führt in der Regel nicht zur Resorption, d.h. die inhalierten Feststoffe werden nicht gelöst und in die Blutbahn übernommen. Es erfolgt aber eine Einarbeitung in die Zellen am Ort (Silicose, Asbestose), wodurch schwere Erkrankungen entstehen können.

Nach der Deposition können die verfügbaren Substanzen in gelöster Form oder noch am Partikel haftend durch die Zellwand diffundieren. Dieser Prozess wird Endozytose genannt, worunter der Einstülpungsvorgang von Partikeln durch die Zellwand zu verstehen ist. Es wird in zwei verschiedene Formen der Endozytose unterschieden, in die Phagozytose (Aufnahme fester Partikel) und die Pinozytose (Aufnahme gelöster Partikel).

Neben der Partikelgröße spielt die Lipidlöslichkeit der Substanz eine große Rolle. Der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}) gibt den Grad der Lipo- bzw. Hydrophilie einer Substanz an. Der K_{OW} -Wert ist maßgebend für die Permeation eines Stoffes durch die Zellmembran. Je lipophiler bzw. lipidlöslicher ein Stoff ist (hoher K_{OW} -Wert), desto eher durchdringt der Stoff bei passiven Transport (freie Diffusion oder Diffusion mittels Carrier) die Zellmembranen, weil diese einen hohen Lipidanteil haben also hydrophob sind. Dagegen gelangen Stoffe mit einem zu hohen K_{OW} -Wert nicht bis in den intracellulären Raum, weil in der intracellulären Phase ein geringerer Lipidanteil vorherrscht, als in der Zellmembran. Deshalb

gibt es für eine schnelle Permeation eines Stoffes vom Außenraum über die Zellmembran bis zum Intracellulärraum einen optimalen Größenbereich des stoffspezifischen K_{OW} -Werts.

Die aus der Pharmakologie und Arbeitsmedizin stammenden Untersuchungsergebnisse zeigen Übereinstimmungen mit der Fragestellung nach der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe. Wie bei feinsten Bodenpartikeln, an denen schädliche Substanzen gebunden sind, werden beispielsweise die Resorptionsverfügbarkeiten von Medikamenten untersucht, die an einen Träger (Carrier) gebunden sind, in der Lunge für den Organismus verfügbar werden und zur Wirkung kommen können.

9.3.2 Literaturrecherche

Zur Bearbeitung der Fragestellung nach dem pulmonalen Aufnahmepfad wurde in verschiedenen online-Datenbanken und Bibliotheken nach folgenden Schlagwörtern recherchiert:

- Bioverfügbarkeit
- Pulmonale Absorption
- Inhalative Exposition
- Inhalationstoxizität

Die Aufarbeitung der einzelnen Literaturstellen erfolgte unter den Gesichtspunkten wie in den vorherigen Kapiteln zur Literaturlauswertung:

Quelle:	Anonymus (2010b): Technische Regeln für Gefahrstoffe 402: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA).
---------	--

Organismus: Mensch (inhalativ)

Matrix: Gase, Dämpfe oder Aerosole (Staub, Nebel, Rauch)

Versuchsdesign:

Gemäß § 7 der Gefahrstoffverordnung hat der Arbeitgeber die Pflicht, Ausmaß, Art und Dauer der inhalativen Exposition zu ermitteln und zu beurteilen

Ergebnis:

- Ermittlungen und Beurteilungen zur inhalativen Exposition müssen für alle in der Arbeitsplatzluft auftretenden Gefahrstoffe vorgenommen werden. Dabei dienen für eine Reihe von Gefahrstoffen die in der TRGS 900 festgelegten Arbeitsplatzgrenzwerte als Beurteilungsmaßstab. Für Stoffe ohne einen Arbeitsplatzgrenzwert sind andere geeignete Beurteilungsmaßstäbe oder ein anderes Beurteilungsverfahren heranzuziehen.

- Vorgehensweise zur Ermittlung der inhalativen Exposition:
 - (1) Zur Ermittlung der inhalativen Exposition und der daraus resultierenden Gefährdung werden die relevanten Randbedingungen der Tätigkeiten mit Gefahrstoffen sowie die Konzentrationen der Gefahrstoffe in der Luft am Arbeitsplatz bestimmt. Dazu wird ein Befund erhoben, der Aussagen zur Wirksamkeit der vorhandenen Schutzmaßnahmen sowie Festlegungen über ggf. weitere zu treffende Maßnahmen einschließlich der Überprüfung ihrer Wirksamkeit enthält.
 - (2) Die Ermittlung der inhalativen Exposition gliedert sich in folgende Schritte:
 1. Erfassung und Beschreibung der Tätigkeiten und Festlegung des Arbeitsbereichs, für den die Beurteilung der inhalativen Exposition gelten soll,
 2. Erfassung der Gefahrstoffe und
 3. Ermittlung der Exposition.
 - (3) Anhand der Ergebnisse der Ermittlung der inhalativen Exposition wird im Rahmen eines Befundes eine Beurteilung der Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen vorgenommen. Zur Sicherung des Befundes sind regelmäßige Wirksamkeitsüberprüfungen der Schutzmaßnahmen erforderlich. Die Art der vorzunehmenden Wirksamkeitsüberprüfungen wird im Befund festgelegt.

- Ermittlung der inhalativen Exposition:
 - (1) Der Arbeitgeber hat Art, Ausmaß und Dauer der inhalativen Exposition zu ermitteln.
 - (2) Soweit aufgrund der Ermittlungsergebnisse nach der TRGS 400 verfahrens- und/oder stoffbedingt nur geringe oder vernachlässigbare Expositionen zu erwarten sind, sind keine weiteren Ermittlungen nach dieser TRGS erforderlich.
 - (3) Zur Ermittlung der inhalativen Exposition bestehen vielfältige Möglichkeiten, die entsprechend den unterschiedlichen Anforderungen und Bedingungen der Praxis anzuwenden sind. Vorzugsweise sind nichtmesstechnische Ermittlungsmethoden wie die Übertragung von Ergebnissen vergleichbarer Arbeitsplätze oder Berechnungen

anzuwenden. Bei verbleibender Unsicherheit über die Höhe der Exposition und bei Tätigkeiten mit CMR-Stoffen sind messtechnische Ermittlungsmethoden (Anlage 3) unter Berücksichtigung der Absätze 5 und 6 einzusetzen. Hinweise zur Ermittlung finden sich z.B. in DIN EN 689.

(4) Messtechnische und nichtmesstechnische Ermittlungsmethoden können sich wechselseitig ergänzend eingesetzt werden. So können z.B. die Ergebnisse von Berechnungen dazu dienen, Arbeitsplatzmessungen gezielt einzusetzen („Berechnungen als Grundlage der Messplanung“). Auch nichtmesstechnische Ermittlungsmethoden können auf Messungen beruhen, z.B. die Übertragung von Ergebnissen vergleichbarer Arbeitsplätze. Anlage 5 nennt anhand von Beispielen Einsatzmöglichkeiten jeweils geeigneter Ermittlungsmethoden.

(5) Unter bestimmten Randbedingungen ist die Durchführung von Arbeitsplatzmessungen nicht möglich oder liefert keine verwertbaren oder keine repräsentativen Ergebnisse. Dazu gehören

1. zu kurze Expositionsdauern,
2. es existiert kein geeignetes Messverfahren (Querempfindlichkeit),
3. ungünstige klimatische Bedingungen (z.B. hohe Windgeschwindigkeiten oder Temperaturen, Feuchtarbeitsplätze (Einsatz von Hochdruckreinigern)),
4. bestimmte Arbeiten im Freien.

(6) Messverfahren für die Durchführung von Arbeitsplatzmessungen sind geeignet, wenn sie die Leistungsanforderungen der DIN EN 482 erfüllen.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Zur Ermittlung der inhalativen Exposition sind vorzugsweise nichtmesstechnische Ermittlungsmethoden wie die Übertragung von Ergebnissen vergleichbarer Arbeitsplätze oder Berechnungen anzuwenden.

Anmerkungen:

Zu messtechnischen Ermittlungsmethoden werden keine konkreten Verfahren angegeben.

Quelle:	Arts, J. H.; Muijser, H.; Jonker, D.; van de Sandt, J.; Bos, P. & Feron, V. (2008): Inhalation toxicity studies: OECD guidelines in relation to REACH and scientific developments. In: Experimental and Toxicologic Pathology, 60, 125-133
---------	--

Organismus: Tier; Endpunktmessungen (in vivo)

Versuchsdesign:

OECD Richtlinien (TG – Test Guidelines) für akute, subakute und subchronische Inhalation-Toxizitätsstudien in Bezug auf die Grundlagen nach REACH (z.B. Minimierung von Tierversuchen) und aktuellen wissenschaftlichen Entwicklungen

Extraktionsverfahren:

Akute Inhalationstoxizität (Einteilung in 5 Gefahrenkategorien nach Globally Harmonized System of Classification and Labeling Scheme – GHS)

- TG No. 403: Akute Inhalationstoxizität (USA):
Test ist entworfen zur Ermittlung der medianen letalen Konzentration (LC₅₀) bei Tieren: 50 %-Mortalität der Versuchstiere während 4 h - Exposition und/ oder nach 14 d – Exposition; Begrenzung auf 2 mg/l (für Aerosole) und 20 mg/l (für Gase und Dämpfe)
- TG No. 433: Durchführung mit fester Konzentration, FCP-Methode (UK):
Methode ist statistisch evaluiert und basiert auf TG 420 (akute orale Toxizität)
- TG No. 436: Acute toxic class, ATC-Methode (BRD):
sequentielles schrittweises Verfahren mit fester Ausgangskonzentration gemäß GHS (feste GHS); Begrenzung auf 2 mg/l (für Aerosole) und 20 mg/l (für Gase und Dämpfe); basiert auf TG 423 (oral); kalkuliert werden im Durchschnitt mit 12-24 Tiere je Substanz
- Bestimmung der Beziehungen des Konzentrations-Zeit-Effektes, C×T-Methode (in Ergänzung an TG No. 403, Niederlande):
Versuchstiere werden exponiert gegenüber einer oder eine Serie an multiplen Konzentrationen über multiple Dauer/ Laufzeit

Subakute Inhalationstoxizität

- TG No. 412: wiederholte Dosis Inhalationstoxizität (Niederlande)
Gefahrenabschätzung mittels wiederholter Exposition durch Inhalation nach 14 und/ oder 28 Tagen

Subchronische Inhalationstoxizität

- TG No. 413: wiederholte Dosis Inhalationstoxizität (Niederlande)
Gefahrenabschätzung mittels wiederholter Exposition durch Inhalation nach 90 Tagen ohne 10 % der Lebenserwartung der Tiere zu überschreiten; mit diesem Verfahren No-Observed-Adverse-Effect Level bestimmen

Ergebnis:

In-vitro Methoden können bisher nicht in-vivo-Methoden ersetzen. Somit können keine alternativen Tests zur Aufnahme in die Draft Guidance Document on the Validation and International Acceptance of New or Updated Test Methods for Hazard Assessment No. 34 vorgeschlagen werden.

Die größte technische Herausforderung liegt darin die inhalative Exposition in kultivierten/gezüchteten Zellen oder Gewebe nachzuahmen; hier könnte das CULTEX-System erfolgsversprechend sein (Aufderheide et al., 2003)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Es besteht kein Bezug zu Böden bzw. an Böden gebundene Substanzen. Der Ansatz dient der Harmonisierung zwischen REACH-Verordnung und der OECD Technical Guidelines. Die „Intelligente Teststrategie“ sieht eine Reduzierung der Tierversuche.

Quelle: Delschen, T.; Bertges, W.-D. & Leisner-Saaber, J. (2006): Bewertung von Schadstoffbelastungen auf Sport- und Bolzplätzen nach Maßstäben des Bodenschutzrechtes. In: Bodenschutz 6, 44-48.

Organismus: Mensch: Kinder und Jugendliche

Matrix: Staub (Fraktion < 63 µm)

Schadstoff: Anorganisch: As, Cd, Cr(VI), Hg, Ni, Pb
Organisch: BaP

Versuchsdesign:

Ableitung von Bodenbeurteilungswerten einiger Schadstoffe mit Prüfwertcharakter unter Anwendung eines Expositionsszenario (sporttreibende Kinder und Jugendliche auf Sport- und Bolzplätzen) und auf der Basis humantoxikologischer Bewertungsgrundlagen.

Ergebnis:

Bezüglich der anzulegenden humantoxikologischen Maßstäbe wird die „hinreichende Wahrscheinlichkeit,, (realistic worst case) des Schadeneintritts über sog. „gefahrenbezogene

Körperdosen“ definiert, die sich aus der Verknüpfung „tolerierbarer resorbierter Dosen“ (TRD-Werte) mit den sog. „Gefahrenfaktoren“ (F_{Gef}) ergeben.

Rechnerische Beurteilungswerte für die inhalative Schadstoffaufnahme auf Sport- und Bolzplätzen sowie daraus abgeleitete Beurteilungswerte (alle Angaben in mg/kg)

	Nicht kanzerogene Wirkung	Kanzerogene Wirkung	Lokale Effekte im Atemtrakt	Niedrigster Wert	Beurteilungswert	Prüfwert Park-/Freizeitanlagen (1999)
As	517	92	-	92	100	125
Pb	5.056	-	-	5.056	5.000	1.000
Cd	-	41	849	41	40	50
Cr(VI)	-	42	388	42	-	-
Cr gesamt ¹	-	106	971	106	100	1.000
Ni	-	2044	243	243	250	350
Hg	397	-	-	397	250²	50
BaP	-	3,6	-	3,6	4	10

¹ Errechnet aus den Ergebnissen zu Cr(VI) unter Annahme eines Anteils von 40% Cr(VI) an Gesamtchrom gemäß Umweltbundesamt [Hrsg.] (1999): Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten.

² Kappung auf das Verhältnis zum Prüfwert Park-/Freizeitanlagen wie bei Pb

Schlussfolgerungen der Autoren:

Bei einer Novellierung der BBodSchV sollten die Aufnahme der dargestellten Beurteilungswerte als Prüfwerte für den Direktpfad auf Sport- und Bolzplätzen erwogen werden.

Unterhalb dieser Beurteilungswerte ist insoweit im Regelfall sowohl für die Nutzer als auch für Anwohner der Sport- und Bolzplätze ein Gefahrenverdacht auszuschließen.

Quelle: Ewers, U. (1994): Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden/Staub bei oraler und inhalativer Aufnahme - Humantoxikologische Beurteilung. In: Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium. DECHEMA e.V.

Organismus: Mensch (inhalativ und oral)

Matrix: Boden und Staub

Schadstoff: Schwermetalle

Extraktionsverfahren:

- die Königswasseraufschluss bestimmten Schwermetallgehalte im Boden stellen in vielen Fällen ebenfalls eine erhebliche Überschätzung der im menschlichen Verdauungstrakt resorbierbaren bzw. pflanzenverfügbaren Anteile dar
- zur Abschätzung der bioverfügbaren Anteile sind die unter Magen-Darm-Bedingungen löslichen bzw. die im CaCl_2 - oder NH_4NO_3 -Auszug löslichen Anteile besser geeignet

Ergebnis:

- aus den ermittelten Gesamtgehalten von Schwermetallen in Böden kann nicht unmittelbar darauf geschlossen, in welchem Ausmaß diese Schadstoffe tatsächlich vom Menschen aufgenommen („inkorporiert“) werden
- entscheidend ist der Transfer vom Boden zum Menschen über folgende Pfade:
 - direkte orale Aufnahme von Boden- und Oberflächenstaubpartikeln
 - Verzehr von pflanzlichen Lebensmitteln, die auf Schwermetallbelasteten Böden erzeugt wurden und erhöhte Schwermetallgehalte aufweisen
 - Inhalative Aufnahme von aufgewirbelten bzw. verwehten Boden- und Staubpartikeln
- Bedeutsame Quellen sind: Nahrungsmittel, Trinkwasser und Getränke, Küchenutensilien, aus denen sich, vor allem unter sauren Bedingungen, Schwermetalle herauslösen können (z.B. Pb, Ni), Tabakrauchen (besonders ausgeprägt bei Cd), Amalgamfüllungen, schwermetallhaltige Medikamente, unbeabsichtigtes Verschlucken von Boden und Staubpartikeln

orale Aufnahme:

- Aufnahme von Boden- und Oberflächenstaubpartikeln erfolgt in der Regel unbeabsichtigt; gefährdet sind insbesondere Kleinkinder (schmutzige Finger und Gegenstände in den Mund)
- Faktoren, die die orale Schadstoffaufnahme beeinflussen: Aufenthaltsdauer, Kontaktintensität mit kontaminierten Boden, Hand-Mund-Verhalten (insbesondere bei Kindern), Ernährungsgewohnheiten (Verzehr von kontaminierten Nahrungspflanzen aus lokalem Anbau), Löslichkeit und Resorbierbarkeit der Boden und Gemüsepflanzen bzw. Obst vorkommenden Schwermetallverbindungen im Magen-Darm-Trakt

inhalative Aufnahme:

- für Inhalation ist nur die sog. Feinstaubfraktion von Bedeutung (größere Partikel haben geringe Verweilzeiten in der Luft und sedimentieren rasch)

- die gesamte atembare Partikelfraktion kann bezüglich ihrer Deposition im Atemtrakt in folgende Gruppen unterteilt werden:
 - im Bereich der Nase, des Rachens und des Kehlkopfes deponierter Staubanteil
 - im Tracheo-Bronchialbaum deponierter Staubanteil
 - in den Alveolen deponierter Staubanteil
- Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$ werden sehr effizient ($> 80 \%$) im Nasen-, Rachen- und Kehlkopfbereich deponiert und verschluckt oder mit dem Nasensekret bzw. Speichel ausgeschieden
- Den kleineren Partikeln ($< 20 \mu\text{m}$) werden z. T. auf der Bronchialschleimhaut niedergeschlagen, durch mukoziliaren Reinigungsapparat des Tracheo-Bronchialbaums in den Kehlkopf befördert und gelangen von dort in den Verdauungstrakt
- Sehr kleine Partikel ($< 10 \mu\text{m}$) werden bis in die Alveolen (Lungenbläschen) eingeatmet und dort zu etwa 30 – 60 % deponiert; der Rest wird wieder ausgeatmet. Da die in den Alveolen deponierten Teilchen lange Verweilzeiten besitzen, werden die partikelgebundenen Schadstoffe praktisch vollständig „eluiert“ und in den Blutstrom resorbiert
- Die tatsächliche individuelle Schwermetallbelastung einzelner Personen lässt sich am besten durch Human Biological Monitoring quantifizieren

Schlussfolgerungen der Autoren:

Erhöhte Schwermetallgehalte im Boden wirken sich nur relativ geringfügig auf die intrakorporale Schwermetallbelastung des Menschen und Nutzers aus.

Das Einbeziehen von „worst-case“-Annahmen ist nur dann sinnvoll, wenn die Datenlage zum Schadstoff-Transfer insgesamt unzureichend ist und/oder wenn besondere Nutzungen einen besonderen weitgehenden Schutz im Sinne einer Individualprophylaxe erfordern.

Quelle:	Kalberlah, F.; Schulze, J.; Hassauer, M. & Oltmanns, J. (2002): Toxikologische Bewertung polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe, FoBiG GmbH.
---------	--

Organismus: Mensch (inhalativ)

Schadstoff: PCB

Versuchsdesign:

Literaturstudie

Ergebnis:

Studien mit inhalativer PCB-Exposition:

- PCB werden über die Lunge sehr gut aufgenommen
- Studien mit inhalativer Exposition weisen eine vollständige inhalative Resorption nach; zusätzlich beträchtliche orale und/oder dermale Aufnahme

Die stoffspezifischen Eigenschaften:

- Annahme einer hohen Resorption von PCB über die Lunge entspricht der hohen pulmonalen Resorption anderer lipophiler Substanzen
- Durch amerikanische Altlastenbehörde ATSDR wurde für verschiedene lipophile Substanzen die inhalative Resorptionsquote mit Angaben über Retention, körperliche Aktivität und den K_{ow} ermittelt:

Stoff	Resorption (Mensch) inhalativ	Log K_{ow}
Toluol	50-83 %	2,72
Styrol	59-70 %	2,95
Ethylbenzol	64 % (Retention) 49 % (Retention)	3,15-4,3
Xylole	63,6 % (Retention) 49,8-72,8 % "physical exercise can increase the amount retained"	3,12-3,3
Tetrachlorethylen	75 % anfänglich; "absorption activity affected"	3,4
PCP	76-88 %; evtl. inklusive dermalen Aufnahme	5,01
TCDD	Hoch (je nach Matrix)	6-7
PCB	Angenommen 100 % inkl. dermal (FoBiG)	4,7-6,2

- Mit der Annahme einer 100 % Resorption wird ggf. ein geringer (< Faktor 2) oder ein vernachlässigbarer) Fehler in Kauf genommen

Annahme, dass PCB über Atemluft quantitativ resorbiert wird, ist mit vielen Unsicherheiten behaftet:

- lipophile gasförmige Substanzen werden überwiegend alveolär resorbiert; Anteil der alveolären Belüftung am gesamten Atemvolumen beträgt ca. 40 %, mit zunehmender Aktivität bis zu ca. 80 %
- Im Atemvolumen, welches der Totraumbelüftung dient (Trachea, Bronchien), wird ein wechselnder Anteil über die Schleimhaut aufgenommen

- PCB werden zusätzlich an Staubpartikel gebunden und aufgenommen; für Staubpartikel hängt die Niederschlagung im Atemtrakt von der Partikelgröße ab: größere Partikel werden im oberen Atemtrakt niedergeschlagen und durch den ziliären Transport effektiv wieder ausgeschieden, während kleinere Staubpartikel in tiefere Bereiche aufgenommen werden und eine längere Verweilzeit im Organismus haben

Einwände zu diesen Annahmen:

- bei lipophilen Substanzen ist von einer Resorptionsquote von 30 % auszugehen
- dies würde eine Korrektur der tolerierbaren zugeführten Dosis um den Faktor 3 bedeuten und ist daher bewertungsrelevant

Abschätzung der inhalativen Resorptionsquote von PCB nach dem Ansatz von Fiserova-Bergerova et al. (1984) anhand folgender Parameter:

- Konzentration in der Atemluft: alveolare Belüftung zwischen 300 - 350 l/h in Ruhe; ca. 800 l/h bei Belastung
- Übergang aus der Alveolarluft in das pulmonal-kapilläre Blut: Blut/Luft-Quotient zur Abschätzung des Übergangs in das Blut heranziehen
- Abtransport und Verteilung durch die Zirkulation: Bei länger dauernder inhalativer Exposition kann der Transport der aufgenommenen Substanzen durch den Blutstrom limitierend wirken für die inhalative Resorptionsquote (auch als „alveoläre Clearance“ oder „pulmonale Clearance“ bezeichnet)
- Ausscheidung über die Lunge: Prinzipiell können alle Substanzen in Korrelation zu ihrer Flüchtigkeit über die Lunge abgeatmet werden; für hydrophile Substanzen (Anästhetika) quantitativ sehr wichtig, für lipophile Substanzen kaum quantitative Bedeutung

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Verwendung des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten für die quantitative Abschätzung von Serum- und Gewebekonzentrationen ist nur eingeschränkt möglich. Die Annahme einer vollständigen Resorption der in der Atemluft enthaltenen PCB-Menge ist gerechtfertigt. Somit wird die pulmonale Resorption mit 100% angenommen.

In der Literatur ausgewiesene Resorptionsquoten für lipophile Substanzen von meist > 50 % deuten auf einen nur geringen möglichen Fehler (\leq Faktor 2) hin. Die Anwendung von Modellierungen anhand physikochemischer Daten (Fiserova-Bergerova; Csanady und Filser) bestätigen eine anzunehmende relevante inhalative Aufnahme.

Die Erkenntnisse zu Octamethylcyclotetrasiloxan (ebenfalls lipophile Substanz mit geringer inhalativer Resorption) sind nur sehr eingeschränkt auf PCB übertragbar. Diese Annahme erscheint auch deshalb angemessen, weil keine gesonderte quantitative Erfassung der dermalen Resorption erfolgt, diese jedoch relevant sein kann. Damit wird für eine Pfad-zu-Pfad-Extrapolation von einer gleichen Resorptionsquote bei oraler wie bei inhalativer (einschließlich dermalen) Aufnahme ausgegangen.

Quelle: Nessel, C.; Amoruso, M.; Umbreit, T.; Meeker, R. & Gallo, M. (1992): Pulmonary Bioavailability and Fine Particle Enrichment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Respirable Soil Particles. In: Fundamental And Applied Toxicology, 19, S. 279-285.

Organismus: Ratten (Sprague-Dawley)

Matrix: Boden: hiervon die einatembare Fraktion (<10 µm), die aus dem Boden (Siebung auf <2 mm) mittels chemischer Dispersion und Sedimentation isoliert wurde

Schadstoff: PCDD/PCDF
TCDD in < 10 µm Probe = 74.400 ppb (in < 2 mm Probe = 15.900 ppb)

Versuchsdesign:

Extraktionsverfahren:

In-vivo-Testverfahren

- Die Testlösung (0,2 ml Salzlösung mit 10 mg Probenmaterial) wird der Ratte intratracheal eingeflößt
- Ermittlung der Bioverfügbarkeit: nach 1, 7 oder 28 Tagen werden Ratten getötet und deren Leber auf TCDD analysiert; hierzu Blindprobe mit Ratten ohne Injektion von kontaminierten Material

Analyse:

GC/MS

Ergebnis:

Die Anreicherung von PCDD/PCDF erfolgt an einatembaren Bodenpartikeln (analog zu Untersuchungen mit Flugaschen). Die Anreicherung von TCDD in der <10 µm Fraktion ist 33-mal höher als der entnommene Boden der Altlast.

Relative pulmonale Bioverfügbarkeit von TCDD beträgt 100 % für einatembare Bodenpartikel, unabhängig davon, ob Verweildauer im Organismus 1, 7 oder 28 Tage war.

Schlussfolgerungen der Autoren:

Die Anreicherung von TCDD an den meisten einatembaren Partikeln und 100 % Verfügbarkeit dieser Verbindungen durch die Lungen zeigt, dass die Exposition durch Inhalation bisher unterschätzt wurde.

Quelle: Stubenrauch, S.; Hempfling, R.; Simmleit, N. & Doetsch, P. (1994): III. Vorschläge für inhalative Aufnahmeraten. In: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, 6, 289-296.

Organismus: Mensch (inhalativ)

Matrix: Staub

Ergebnis:

Inhalative Aufnahmeraten schadstoffbelasteter Stäube in Innenräumen:

- Gliederung in zwei Expositionsszenarien: Wohngebäude und gewerblich genutzte Gebäude (Belastung der Innenraumluft)
- Vorschläge zu Expositionshäufigkeiten der verschiedenen Nutzergruppen:
 - Säuglinge, Kleinkinder1 = 21 h/d; Kleinkinder2 = 18 h/d, Jugendliche = 15 h/d und Erwachsene = 21 h/d
 - Untersuchungen der durchschnittlichen Atemrate liegen vor
- hieraus Expositionsdaten für die inhalative Aufnahme von Schadstoffen (DIR = tägliche Aufnahmerate) aus der Innenraumluft

Inhalative Aufnahmeraten schadstoffbelasteter Stäube im Freien:

- Durch Begehen oder normale Freizeitaktivitäten wird nicht ausreichend Bodenstaub aufgewirbelt, um eine erhöhte Aufnahme partikelgebundener Schadstoffe in gefährlichen Größenordnungen zu verursachen
- Nur durch intensive Nutzung (z.B. Sport, Erdarbeiten) mit erhöhten Atemraten sind höhere Belastungen zu erwarten
- Relevante Nutzungen für inhalative Aufnahme sind: Sport- und Bolzplätze sowie Industrie- und Gewerbeflächen
- Die inhalative Aufnahme gasförmiger Schadstoffe aus der Außenluft im Bereich von Altlasten fallen mengenmäßig aufgrund der hohen Verdünnungsraten im Freien i.d.R. nicht ins Gewicht

Bestimmung der lungengängigen Fraktion:

- neben der chemischen Zusammensetzung vor allem das Teilchengrößenspektrum, die Oberflächenbeschaffenheit und die geometrische Form der Teilchen wichtige Faktoren zur Einschätzung der biologischen Wirksamkeit von Stäuben
- Als relevante Kornfraktion für die inhalative Aufnahme von Stäuben geben EIKMANN und KLOKE (1992) $< 5 \mu\text{m}$ an; EPA (1989) schätzt die relevante Fraktion mit $< 10 \mu\text{m}$ ab; nach DANNECKER et al. (1982) werden grobe Stäube ($> 3,5 \mu\text{m}$) vom Nasen- und Rachenraum überwiegend zurückgehalten, so dass der Alveolarbereich weitgehend geschützt ist vor den möglicherweise toxischen Grobstäuben
- Feine Stäube ($< 3,5 \mu\text{m}$) können bis in den Alveolarbereich der Lunge vordringen und werden daher als „lungengängiger Staub“ bezeichnet; über Diffusions- und Sedimentationsvorgänge werden, abhängig vom aerodynamischen Durchmesser der Teilchen, bis zu 60 % des Aerosols abgeschieden; EIKMANN et al. (1993) beziffern die Depositionsrate im Alveolarbereich für Partikel $< 2 \mu\text{m}$ mit 100 % und für Partikel zwischen $2 - 10 \mu\text{m}$ mit 80 %

Anreicherung von Schwermetallen im Feinkornanteil von urbanem Schwebstaub (nach DANNECKER et al., 1982)

Element	Anreicherung in der Fraktion	Elutionsverhalten pH 5 - 6
As	$< 0,5 - 1,5 \mu\text{m}$	70 – 95 %
Cd	$< 0,5 - 1,5 \mu\text{m}$	Überwiegend leicht löslich
Co	$3 - 30 \mu\text{m}$	steigt zum Feinstaub hin an (ca. 50 %)
Mo	$3 - 30 \mu\text{m}$	steigt zum Feinstaub hin an (70 - 95 %)
Ni	$< 0,5 - 1 \mu\text{m}$ und $3 - 30 \mu\text{m}$	steigt zum Feinstaub hin stark an (bis ca. 90 %)
Se	$< 0,5 - 1,5 \mu\text{m}$	-

Element	Anreicherung in der Fraktion	Elutionsverhalten pH 5 - 6
V	< 0,5 – 1,5 µm	steigt zum Feinstaub hin an
Cu	< 0,5 µm und 3 – 30 µm	-

- Retentionsfaktor wird in Literatur mit 0,75 angegeben, d. h. Anteil des zurückgehaltenen Feinstaubes in der Lunge beträgt 75 %)
- angenommene Resorptionsraten in einem Fallbeispiel (Schrebergärten) für anorganisches Quecksilber (identisch mit Bachmann et al., 1997)
 - orale Resorptionsrate = 7 %
 - inhalative Resorptionsrate = 80 %
- Niederschlagsverhältnisse bei Expositionsabschätzung beachten (Reduzierung der Staubemissionen)

Schlussfolgerungen der Autoren:

Für die Expositionsabschätzung werden die durchschnittliche Aufnahme sowie die unterschiedlichen Expositionshäufigkeiten ermittelt. Die toxische Wirksamkeit steigt mit kleiner werdenden aerodynamischen Durchmesser der Teilchen, wegen der zunehmenden Eluierbarkeit und der sich ändernden Deponierungswahrscheinlichkeit im Körper, wesentlich an. Der Bereich der lungengängigen Staubfraktion kann allgemein mit < 5 - 10 µm angegeben werden. Die inhalative Aufnahme von Schadstoffen aus der lungengängigen Fraktion < 10 µm im Schwebstaub ist relevant.

9.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Recherche nach geeigneten in-vitro-Testmethoden zur Simulation der Resorption partikelgebundener Schadstoffe über die Luft in der Lunge war nicht zufriedenstellend: Entweder ist die Praxistauglichkeit der Untersuchungstechniken nicht gegeben oder aber die Untersuchungsergebnisse sind nicht repräsentativ bzw. nicht auf den Menschen übertragbar.

Es existieren verschiedene Test Guidelines der OECD zur Bestimmung der akuten, subakuten und subchronischen Inhalationstoxizität: TG No. 403, TG No. 412, TG No. 413, Draft TG No. 433, Draft TG No. 436 (Arts et al., 2008). Die Testverfahren unterscheiden sich maßgeblich bei den verschiedenen Versuchstieren und vor allem in der Expositionsdauer. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in-vitro-Methoden bisher in-vivo-Methoden nicht ersetzen können. Somit können keine alternativen Tests zur Aufnahme in die Draft Guidance Document on the

Validation and International Acceptance of New or Updated Test Methods for Hazard Assessment No. 34 vorgeschlagen werden.

Ein wesentliches Problem bei der Übertragung der Untersuchungsmethoden und -ergebnisse auf die hier relevante Fragestellung ist der fehlende Bezug zu Böden bzw. zu den an Böden gebundenen Substanzen. Die Untersuchungen von Arts et al. (2008) sind maßgebend für die Harmonisierung zwischen der REACH-Verordnung und den OECD Test Guidelines im Sinne einer „Intelligenten Teststrategie“ zur Reduzierung von Tierversuchen.

Somit existieren in-vivo-Testverfahren, die bezüglich der Aufgabenstellung aber nicht zielführend sind. Bei der Übertragung der Untersuchungsergebnisse von Tierversuchen auf den Menschen ist darauf zu achten, dass sich die Anatomie des Respirationstrakts der Versuchstiere von dem der Menschen deutlich unterscheidet. Der Prozentsatz der Fläche, die vom olfaktorischen Epithel eingenommen wird, ist bei Ratten, Mäusen, Kaninchen und Hunden viel größer als beim Menschen (Marquadt et al. 2004).

In Tierversuchen wurde mit der intratrachealen Applikationstechnik nachgewiesen, dass die Aufnahme lipidlöslicher Arzneistoffe (z.B. von Antibiotika sowie Säuren und Basen) bei einem pH-Wert von 7,4 stark von ihren Lipid/Wasser-Verteilungskoeffizient abhängt. Substanzen mit geringer Lipidlöslichkeit gelangen nur langsam durch Porendiffusion in die Blutbahn. Die Absorption ist stark von der Molekülgröße abhängig. Lipophile Substanzen werden mit einer Halbwertszeit von 1 min und schneller absorbiert, während bei hydrophilen Substanzen die Absorptionshalbwertszeit etwa 1 h beträgt (Pfeifer et al., 1995).

Die Abschätzung der pulmonalen Bioverfügbarkeit und der Anreicherung an Feinpartikeln von 2,3,7,8-TCDD in einatembaren Bodenpartikeln mittels in-vivo-Testverfahren mit weiblichen Ratten wurden durch Nessel, et al. (1992) durchgeführt. Hierfür wurde die Testlösung (0,2 ml Salzlösung mit 10 mg Probenmaterial) der Ratte intratracheal verabreicht. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass die Anreicherung von PCDD/PCDF an einatembaren Bodenpartikeln grundsätzlich erfolgt (analog zu Untersuchungen mit Flugaschen). Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die Anreicherung von TCDD in der < 10 µm Fraktion 33-mal höher ist als in dem entnommenen Boden der Altlast. Die relative pulmonale Bioverfügbarkeit von TCDD bei den Versuchstieren beträgt 100% der einatembaren Bodenpartikel, unabhängig davon ob die Verweildauer im Organismus ein Tag, sieben oder 28 Tage war.

Die Autoren kommen zu der Schlussfolgerung, dass eine Anreicherung von TCDD an den meisten einatembaren Partikeln erfolgt und eine Verfügbarkeit von 100 % dieser Verbindungen durch die Lungen zeigt, dass die Exposition durch Inhalation bisher unterschätzt wurde.

Das Problem des Verfahrens liegt nach Meinung der Bearbeiter in der intratrachealen Verabreichung, weil somit die natürlichen Filterfunktionen der oberen Atemwege umgangen werden. Andererseits, wie oben bereits beschrieben, ist es ungeeignet die Untersuchungsergebnisse auf den Menschen zu übertragen

Durch neue Aerosolmeßtechniken, die größenfraktionierte Schwebstaubmassen- und Inhaltsbestimmungen möglich machen, und den Ergebnissen aus der Lungengängigkeit von luftgetragenen Partikeln können Stäube in einatembare und nicht-einatembare Fraktionen differenziert werden. Die beiden relevanten Fraktionen sind die PM 10 (Partikel < 10 µm; einatembar) und die PM 2.5 (Partikel < 2,5 µm, lungengängig, Feinschwebstaub); PM = Particulate Matter.

Eine technische Herausforderung in der in-vitro-Simulation zur Aufnahme bodengebundener Partikel über die Lunge liegt darin, die inhalative Exposition in kultivierten/ gezüchteten Zellen oder Gewebe nachzubilden. Hier könnte das CULTEX-System erfolgsversprechend sein (Aufderheide et al., 2003; Deschl et al., 2010), womit die konzentrationsabhängigen zytotoxischen und genotoxischen Effekte von komplexen Stoffgemischen oder Dieselabgasen bzw. Zigarettenrauch auf die epithelen Lungenzellen aus dem Respirationstrakt in einem Aufnahmeapparat analysiert werden können.

Die in der Abhängigkeit von der Nutzung zu betrachtenden Expositionspfade für die inhalative Aufnahme sind nach UBA (1999 a) Kinderspielflächen, b) Wohngebiete, c) Park- und Freizeitanlagen sowie d) Industrie- und Gewerbegebiete.

Aufgrund des Umstandes, dass die Aufnahme von luftgetragenen Schadstoffen grundsätzlich in zwei Kategorien geteilt werden kann (die Aufnahme von partikelgebundenen Schadstoffen an Aerosolen, Stäuben und der Feinkornfraktion des Bodens / Bodenmaterial sowie die Aufnahme von Schadstoffen in gasförmigen Zustand; Gase und Dämpfe), wird die inhalative Schadstoffaufnahme im Folgenden getrennt betrachtet.

9.3.3.1 Aufnahme von Stäuben

Entscheidend für die partikelgebundene Schadstoffaufnahme über den Respirationstrakt ist die Verteilung der Korngrößenfraktion. Bei tonigen schluffigen Böden mit hohen Adsorptionskräften ist der überwiegende Schadstoffanteil i.d.R. in der Feinkornfraktion anzutreffen (Bracke & Klümpen, 2005). Der Grund dafür liegt darin, dass fast alle Bodenpartikel der mineralischen und organischen Bodensubstanz an ihren Ober- bzw. Grenzflächen elektrisch geladen sind. Dabei sind besonders die feinen Bodenpartikel ($< 2 \mu\text{m}$) aktiv aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche. Diese Partikel werden auch als Bodenkolloide bezeichnet. Dazu zählen insbesondere Tonminerale und Huminstoffe im Boden, die als wesentliche Ladungsträger und Ionenaustauscher gelten und überwiegend negativ geladen sind (Scheffer & Schachtschabel, 2002).

Die Inhalation von partikelgebundenen Stoffen ist im Wesentlichen abhängig von der Teilchengröße des einatembaren Partikels (Anonymus, 2010a; Arts et al., 2008; BAGS, 2000; Delschen et al., 2006; DIN EN 481, 1993; Ewers, 1994; Fuhrmann, 2006; Kalberlah et al., 1999; Nessel, 1992; Stubenrauch et al., 1994).

Die einatembare Korngrößenfraktion wird gemäß DIN EN 481:1993 („Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel“) wie folgt gegliedert:

Staubart	Grobstaub	Inhalierbarer Feinstaub	Lungengängiger Feinstaub	Ultrafeine Partikel
Korn-/Partikelgröße	$> 10 \mu\text{m}$	$< 10 \mu\text{m}$	$< 2,5 \mu\text{m}$	$< 0,1 \mu\text{m}$

Die **Abbildung 6** gibt eine Übersicht zu der Teilchengröße der Partikel, die bis zu den Alveolen vordringen können. Es wird aus der **Abbildung 6** ersichtlich, dass Partikel mit einer Größe von $20 \mu\text{m}$ in den oberen Luftwegen hängen bleiben und dass besonders feinste Partikel mit einem Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ die Lungenbläschen erreichen (Fuhrmann, 2006; BAGS, 2000). Es besteht jedoch kein einheitlicher Konsens in der Literatur zu den Größenangaben. Pfeifer et al. (1995) hingegen sehen die optimale Partikelgröße für die Deposition im Bereich von $0,5\text{-}5 \mu\text{m}$, da kleinere Partikel wieder ausgeatmet werden und größere Partikel im extrathorakalen Bereich gefiltert werden und nicht weit genug in den tracheobronchialen Bereich gelangen.

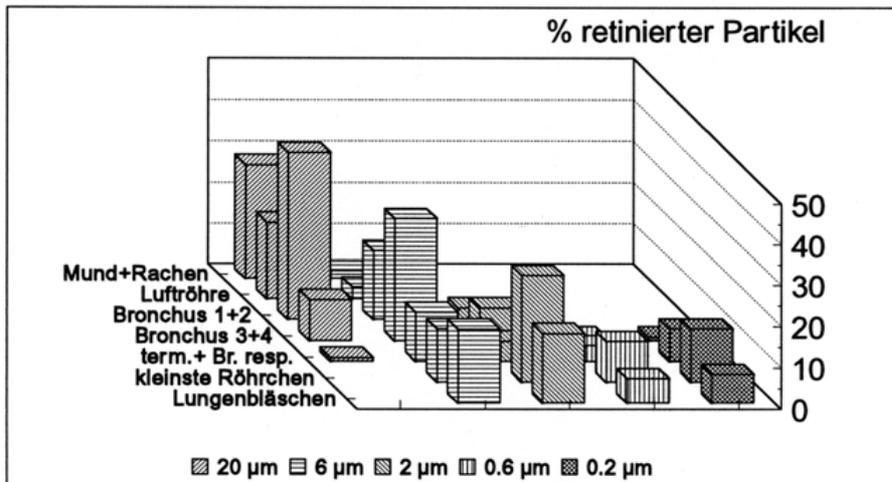


Abbildung 6: Prozentsatz retinierter Partikel in den verschiedenen Regionen des Respirationstraktes. Der Durchmesser der Partikel variiert von 0,2 bis 20 µm, und die Einatmungstiefe betrug 1,5 Liter (experimentelle Daten von Hatch und Gross, 1964). Der Übersicht halber wurde der Prozentsatz der Partikel in Mund- und Rachenraum, in den großen Bronchi (Bronchus 1+2), in den kleineren Bronchi (Bronchus 3+4) und in den terminalen und respiratorischen Bronchioli (term. + Br. resp.) zusammengezogen. (Quelle: Fuhrmann, 2006)

Nach Kahr & Kuenstl (2004) wird die Ablagerung von Feinstaub in der Lunge in erster Linie durch die Partikelgröße limitiert. Dabei wird der Feinstaub zwischen 7-10 µm vorwiegend in der Nase zurückgehalten, Teilchen kleiner als 2,5 µm gelangen bis in den Zentralbereich der Lunge und Teilchen zwischen 0,2 und 0,3 µm werden zum größeren Teil wieder ausgeatmet. Die **Tabelle 14** gibt einen Überblick zu potentiellen Ablagerungsorten von Feinpartikeln im menschlichen Atemtrakt.

Tabelle 14: Depositionen von Feinpartikeln im menschlichen Atemtrakt (nach Kahr und Kuenstl, 2004)

Ablagerungen von Feinpartikel im menschlichen Atemtrakt	
Angriffsort	Partikelgröße Luftschadstoffe
Nasen-Rachenraum	5 – 10 µm
Luftröhre	3 – 5 µm
Bronchien	2 – 3 µm
Bronchiolen	1 – 2 µm
Alveolen (Lungenbläschen)	0,1 – 1 µm

Nach BAGS (2000) ist die Inhalation von den folgenden Parametern abhängig: die Ventilation (aktivitäts- und altersabhängig), die Expositionsdauer, die Teilchengrößenverteilung, die

Deposition (abhängig von Teilchengröße und vom Verhältnis Nasen-/Mundatmung) sowie der Resorption. Die angenommene Resorptionsrate im Alveolarbereich beträgt 50 % (wahrscheinlicher Fall) bzw. 100 % (ungünstiger Fall). Die Annahme setzt voraus, dass die Feinstaubpartikel mit einem Durchmesser von 0,1 - 1 µm zu 90 % wieder exhaliiert werden und 10 % in der Lunge verbleiben und resorbiert werden können. Dabei bestehen wesentliche Unterschiede zwischen der nasalen Atmung (hier Filter für > 10 µm) und der Mundatmung. Es verbleibt grundsätzlich nur ein Teil der im Atemtrakt deponierten Staubpartikel in der Lunge, denn ein großer Anteil wird durch die mukoziliare Clearance aus der Lunge heraus transportiert und z.T. verschluckt. Geschätzte 60 % von den inhalierten Partikeln werden dabei als zusätzliche orale Exposition überführt.

Nach Eikmann & Eikmann (1995) wird zur Abschätzung der Depositionsraten in Abhängigkeit von der Korngröße eine Mischatmung angenommen, bei der etwa 50 % aller Partikel von 10 µm Durchmesser den Rachenraum passieren und in den Tracheobronchialbereich gelangen. Die Resorption beträgt im ungünstigsten Fall (worst case Betrachtung) 25 % im Nase-Rachen-Kehlkopf, 25 % im Tracheobronchialbereich und 100 % im Alveolarbereich (s.

Tabelle 15).

Tabelle 15: Depositionsraten (nach Eikmann & Eikmann, 1995; In: BAGS, 2000)

Korngröße	< 2 µm	2-10 µm	> 10 µm
Partikelanteil (%)	50-55	35-40	5-15
Depositionsrate:			
Nase-Rachen-Kehlkopf	0	0	60
Tracheobronchialbereich	0	20	40
Alveolarbereich	100	80	0

Als Resorption nehmen Eikmann & Eikmann (1995) für die drei Bereiche des Respirationstraktes unter der Annahme einer worst case Betrachtung folgende Faktoren an:

1. Nasen-Rachen-Kehlkopf: 25 %
2. Tracheobronchialbereich: 25 %
3. Alveolarbereich: 100 %.

Nach Anonymus (1998) ist der Transport und Ablagerung von Partikeln im Atemtrakt von der Größe, der Form und der Dichte der Partikel abhängig. Die bestimmende Größe für Partikeln > 0,5 µm ist der aerodynamische Durchmesser, der als Durchmesser einer Kugel mit der Dichte

1 g/cm³, welche die gleiche Sinkgeschwindigkeit in ruhender oder laminar strömender Luft besitzt, bezeichnet wird. Bei isometrischen Partikeln mit Durchmessern < 0,5 µm bestimmt der Diffusions-Äquivalentdurchmesser, die Ablagerung im Atemtrakt. Der Diffusions-Äquivalentdurchmesser entspricht dem Durchmesser einer Kugel, die im gleichen Dispersionsmittel denselben Diffusionskoeffizienten wie die untersuchte Partikel hat.

Zur Erfassung der arbeitsmedizinisch relevanten Aerosolanteile wurden aus gemittelten experimentellen Daten für die Inhalierbarkeit und die regionale Deponierbarkeit der Abscheidegrad für die einatembare, thorakale und alveolengängige Fraktion des luftgetragenen Staubes im Atembereich ermittelt (siehe **Abbildung 7** und **Tabelle 16**).

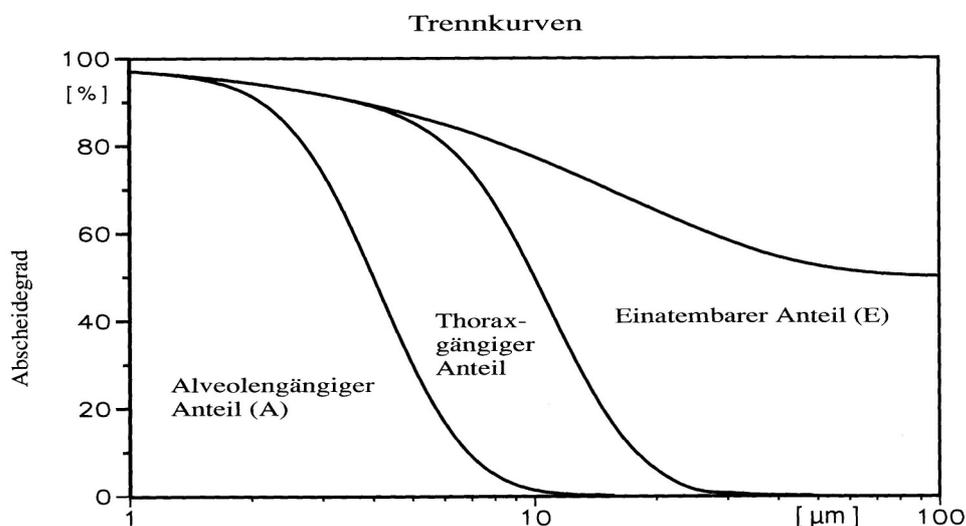


Abbildung 7: Trennkurve für den einatembaren, thorakalen und alveolengängigen luftgetragenen Staubes im Atembereich. Wegen der logarithmischen Achsenteilung ist der aerodynamische Durchmesser „null“ nicht darstellbar. Für diesen ergibt sich ansonsten eine Abscheidegrad von 100 %. (Quelle: Anonymus, 1998)

Tabelle 16: Numerische Werte der Trennkurve nach DIN EN 481 zur Erfassung der arbeitsmedizinischen relevanten Aerosolanteile, bezogen auf das luftgetragene Aerosol (nach: Anonymus, 1998; verändert)

Aerodynamischer Durchmesser [µm]	Einatembarer Anteil [%]	Thoraxgängiger Anteil [%]	Alveolengängiger Anteil [%]	Korngrößenfraktion des Feinbodens
0	100	100	100	Ton
1	97,1	97,1	97,1	(< 2,0 µm)
2	94,3	94,3	91,4	
3	91,7	91,7	73,9	Feinschluff (6,3 – 2 µm)
4	89,3	89	50	

Aerodynamischer Durchmesser [μm]	Einatembarer Anteil [%]	Thoraxgängiger Anteil [%]	Alveolengängiger Anteil [%]	Korngrößenfraktion des Feinbodens
5	87	85,4	30	Mittelschluff (20 – 6,3 μm)
6	84,9	80,5	16,8	
10	77,4	50	1,3	
11	75,8	42,1	0,7	
15	70,3	18,7	0,1	
16	69,1	15	0	
20	65,1	5,9		Grobschluff (63 – 20 μm)
50	52,5	0		
60	51,4			Sand (< 63 μm)
100	50,1			

Aus der **Tabelle 16** geht hervor, dass insbesondere die Ton- und Feinschlufffraktion (bis 6,3 μm) als alveolengängiger Staubanteil relevant ist. Dementsprechend sind Böden mit hohen Feinkornanteilen für die pulmonale Aufnahme von Bedeutung und sandige Böden für die inhalative Exposition vernachlässigbar.

In Tierversuchen konnte nachgewiesen werden, dass die Dauer des Abtransports abhängig von der Eindringtiefe und der Partikelgröße ist. Innerhalb von 24 Stunden werden 90 % der Teilchen > 6 μm ausgeschieden, bei den Partikeln < 1 μm sind es < 30 %. Lösliche Partikel << 1 μm durchdringen die Zellwand der kleinen und kleinsten Bronchien und der Lungenbläschen und übergehen ins Blut (Kahr & Kuenstl, 2004)

Die aus der Literaturrecherche zusammengetragenen Angaben zu inhalativen Bioverfügbarkeiten von organischen und anorganischen Substanzen sind im **Anhang 3** dargestellt.

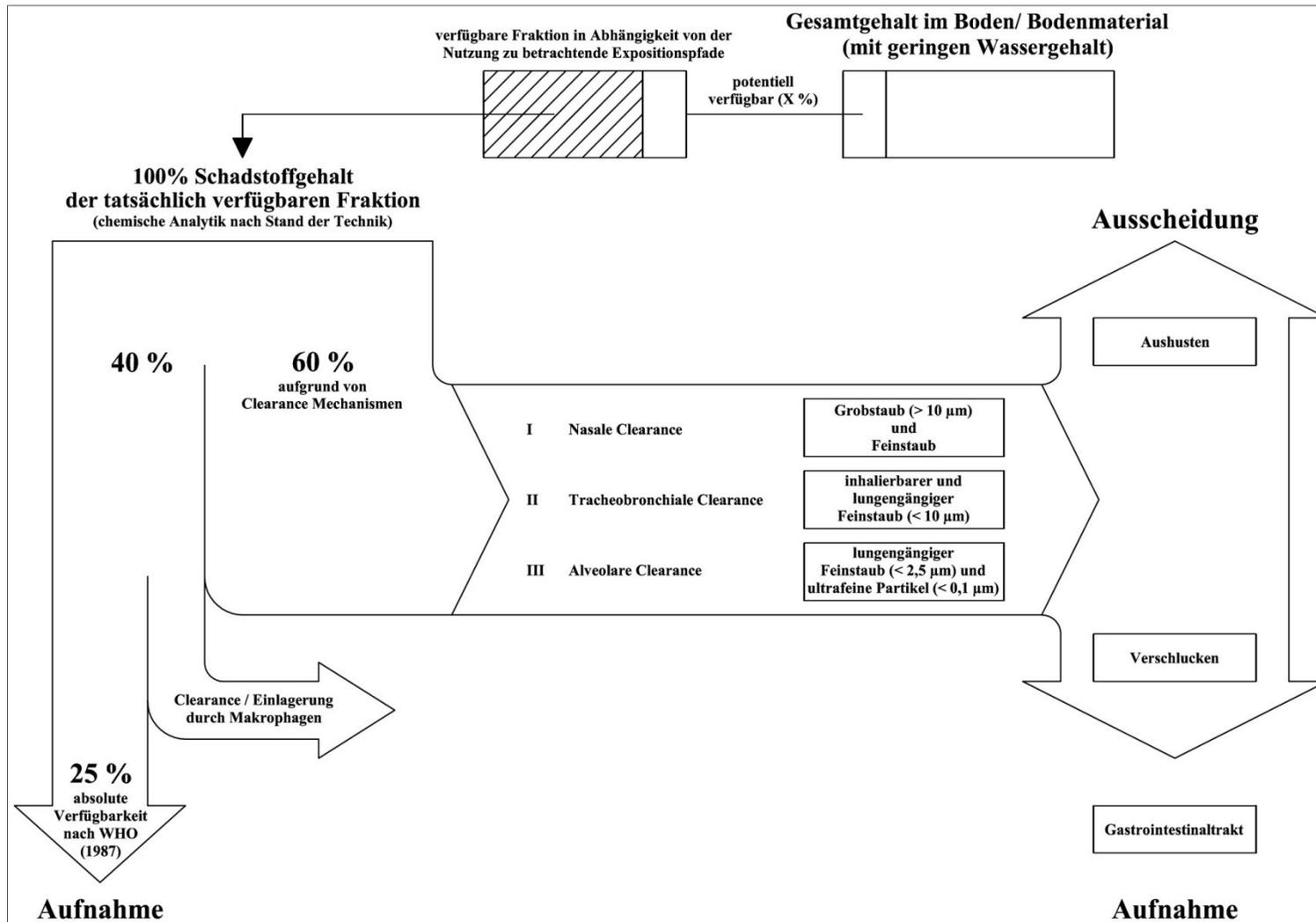


Abbildung 8: Bilanzierungsschema für die inhalative Aufnahme partikelgebundener Schadstoffe

Wie die **Abbildung 8** verdeutlicht kann vereinfacht eine Konstante für die absolute Resorptionsverfügbarkeit einatembarer Staubfraktionen von 25 % angenommen werden (WHO, 1987). Nach BAGS (2000) werden 40 % in der Lunge deponiert und die restlichen 60 % durch Clearance Mechanismen wieder ausgeschieden werden oder zu einer zusätzlichen oralen Aufnahme führen. Inwieweit diese zusätzliche orale Exposition für eine Gefährdungsabschätzung einatembare Stäube relevant ist, bleibt Gegenstand zusätzlichen Forschungsbedarfs.

Die in der **Abbildung 8** tatsächlich verfügbare Fraktion für die inhalative Aufnahme wird wie folgt verstanden: aus dem Gesamtgehalt im Boden/Bodenmaterial ist je nach den örtlichen Gegebenheiten (Bodenart: Anteil der Feinkornfraktion) ein variierender Anteil für die Aufnahme potentiell verfügbar. Darunter ist der Anteil im Boden zu verstehen, der potentiell aufgewirbelt werden kann und so als Schweb- bzw. Flugstaub zur Inhalation zur Verfügung steht. Von diesem Anteil ist nur die Fraktion tatsächlich verfügbar, die in Abhängigkeit von der Nutzung (Arbeiten, die zu verstärkter Staubemissionen führt, oder durch Sport und Spielen entstehende Staubemissionen) zu einer relevanten Staubexposition führt. Zu beachten sind die natürlichen Gegebenheiten, denn feuchtes bis nasses Bodenmaterial lässt sich kaum bis überhaupt nicht aufwirbeln.

Stubenrauch et al. (1997) nehmen für das UMS-System eine tatsächliche inhalative Aufnahme von 40 % an.

Für eine nähere Abschätzung der für die Inhalation verfügbaren Schadstoffe wird folgendes vorgeschlagen:

Es ist nach der Bestimmung des Gesamtgehaltes eine zweite Analyse erforderlich. Darin durchzuführen sind zunächst die Abtrennung der einatembaren Fraktion von der oberen Bodenschicht (Staubfraktionierung) und anschließend die Bestimmung des Gesamt-Schadstoffgehaltes in dieser Fraktion. Ziel dieser Untersuchung ist eine Massenbilanzierung, die den tatsächlich verfügbaren Schadstoffanteil in der einatembaren Fraktion (speziell der Ton- und Schlufffraktion) dem Gesamtgehalt im Boden gegenüberstellt.

9.3.3.2 Aufnahme von Bodenluft/Deponiegas/Innenraum- und Außenraumluft

Die Betrachtungsweise für eine Abschätzung der Aufnahme von Bodenluft ändert sich im Vergleich zu der partikelgebundenen Aufnahme von Schadstoffen generell. Hier setzen die

Berücksichtigungen der Filterfunktionen des Respirationstraktes aus, weil unter Bodenluft immer die Aufnahme gasförmiger Substanzen verstanden wird, d. h. von Gasen oder Dämpfen. Dabei stehen von den maximal 100 %, die eingeatmet werden können, nur 50 % zur Resorption zur Verfügung weil die andere Hälfte zeitnah wieder ausgeatmet wird. Diese angenommene Resorptionsrate kann an den ermittelten Gesamtgehalt in der Bodenluft angesetzt werden. Somit kann als resorptionsverfügbare Gehalt 50 % der gemessenen Bodenluftkonzentration angenommen werden.

Zusätzliche Untersuchungsmethoden werden wahrscheinlich nicht notwendig sein, weil die inhalative Aufnahme von gasförmigen Substanzen durch den Rezeptor sehr individuell ist (Körpergewicht, Lungenvolumen, etc.). Für jegliche Abschätzungen wird aber vereinbarungsgemäß der Rezeptor Mensch immer gleich betrachtet.

Für den Übergang von Schadstoffen aus der Bodenluft in Gebäude hinein und die Anreicherung in geschlossenen Räumen geben Anonymus (2008a) orientierende Hinweise für flüchtige Stoffe. Für die Ableitung von Orientierungswerten flüchtiger Stoffe bezüglich des Transferpfades Bodenluft -> Kellerinnenräume wird ein Transferfaktor von 1:1.000 zu Grunde gelegt. D.h. dass sich die (Schadstoff)-Konzentration beim Übergang in die Innenraumluft um den Faktor 1.000 verdünnt. In Einzelfällen kann dieser Transferfaktor niedriger oder auch höher liegen. Die Orientierungswerte einiger Stoffe werden dabei nutzungsspezifisch für Wohngebiete sowie Industrie- und Gewerbegebiete angegeben. Es bedarf einer Einzelfallprüfung bei der Anwendung dieser Werte.

Die Ableitung erfolgt nach humantoxikologischen Bewertungsmaßstäben (TRD-Werte), aber nicht nach den für den Anhang 2 der BBodSchV herangezogenen Methoden und Maßstäben.

Plausibilität:

Beim Vergleich der gesammelten Daten von Anonymus (1998), Eikmann & Eikmann (1995), Kahr & Kuenstl (2004), Fuhrmann (2006) und Pfeifer et al. (1995) lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse nah beieinanderliegen. Es ist zu beachten, dass die ermittelten Ergebnisse offenbar relativ unabhängig von der benutzten Abschätzungsmethodik sind.

X. Test- und Bewertungsstrategie

Der Vorschlag einer Test- und Bewertungsstrategie zur Erfassung verfügbarer/bioverfügbarer Schadstoffanteile in Böden/Bodenmaterialien basiert grundlegend auf den Ausführungen der DIN ISO 17402. Die grundsätzliche Vorgehensweise wird in Abbildung 4 verdeutlicht. In der Grafik sind die verschiedenen Begriffe wie „aktuelle und potentielle Verfügbarkeit“, „bioinfluenced zone“, „environmental availability“ und „Bioverfügbarkeit“ erläutert. Für den Pfad Boden – Grundwasser ist der obere abiotische Teil (environmental availability) relevant. Für die Schadstoffaufnahme in Pflanzen und Bodenorganismen ist, die durch Organismen beeinflusste Zone (bioinfluenced zone) zu berücksichtigen, also der Bereich des Bodens, der bei Pflanzen z.B. durch Wurzelexudate verändert wird. Ein großes Problem beim Vergleich der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen für Pflanzen und Bodenorganismen sind die verschiedenen Endpunkte, die gemessen wurden und nicht direkt vergleichbar sind, wie die Aufnahme in verschiedene Pflanzenteile oder Bodenorganismen oder verschiedene toxische Wirkungen bis hin zur Letalität.

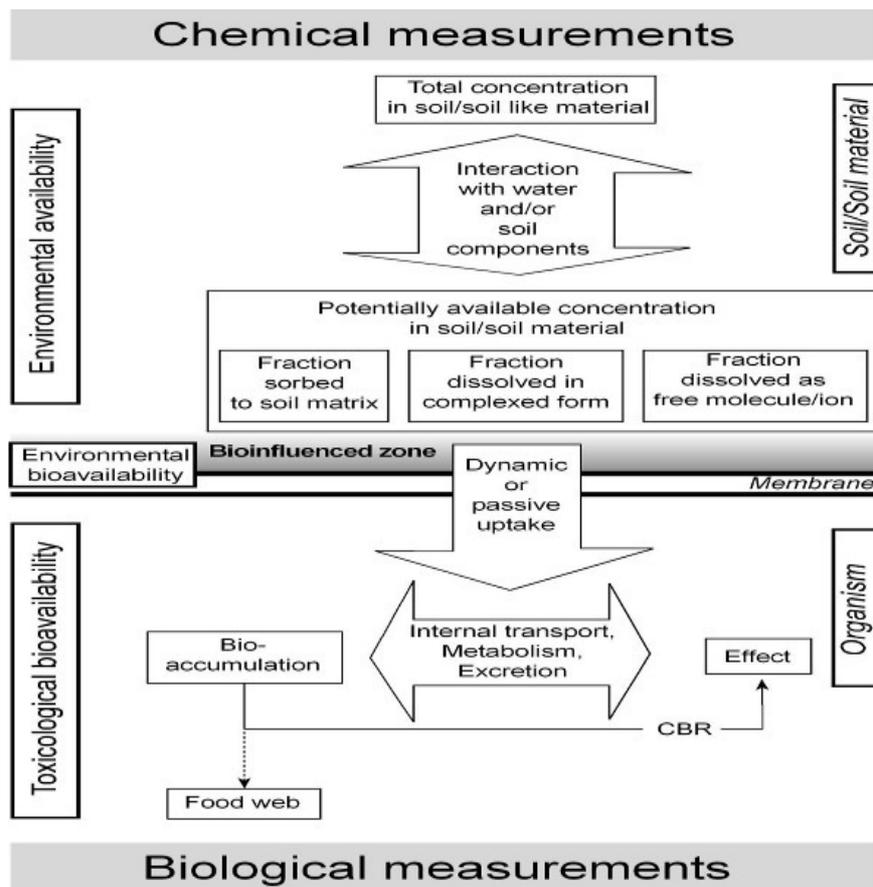


Abbildung 1: Prozesse, die die bioverfügbare Schadstofffraktion bestimmen (in Anlehnung an ISO 17402)

Die Maßstäbe für eine Gefahrenbewertung werden in der BBodSchV durch Prüf- und Maßnahmenwerte für bestimmte Wirkungspfade und Schadstoffe konkretisiert.

Bei Überschreitung der Prüfwerte ist unter Berücksichtigung der (geplanten) Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen, wobei der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung oder einer Altlast zu prüfen und im Nachfolgenden zu konkretisieren und zu bewerten ist. Eine Unterschreitung der Prüfwerte schließt einen Gefahrenverdacht für den jeweiligen Schadstoff aus und weitere Untersuchungen sind nicht erforderlich.

Nimmt man das BBodSchG sowie die BBodSchV als Ausgangsbasis, so werden bislang die meisten Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte über den Gesamtgehalt festgelegt, d.h. für Metalle Extraktion mit Königswasser und für organische Kontaminanten möglichst erschöpfende Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen in der Regel bei erhöhten Temperaturen.

Hinsichtlich der Gesamtgehalte (anorganische sowie organische Kontaminanten) liegt ein großer Datensatz vor, der auch die Datensätze zur Hintergrundbelastung mit einschließt. In der Königswasserextraktion werden jedoch die Ausgangsgesteine weitgehend aufgelöst. Die gemessene Metallkonzentration wird weitgehend von dem Ausgangsgestein bestimmt. Valide Korrelationen der Gesamtgehalte mit mobilen, verfügbaren oder bioverfügbaren Gehalten bestehen somit praktisch nicht. Ausnahmen können Bodenproben sein, die alle das gleiche Ausgangsgestein enthalten.

Im Folgenden werden die einzelnen Transferpfade betrachtet. Die in den Kapiteln 5 bis 9 zusammengestellten Übersichten an Extraktionsverfahren und deren Verknüpfungen mit unerwünschten Auswirkungen auf die betrachteten Schutzziele bilden die Grundlage für die getroffenen Aussagen. Ziel der Kapitel 10.1 bis 10.5 ist es, die für die Verordnungen anwendbaren Methoden herauszustellen sowie Methoden, die in der Standardisierung sind zu benennen. Gleichzeitig wird versucht, die Methoden als essentielle Bausteine in eine Bewertungsstrategie zu integrieren.

10.1 Pfad Boden-Grundwasser

Maßgeblich für den Grundwasserschutz sind die Geringfügigkeitsschwellen (GFS-Werte), die für die wichtigsten anorganischen und organischen Kontaminanten festgelegt wurden. Die Prüfwerte (Konzentrationen in µg/l) der BBodSchV gelten für den Ort der Beurteilung; d.h. für

den Schadstoffeintrag in das Grundwasser im Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Bodenzone.

Die Sickerwasserprognose – also die Abschätzung der Stofffreisetzung aus kontaminiertem Bodenmaterial in das Porenwasser oder Bodenluft und der anschließende Transport zum Grundwasserleiter hin, sind in der BBodSchV nicht im Detail festgelegt. Im Vorhaben wird nur der erste Teil bearbeitet, die Elution von Schadstoffen aus kontaminierten Böden. Bei den Elutionsverfahren muss jedoch berücksichtigt werden, dass durch Probenahme und Probenaufarbeitung die originale Lagerung und Porenstruktur des Bodens zerstört wird. Dies führt in der Regel zu höheren Schadstoffgehalten in den Eluat.

Wie Kapitel 5 zeigt, liegen eine Fülle von Extraktions- und Elutionsverfahren vor, einige davon sind bereits standardisiert, andere werden mit mehr oder weniger starken Modifikationen an Universitäten und Forschungseinrichtungen eingesetzt.

10.1.1 Metalle

In der ISO/TC 190/SC7/WG 8 wird derzeit ein Guidance-Papier mit dem Titel „Soil Quality - Assessment of the environmental bioavailability in soil – Use of soil extract for the measurement of metal availability and the estimation of metal bioavailability of organisms“ erarbeitet. Die dem Papier zugrundeliegende Philosophie für den ersten Teil (Erfassung der verfügbaren Anteile) kann wie folgt dargestellt werden (**Abbildung 9**):

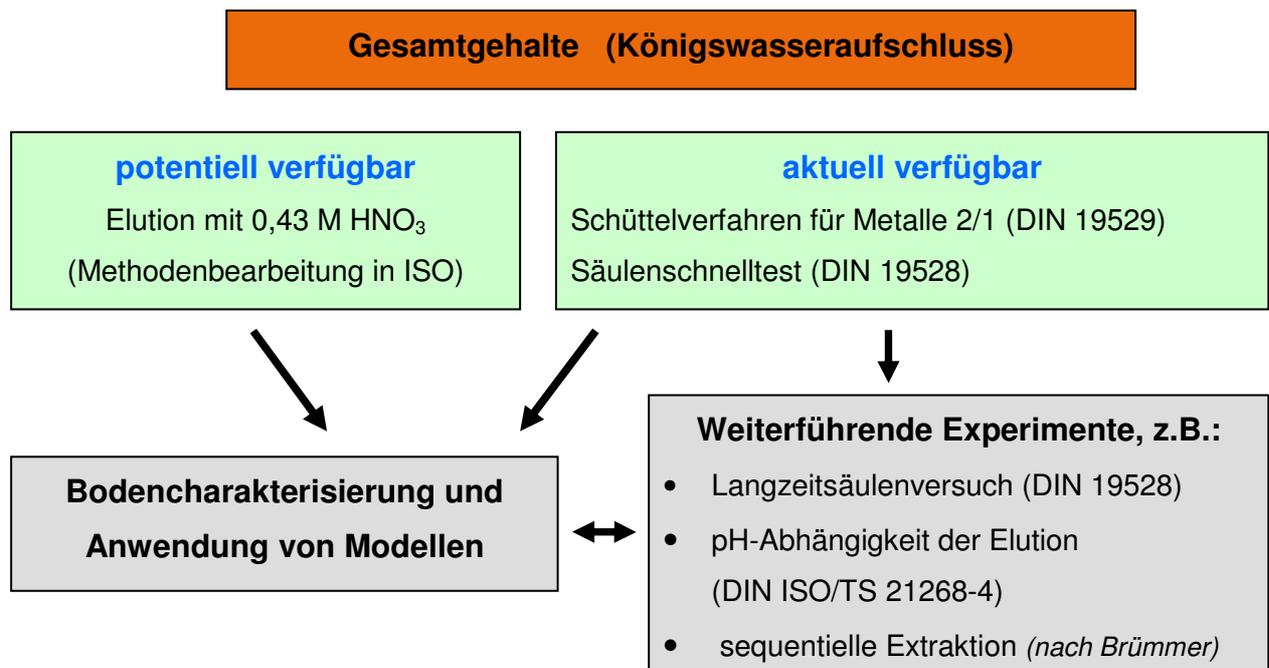


Abbildung 9: Strategien zur Erfassung verfügbarer Schwermetalle – Ermittlung der Quellstärke

Die **Abbildung 9** verdeutlicht, dass Gesamtgehalte von Metallen nicht mit Gehalten, die mit anderen Methoden bestimmt wurden korreliert sind. Aktuell und potentiell verfügbare Gehalte können bei weiterführenden Untersuchungen als Basisdaten oder als Eingabedaten für Modelle genutzt werden. Es ergibt sich somit ein Netzwerk mit der Erarbeitung von Befunden mit immer präziser werdender Risikobeurteilung. Dies gilt sowohl für belastete Böden, Altlastenstandorte und Materialien zur Wiederverwertung. Es ergibt sich somit folgendes gestuftes System:

1. Gesamtgehalte

Notwendig, da bisher viele Werte sich auf Gesamtgehalte beziehen. Hinsichtlich des Pfades Boden- und Grundwasser aber nicht notwendig, da die Werte in der BBodSchV bereits auf Eluatwerte (Porenwasser) bezogen sind.

2. aktuell verfügbare Gehalte

Neutralsalzextraktion, vorzugsweise 0,01 bzw. 0,001 M CaCl_2 - Lösung oder Wasser. Die gemessenen Werte ergeben einen Einblick über die Konzentration im Porenwasser. Durch die Bodenaufarbeitung und das Schütteln über 24 h wird die Verfügbarkeit in der Regel erhöht. Inwieweit die mit dem Säulenschnelltest erarbeiteten Ergebnisse vergleichbar sind, werden das derzeit bearbeitete UBA-Vorhaben und die geplanten Ringtests zeigen (siehe Kapitel 5). Da die Bodenaufarbeitung und –lagerung einen signifikanten Einfluss auf die Konzentration an gelöstem Kohlenstoff (dissolved organic matter, DOM) haben kann, ist dieser Punkt weiter zu untersuchen und zu standardisieren. DOM hat einen signifikanten Einfluss auf die Elution von Metallen (z.B. Cu) und von organischen Kontaminanten. Da insbesondere bei Metallen der Gehalt im Eluat stark vom pH-Wert abhängt, ist zu überprüfen, ob insbesondere bei Materialien, die in oder auf Böden aufgebracht werden sollen, der pH-Wert im Material dem im Boden entspricht. Im Untergrund nimmt die Konzentration von DOM und anderen Lösungsvermittlern im Porenwasser ab. Außerdem wird bedingt durch die mechanische Beanspruchung des Bodens durch Bodenvorbereitung und Versuchsdurchführung die Konzentration von Schadstoffen (anorganisch und organisch) im Eluat in der Regel signifikant höher sein als beim Eintritt in den Grundwasserleiter. Dies verlangt nach methodenbedingten Werten zum Schutz des Grundwassers.

3. potentiell verfügbare Gehalte

Eine Extraktion des Bodens mit 0,43 M HNO_3 wird hier von holländischer Seite vorgeschlagen. Es ist z.B. im Fachbeirat für Bodenuntersuchungen (FBU) zu prüfen, ob Extraktion bei pH ~ 1,0 auch die über Komplexbildner extrahierbaren

Metallanteile freisetzt. DIN ISO 17402 enthält für den potentiell verfügbaren Anteil folgende Definition: „Amount present in the soil sample (mg/kg) that can be released from the solid phase within a specific time frame“. Die Bestimmung des potentiell verfügbaren Gehaltes ist somit die notwendige Ergänzung zur Bestimmung des aktuell verfügbaren Gehaltes. Es quantifiziert den Pool, der prinzipiell in Lösung gehen kann. Diese Bestimmung sollte auch für die Charakterisierung von Materialien, die auf oder in Böden aufgebracht werden sollen, durchgeführt werden (ggf. Werte-Kombination aus potentiell und aktuell verfügbaren Gehalten zur Freigabe der Verwertung).

Kommentar: Auch in der Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei Detailuntersuchungen (LABO, 2008) wird angeführt: „Nicht selten wird in der Praxis als worst-case-Szenario bei Schwermetallen eine mobilisierbare Masse von 100% des Gesamtgehaltes (Königswasserextraktion) unterstellt. Realistische für die „überschaubare Zukunft“ ist jedoch eine Abschätzung der mobilisierbaren Schadstoffmasse mit Hilfe von weniger starken Extraktionsmittel“.

4. Geochemische Modellierung

Zwischen den aktuell verfügbaren und potentiell verfügbaren Konzentrationen in den Eluaten kann bei Schwermetallen leicht der Faktor 100 liegen. Dies zeigt auf, dass die Konzentration im Porenwasser z.B. stark von pH-Wert oder/und DOM (dissolved organic matter) abhängt. Für eine Bewertung von Materialien, aber auch von belasteten Böden, sollten daher auch Milieuänderungen in einem realistischen Zeitfenster mit betrachtet werden. Hierzu können Modelle zumindest für einige Metalle schnelle und ausreichend präzise Vorhersagen liefern. Dabei benötigt das Transferfunktionen nutzende Modell nur die „Standard Bodencharakterisierung“ während die auf intrinsische thermodynamische Parameter beruhenden Modelle eine deutlich aufwändigere Bodencharakterisierung benötigen.

Für welche Metalle und Metalloide die vorliegenden Modelle mit ausreichender Schärfe eingesetzt werden können, sollte von einem Expertengremium (z.B. FBU) festgelegt werden und dann in die Handlungsempfehlungen aufgenommen werden.

5. weiterführende Untersuchungen

Für vertiefte Untersuchungen z.B. eine Grundcharakterisierung von Materialien oder Altlastenflächen ist die Säulenmethode als dynamisches Verfahren mit mehreren Probenahmen über ein weites Feststoff/Wasserverhältnis unverzichtbar. Insbesondere bei Metallen ist des Weiteren die Elution bei unterschiedlichen pH-Werten essentiell. In wie weit sich andere Verfahren wie SPME oder DGT

hinsichtlich Einsatztauglichkeit, Aufwand in der Durchführung und zusätzliche Aussageschärfe in der Routine durchsetzen, bleibt abzuwarten und konstruktiv-kritisch zu verfolgen.

Erwähnt werden müssen noch Saugplatten und -kerzen, die bei der Erkundung von Altlastenflächen oft eingesetzt werden. Sie geben Auskunft über Konzentrationen im Porenwasser aber bedingt durch den inhomogenen Wasserfluss und Stofftransport im Untergrund keine validen Aussagen zum Massentransport.

6. Transportmodellierung

Dieser Punkt war nicht Gegenstand des Vorhabens. Eine ausführliche Handlungsanleitung ist z.B. in der Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei Detailuntersuchungen (LABO, 2008) gegeben. Bei Transportprozessen im Untergrund ist jedoch darauf hinzuweisen, dass ein beträchtlicher Anteil des Stofftransports in der Regel über präferentiellen Fluss erfolgt. Modelle, die von einer homogenen Dualströmung des Bodens ausgehen, können somit die Verlagerung signifikant unterschätzen (Kördel et al. 2008, Kördel und Klein, 2006, Joos et al., 2008)

10.1.2 Organische Kontaminanten

Für organische Kontaminanten lässt sich eine den Schwermetallen analoge Vorgehensweise aufbauen:

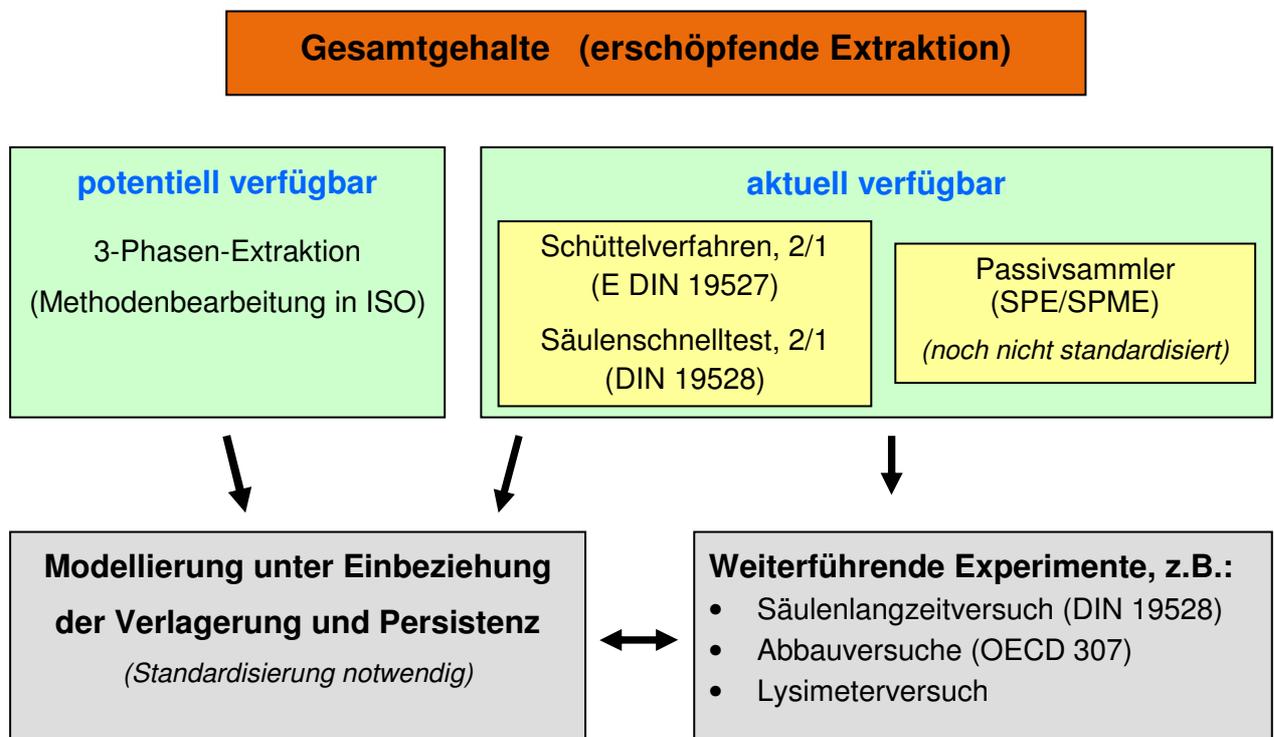


Abbildung 10: Strategien zur Erfassung verfügbarer organischer Kontaminanten

In der folgenden Aufzählung wird auf einige spezifische Aspekte organischer Kontaminanten eingegangen:

1. Gesamtgehalte

Auch mit erschöpfender Extraktion mit organischen Lösungsmitteln können in der Bodenmatrix festgelegte Schadstoffanteile (gebundene Rückstände) nicht wieder extrahiert werden. Gesamtgehaltsangaben organischer Kontaminanten sind somit bezüglich ihrer Aussagefähigkeit nicht vergleichbar mit Angaben zu Gesamtgehalten an Schwermetallen.

2. aktuell verfügbare Gehalte

Auf das Problem der Abtrennung von Trübungen im Eluat des Schüttel- und Säulenversuchs wurde bereits in Kapitel 5.1 hingewiesen. Eine Validierung beider Verfahren erfolgte bislang nur für PAK, andere Substanzgruppen wie PCB, MKW und Phenole stehen noch aus.

3. potentiell verfügbare Gehalte

Zur Erfassung der potentiell verfügbaren Schadstoffanteile wurden die 3-Phasen-Extraktionen entwickelt. Die mit diesem Verfahren gemessenen Konzentrationen können teilweise signifikant unter den der Gesamtgehalte liegen, da bei einer erschöpfenden Extraktion zur Gesamtgehaltsbestimmung auch drastische Methoden angewandt werden, die teilweise zur Degradation und Zerstörung von Teilen der Bodenmatrix führen. Die Aussagekraft der 3-Phasen-Extraktion im Zusammenspiel mit einer differenzierten Analytik der Gesamtgehalte wird in Kapitel 10.2 und **Tabelle 17** verdeutlicht.

4. Modellierung

Aus der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln liegen internationale erarbeitete und genormte Modelle vor. Wesentliche Eingabeparameter sind die Bodenparameter (Wasserhaushalt und -transport) sowie aktive Biomasse (Abbaukinetik) und die Adsorption/Desorption des untersuchten Stoffes.

5. weiterführende Untersuchungen

Weiterführende Untersuchungen wie z.B. Säulenversuche und Lysimeterversuche wurden z.B. im BMBF Verbund Sickerwasserprognose (für PAK) sowie im BMBF-Projekt KORA „Natural Attenuation bei Rüstungsaltslasten“ durchgeführt.

10.2 Erfassung abbaubarer organischer Schadstofffraktionen

Der Anteil an Schadstoffen, der in kontaminierten Böden und typischen Altlasten noch für den biologischen Abbau zur Verfügung steht, ist für die Beurteilung des kontaminierten Bodens von großer Bedeutung. So wurde z.B. von dem BMBF ein großes Verbundprojekt zur natürlichen Selbstreinigung von Altlastenflächen (natural attenuation) gefördert mit dem Ziel zu untersuchen, ob sich in absehbarer Zeit die von der Belastung ausgehenden Gefährdung insbesondere für das Grundwasser durch natürlich ablaufende Abbau- und Festlegungsprozesse deutlich verringern wird. In diesem Verbundprojekt wurde deutlich, dass nicht nur die Ausgangsprodukte sondern auch die durch abiotische und biotische Abbau- und Transformationsprozesse entstehenden Metabolite betrachtet werden müssen. Die Metabolite sind z.B. durch die Bildung von Carboxyl- und Aminogruppen zum Teil deutlich löslicher und mobiler als die Ausgangsverbindungen. Die Metabolitenproblematik wurde jedoch im Vorhaben nicht vertieft betrachtet, da die bekannten stabilen Metabolite als eigenständige Stoffe betrachtet werden sollten.

Bei der Betrachtung der Schadensfälle handelt es sich in der Regel um die bekannten prioritären organischen Schadstoffe, deren prinzipielles Abbauverhalten bekannt ist. Es ist bekannt, dass 3-Ring PAK in biologisch aktiven Böden relativ schnell abgebaut werden. Auch 4-Ring PAK wie Pyren hat in diesen Böden eine Halbwertszeit deutlich unter einem Jahr, während 5- und 6-Ring PAK biologisch praktisch nicht abgebaut werden. Abbau wird verhindert oder stark verlangsamt, wenn die Milieubedingungen so sind, dass abbauende mikrobielle Gemeinschaften am Standort praktisch nicht vorkommen bzw. inaktiv sind oder die Verfügbarkeit der Stoffe durch Festlegung in der Bodenmatrix für die Mikroorganismen signifikant verringert ist. Es gilt somit Verfahren zu entwickeln, die den für Mikroorganismen bioverfügbaren Schadstoffanteil erfassen.

Hierzu werden in der Literatur verschiedene Verfahren vorgeschlagen:

- Bestimmung des Gesamtgehaltes durch erschöpfende Extraktion
Geht man davon aus, dass der für Mikroorganismen verfügbare Schadstoffanteil derjenigen ist, der in Porenwasser gelöst vorliegt, so ist die erschöpfende Extraktion zu intensiv, da sie teilweise bereits festgelegte Fraktionen mit erfasst.
- Extraktion mit polareren Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen. Es konnten keine validen Korrelationen gefunden werden. Direkte Vergleiche verschiedener Veröffentlichungen waren praktisch nicht möglich, da kein einheitliches methodisches Vorgehen vorlag.

- Superkritische Extraktion mit CO₂

Auch hier wird zur Optimierung der Korrelation das Extraktionsverfahren modifiziert, so dass kein echter Vergleich zwischen verschiedenen Literaturstellen möglich ist.

- 3-Phasen-Extraktion

Hier haben sich die Extraktionsverfahren mit HPCD und Tenax für verschiedene prioritäre Schadstoffgruppen bewährt. Das Prinzip entspricht dem des biologischen Abbaus. Beim Abbau wird der in der Bodenlösung vorliegende Schadstoffanteil abgebaut und weiterer aus der Bodenmatrix nachgeliefert, um die Gleichgewichtskonzentration zwischen Bodenmatrix und Porenwasser wieder einzustellen. In analoger Weise und im Zeitraffer wird bei der 3-Phasen-Extraktion der in der Bodenlösung vorliegende Schadstoffanteil permanent in die Sorptionsphase (HPCD bzw. Tenax) extrahiert und der Schadstoff von der Bodenmatrix in die Bodenlösung desorbiert. Derzeit werden das HPCD- und Tenax-Verfahren innerhalb ISO/TC 190/SC 7/WG 8 normiert.

Welche zusätzlichen Aussagen man mit diesen Verfahren erhalten kann, verdeutlicht **Tabelle 17**. Die **Abbildung 11** stammt aus dem Abschlussbericht zum BMBF-Verbundvorhaben BioRefine (Hund-Rinke et al., 2010), in dem auch die Erprobung der Verfahren beschrieben ist.

Tabelle 17: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse für die Standortböden in Abhängigkeit der Schadstoffbelastung und Schlussfolgerungen

Schadstoffgruppe	Chemische Analytik	Einschätzung	3-Phasen-Extraktion	Aussage	Ökotoxikologische Untersuchungen	Generelle Aussage
PAK	PAK-Profil: überwiegend höherkernige PAK mit 5- und 6-Ringen, PAK mit 3- und 4-Ringen fehlen weitgehend	gemäß prognostiziertem Belastungsprofil sind die biologisch abbaubaren PAK weitgehend aus dem Boden entfernt → kein signifikanter weiterer Abbau; keine signifikanten weiteren Einträge ins Grundwasser, da höherkernige PAK nicht als mobil gelten	nur geringe Mengen mittels Tenax- und HPCD-Extraktion extrahierbar	durch unabhängige Methode Bestätigung der auf dem Belastungsprofil basierenden Einschätzung	Keine Ökotoxizität mit den verwendeten Testorganismen nachweisbar. Die noch vorhandenen PAK sind für die Organismen nicht verfügbar.	Altlastenstandort mit bereits erfolgtem Abbau der verfügbaren 2- bis 4-Ring-PAK, keine Grundwassergefährdung durch weiterhin vorhandene 5- und 6-Ring-PAK. Exposition des Menschen vermeiden
MKW	MKW-Profil mit Unterteilung in mobile (C ₁₀ -C ₂₂) und nicht-mobile Anteile (C ₂₂ -C ₄₀); Belastungsprofil zeigt teilweise beträchtliche Anteile an mobiler C ₁₀ -C ₂₂ -Fraktion	mobile Anteile sind noch im Boden vorhanden → möglicherweise weitere Einträge ins Grundwasser, signifikanter weiterer Abbau möglich	Ein beträchtlicher Anteil der C ₁₀ -C ₂₂ Fraktion konnte extrahiert werden	Bestätigung der auf dem Belastungsprofil basierenden Einschätzung; mittels Laborabbautests wurde belegt, dass der extrahierbare Anteil biologisch abbaubar ist	Sowohl im Regenwurmreproduktionstest als auch im mikrobiellen Atmungsquotienten ist eine ökotoxikologische Wirkung detektierbar. Hier ist ein Zusammenhang mit der C ₁₀ -C ₂₂ -Konzentration festzustellen. Bei dem mikrobiellen Atmungsquotienten ergibt sich auch ein Zusammenhang zum eluierbaren Anteil im Schütteltest.	Keine Entwarnung für die MKW-belasteten Flächen; Mobile, abbaubare und ökotoxikologisch relevante Schadstoffanteile liegen im Boden vor. Es ist abzuklären, ob bei diesen Altlasten der biologische Abbau prinzipiell nicht stattfindet oder ob die Kontamination im Boden so gekapselt vorliegt, dass sie nicht verfügbar ist und nur durch Bodenprobenahme und -aufarbeitung verfügbar wurde.

Für die Erfassung und Bewertung abbaubarer Schadstofffraktionen ergibt sich somit folgende Vorgehensweise:

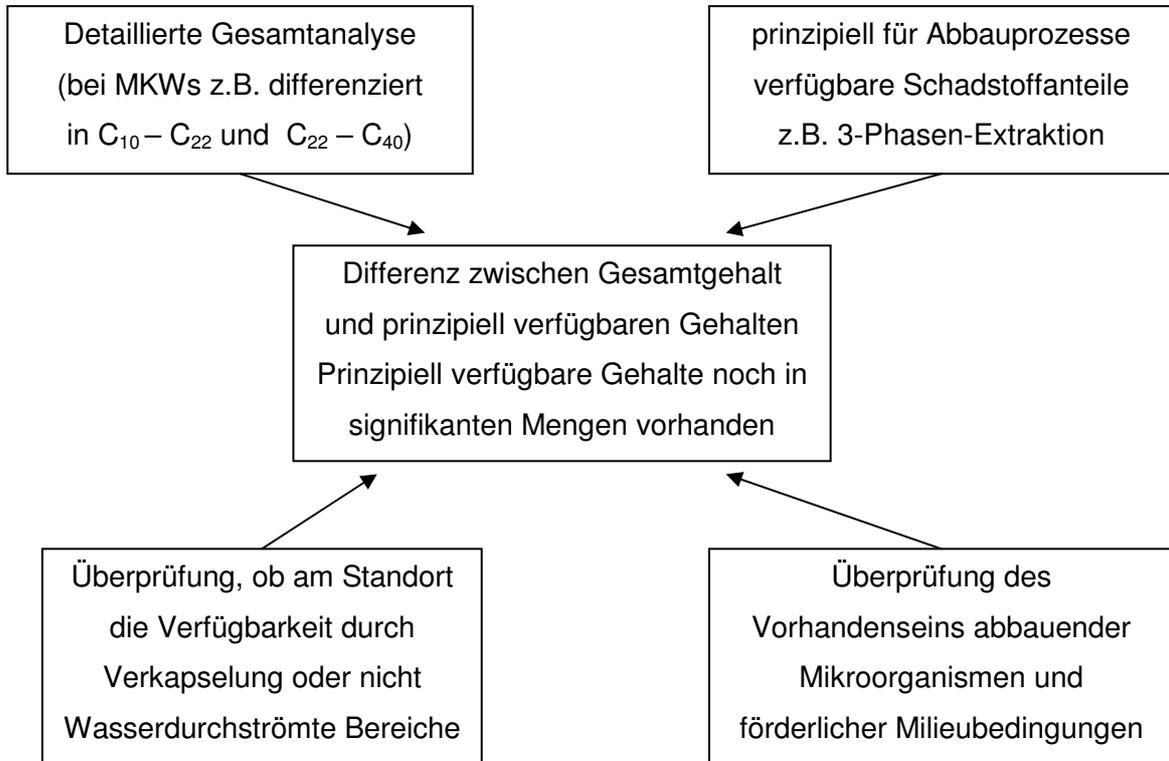


Abbildung 11: Vorgehensweise für die Erfassung und Bewertung abbaubarer Schadstofffraktionen (Hund-Rinke et al., 2010)

10.3 Transferpfad Boden-Pflanze

Die Literatur zur Pflanzenaufnahme, vor allem zu Schwermetallen, aber auch zu organischen Kontaminanten und die Entwicklung/Erprobung von chemischen Extraktionsverfahren zur Erfassung des pflanzenverfügbaren Schadstoffanteils sind sehr umfangreich. Erschwert wird die Auswertung - wie bereits in Kapitel 7 ausgeführt dadurch, dass

- die Schadstoffaufnahme sehr stark zwischen verschiedenen Pflanzenarten differiert
- die Verteilungsprozesse zwischen Wurzel, Spross und Frucht sich sowohl zwischen den Kontaminanten, aber auch zwischen den Pflanzenarten unterscheidet.

- die Aufnahme über die Wurzel oftmals – vor allem bei organischen Kontaminanten – nur eine untergeordnete Rolle spielt

Bei der Aufnahme von Schadstoffen in die Pflanze muss also zwischen den verschiedenen Aufnahmewegen unterschieden werden:

- Aufnahme über die Wurzel und anschließende Verteilung in der Pflanze
- Aufnahme über das Blatt durch Ausgasung von der belasteten Bodenoberfläche
- Aufnahme über das Blatt durch aufgewirbelte Bodenpartikel von dem belasteten Standortboden
- Aufnahme über das Blatt durch gasförmige und partikuläre atmosphärische Deposition (Belastung über Luftpfad)

10.3.1 Pflanzenaufnahme von Schwermetallen

Die in der Literatur verwendeten Extraktionsmethoden lassen sich wie folgt gruppieren:

- Neutralsalzlösungen: z.B. NH_4NO_3 - oder CaCl_2 -Lösung
- Schwache Puffer: z.B. 1 M NH_4OAc (pH 6,0)
- Komplexbildner: z.B. DTPA, EDTA bei verschiedenen pH-Werten
- Oxidationsmittel: z.B. H_2O_2
- sequentielle Extraktion
- starke Säuren: z.B. Königswasserextraktion
- plant-root-simulator

Diese Vielfalt an pflanzenspezifischen Parametervarianten und den Variationen an Extraktionsverfahren erschwert eine systematische Auswertung zumal einige Autoren unter Nutzung vergleichbarer Extraktionsverfahren jedoch anderer Böden und Pflanzen zu widersprüchliche Aussagen kommen.

Es lassen sich jedoch generelle Aussagen für die Schwermetallaufnahme festhalten:

- für mobile Elemente wie Cd, Zn, Ni, As, Fe und Pb erscheint die Extraktion mit Neutralsalzlösung geeignet zu sein. Dies steht weitgehend in Übereinstimmung mit der BBodSchV. Hier wurde nach intensiver Diskussion die Extraktion mit NH_4NO_3 gegenüber CaCl_2 bevorzugt. Bei der Literaturlauswertung zeigte sich jedoch, dass international die Extraktion mit CaCl_2 weitaus öfter eingesetzt wird. Für Mn könnte auch die Neutralsalzextraktion geeignet sein.
- Für Metalle, die stärker an die Bodenmatrix gebunden werden, insbesondere aus verschiedenen sorptiven Stellen einschließlich C_{org} und DOM, erscheint eine „einfache“ Extraktion nicht valide. Hierzu gehören Cu, Cr, Co und Hg. Auch über

sequentielle Extraktionen wurden keine zwischen verschiedenen Autoren konsistente Korrelationen gefunden.

- Bisher beruht die Bewertung bei diesen Metallen auf Gesamtgehalte. Gesamtgehalte beinhalten jedoch auch die im Ausgangsgestein festgelegten Mengen. Daher sollte in der Einzelfallentscheidung die potentiell verfügbare Menge in die Bewertung mit einbezogen werden. Dies kann zu einer deutlichen Entlastung führen ohne das Schutzniveau zu senken. Insbesondere bei den wenig verfügbaren Schwermetallen mit geringerer Aufnahme über die Wurzel und Transfer in Spross und Korn muss die Aufnahme berücksichtigt werden, die über anhaftende Verschmutzung durch Erntetechnik oder Weide bzw. die auf dem Blatt bzw. in der Wachsschicht akkumulierte Menge durch Deposition aufgenommen wird, weil sie nicht abgewaschen wird. Auch hier gilt, dass die Bestimmung des potentiell verfügbaren Schadstoffgehaltes die worst-case-Annahme darstellt; denn größere Mengen können auch im Magen/Darm Trakt von Mensch und Tier nicht freigesetzt werden.

Vielversprechend sind die in der Entwicklung befindlichen Modellierungsansätze, die sogenannten „terrestrial biotic ligand model“, TBLM, die versuchen, die komplexen Verteilungsprozesse z.B. für Cu abzubilden und den für die Pflanze verfügbaren Anteil zu berechnen. Die **Abbildung 12** fasst sie einzelnen Schritte nochmals zusammen:

Extraktionsverfahren	Eignung
Neutralsalzlösungen z.B. 1 M $\text{NH}_4 \text{NO}_3$; 0,1 M CaCl_2	Geeignet für mobile Elemente z.B. Cd, Zn, Ni, As, Fe, Pb
Sequentielle Extraktionsschritte oder verschiedene Komplexbildner mit pH-Einstellung	Keine zufriedenstellenden Korrelationen für stark sorbierende Elemente z.B. Cu, Cr, Co, Hg
Potentiell verfügbare Anteile z.B. 0,43 M HNO_3 oder sequentielle Extraktion	worst-case Annahme der Verfügbarkeit der potentiell verfügbaren Konzentrationen ⇒ Austausch potentiell verfügbar gegen Gesamtgehalt
Modellierung terrestrial biotic ligand model (TBLM)	Erste Ergebnisse zeigen, dass die komplexen Interaktionen z.B. bei Cu zu modellieren sind ⇒ Zukunftsoption

Abbildung 12: Test- und Bewertungsstrategie für Metalle

10.3.2 Pflanzenaufnahme von organischen Kontaminanten

Bei der Aufnahme organischer Schadstoffe in die Pflanze sind die verschiedenen Aufnahmepfade zu unterscheiden (vgl. Kapitel 10.3).

- Aufnahme aus dem Boden über Wurzel
- Aufnahme über das Blatt ausgehend von atmosphärischer Deposition bzw. Ausgasung von belasteten Böden und Aufwirbelung von Bodenpartikeln.
- Dazu kommt noch die Verschmutzung von Lebensmittel aber insbesondere von Futtermitteln durch anhaftenden Boden und die Bodenaufnahme von grasenden Tieren.

Wie schon bei Schwermetallen findet man auch bei organischen Kontaminanten große Unterschiede zwischen Pflanzenarten und Pflanzenteilen. Höchste Konzentrationen beim Pfad Boden -Wurzel werden erwartungsgemäß in Wurzelgemüse und Kartoffeln gefunden.

- Die Auswertung vorliegender Daten bestätigt, dass der Pfad Boden-Wurzel-Translokation in der Pflanze nur für polare, relativ gut wasserlösliche

Verbindungen mit geringer Verflüchtigungsneigung mit einer Wasserlöslichkeit größer 1,0 mg/l dominiert. Daher ist hier die Konzentration im Porenwasser entscheidend. Messmethode ist wiederum die Extraktion mit Neutralsalzlösung. Beispiel hierzu sind z.B. die Rüstungsalzlasten, bei denen die Phytosanierung als eine Möglichkeit diskutiert wird. (z.B. Joos et al., 2008).

- Bei polaren, stark sorbierenden Stoffen verliert der Pfad Boden-Wurzel stark an Bedeutung. Die Aufnahme über diesen Pfad ist deutlich geringer als die Aufnahme über das Blatt. Zu dieser Stoffklasse gehören die meisten prioritären Altlastenschadstoffe.
- Analog dem Vorgehen bei Schwermetallen, kann auch hier der Gesamtgehalt durch den potentiell verfügbaren Gehalt ersetzt werden, da dies die Menge widerspiegelt, die maximal verfügbar gemacht werden kann. Die potentiell verfügbaren Schadstoffanteile können durch die 3-Phasen-Extraktion mit HPCD bzw. Tenax, sowie die über Magen-Darm-Simulation ermittelte Resorptionsverfügbarkeit für Tier und Mensch erfasst werden. Die Entwicklung und Validierung dieser Methoden, insbesondere die Erfassung der Resorptionsverfügbarkeit für Wiederkäuer, benötigt jedoch noch einen nicht beträchtlichen Forschungsaufwand und validierte Verfahren werden daher erst in späterer Zeit zur Verfügung stehen.

10.4 Transferpfad Boden-Bodenorganismen

Der Transferpfad Boden-Bodenorganismen wird hier mit betrachtet, steht aber prinzipiell nicht im Fokus der Einzelfallprüfung nach Prüfwerteüberschreitung, da keine Prüfwerte für diesen Wirkungspfad abgeleitet wurden. Im Rahmen einer integrierten Wirkungsabschätzung bei Altlastenflächen und der Ermittlung und Festlegung von Nachnutzungsszenarien sind jedoch standort- und fragestellungsbezogen, zumindest einige Untersuchungen hinsichtlich der Erfassung von Lebensraum-, Filter- und Pufferfunktion durchzuführen, die gegebenenfalls auch mit der erwünschten Produktionsfunktion auf der untersuchten Fläche verknüpft sind.

Wie aus **Abbildung 1** ersichtlich, sind für die Charakterisierung der Exposition von Bodenorganismen zwei Schadstoff-Fraktionen entscheidend. Zum einen ist die aktuell verfügbare Schadstoffkonzentration relevant, die denjenigen Schadstoffanteil charakterisiert, der prinzipiell für die Organismen zugänglich ist. Zum andern ist der Schadstoffanteil von Bedeutung, der von dem betrachteten Organismus aufgenommen wird (bioverfügbarer Anteil).

Abbildung 13 fasst die zu betrachteten Prozesse für Metalle zusammen und **Abbildung 14** für organische Kontaminanten.

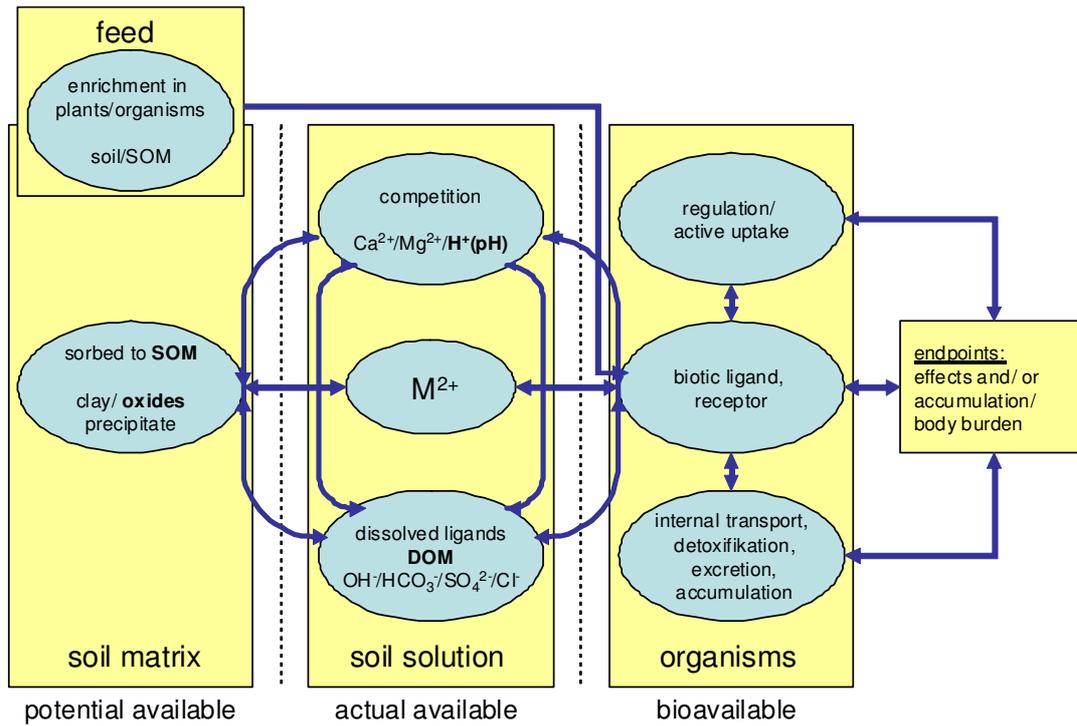


Abbildung 13: Auswirkungen von Metallkonzentrationen auf terrestrische Organismen

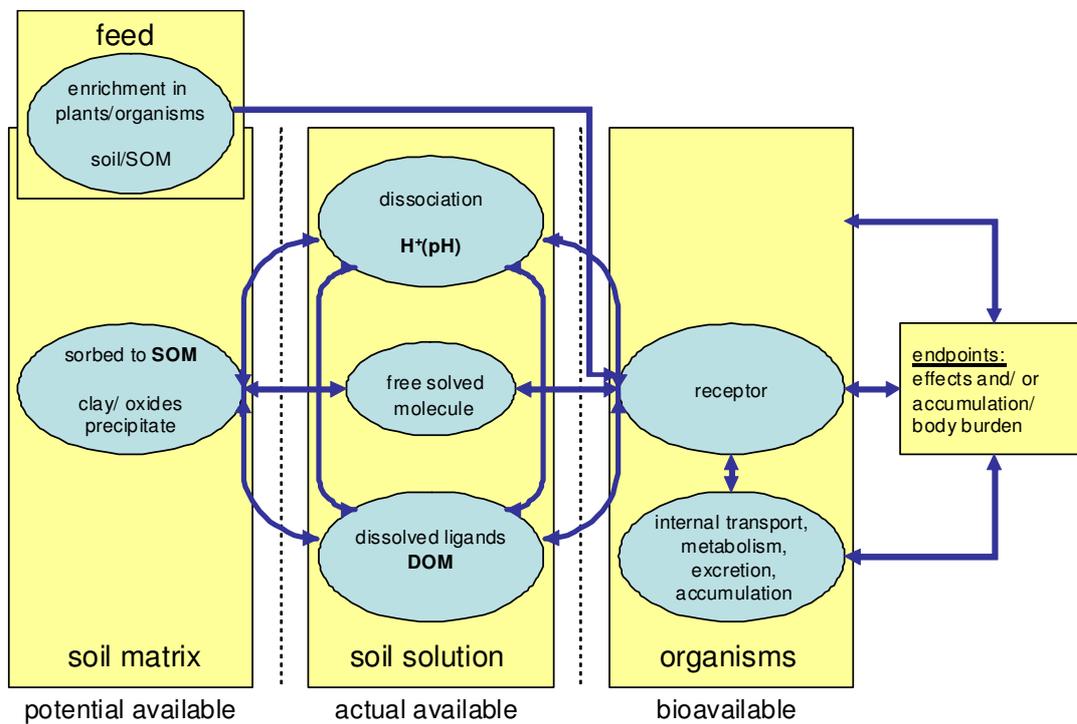


Abbildung 14: Auswirkungen von organischen Kontaminanten auf terrestrische Organismen

Die Exposition von Organismen wird durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt.

- Lebensraum:
Hierbei ist zu unterscheiden, ob der jeweilige Organismus im Bodenporenwasser, in den luftgefüllten Bodenporen oder im Bodenkörper direkt lebt. Bei den Bodenporen kann auch die Größe der Poren entscheidend sein, in denen sich der Organismus bevorzugt aufhält.
- Lebensweise / trophische Ebene:
Organismen unterscheiden sich in ihrer Ernährungsweise, die die Exposition entscheidend beeinflussen kann (z.B. phototrophe Organismen, Destruenten, Konsumenten).
- Morphologie:
Bei den Bodenorganismen kann prinzipiell zwischen Weichkörper (z.B. Regenwurm: *Lumbricus terrestris*, Enchytraeen: *Enchytraeus albidus*), Semi-Weichkörper (z.B. Collembolen: *Folsomia candida*) und Hartkörper-Organismen (z.B. Isopoden: *Porcellio scaber*) unterschieden werden.
- Physiologie:
Es ist zu berücksichtigen, ob ein Organismus durch Milieuveränderungen den verfügbaren Anteil kleinräumig (z.B. durch pH-Wert-Änderung im Darm, durch Ausscheiden von Biotensiden) modifiziert.
- Schwermetalle: Regulation
Speziell bei Schwermetallen ist zu berücksichtigen, dass die Aufnahme einiger Metalle (z.B. Cu, Zn) reguliert sein kann und damit nicht als Gleichgewichtsreaktion mit dem umgebenden Milieu zu betrachten ist.
- Anteil der Schadstofffraktion, die im Bodenporenwasser frei bzw. in komplexierter Form vorliegt:
Dies kann speziell bei Organismen mit einer Exposition über das Bodenporenwasser entscheidend sein.

Betrachtet man die Literaturübersicht, so wird deutlich, dass ein vielfältiges Methodenspektrum zur Elution/Extraktion von Böden angewendet wurde. Grundsätzlich lassen sich die Methoden jedoch wie folgt gruppieren:

- Extraktion mit Neutralsalzen (z.B. CaCl_2 -Lösung)
- Sequentielle Extraktion
- Semi-permeable Membranen (SPMD)
- Plant root simulator

- DGT (Diffuse gradients in thin films)
- SPE/SPME
- 3-Phasen-Extraktion mit HPCD und Tenax
- verschiedene organische Lösungsmittel/Lösungsmittelgemisch

Die Vielzahl der Modifikationen in den Extraktionsverfahren verknüpft mit den unterschiedlichen Organismen, führt, wie in Kapitel 8 dargestellt, zu einer sehr unübersichtlichen Datenlage mit teilweise widersprüchlichen Aussagen.

Des Themas der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen für Bodenorganismen haben sich auch relevante Arbeitskreise wie ISO/TC 190/SC 7/WG 8 Bioverfügbarkeit und EFSA-Arbeitsgruppe angenommen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeitsgruppen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

10.4.1 Metalle

- Für mobile, verfügbare Schwermetalle wie Cd, Zn, Ni und für As erfolgt die Exposition bei Weichkörper- und Semi-Weichkörperorganismen überwiegend über das Porenwasser. Die Aufnahme über Nahrung ist von untergeordneter Bedeutung. Geeignete Methoden sind somit Verfahren, die die Konzentration in Porenwasser bestimmen wie die Neutralsalzextraktion mit CaCl₂-Lösung. Oft eingesetzt werden auch DGT oder SPMD Techniken.
- Bei essentiellen Metallen muss die organismenspezifische Regulation berücksichtigt werden. Diese wird beobachtet, wenn bei nicht toxischen Konzentrationen die Anreicherung im Organismus gemessen wird. Bei der Messung toxischer Konzentration liegt die verfügbare Konzentration oberhalb des Regelungsbereiches.
- Bei Metallen, deren Exposition nicht überwiegend über das Porenwasser erfolgt, wurden keine verlässlichen Korrelationen mit Extraktionsverfahren gefunden. Hier wird – analog wie bei der Pflanzenaufnahme – vorgeschlagen, als Bezugswert den potentiell verfügbaren Gehalt zu nehmen. Dies ist die maximale Menge, die prinzipiell Organismen aus dem Boden aufnehmen können – also zunächst eine worst-case Betrachtung bis verlässlichere Daten erarbeitet wurden.

- Sogenannte „Terrestrial Biotic Ligand Models (TBLM)“ werden derzeit für einzelne Substanzen erarbeitet. Sie versuchen die wesentlichen Verteilungs- und Aufnahmeprozesse zu quantifizieren. Die Modelle müssen jedoch vor der Nutzung in Verordnungen weiter entwickelt und validiert werden und stellen somit eine Zukunftsoption dar.
- Als Fazit ergibt sich, dass derzeit Extraktionsverfahren zur Bestimmung der für Bodenorganismen bioverfügbaren Schwermetalle in Böden nur beschränkt eingesetzt werden können. Gerade bei komplexer Belastung der Böden, werden ökotoxische Tests notwendig sein, um eine valide Bewertung des Bodenzustandes hinsichtlich der Lebensraumfunktion durchführen zu können.
- Auch bei ökotoxikologischen Tests sollte in Zukunft der potentiell verfügbare Schwermetallgehalt als Bewertungsmaßstab die Gesamtgehalte ersetzen.

10.4.2 Organische Schadstoffe

- Folgt man den EFSA Vorschlag, so ist für polare organische Kontaminanten bis zu einem $\log P_{ow}$ von < 4 die Porenlösung der wesentliche Expositionspfad. Analog zu den Schwermetallen gilt folglich auch für diese Substanzgruppe, die Konzentration in Porenwasser zu bestimmen. Geeignete Methoden sind wiederum die CaCl_2 -Extraktion sowie SFE- oder SFME-Verfahren.
- Für die apolaren organischen Kontaminanten, die den weitaus größten Teil der prioritären organischen Bodenkontaminanten darstellen, gibt es derzeit keine validierten Extraktionsverfahren, um verlässlich den verfügbaren Schadstoffanteil, abzubilden. Analog zu den Schwermetallen wäre hier die 3-Phasen-Extraktion mit HPCD oder Tenax vorzuschlagen. Erste Veröffentlichungen scheinen dieses Vorgehen zu bestätigen. Bis jedoch auch hierzu ausreichende valide Datensätze vorliegen, bleibt als Bezugspunkt nur der Gesamtgehalt.
- Die Zusammenstellung und Auswertung verdeutlicht, dass auf absehbare Zeit für eine integrierte Wirkungsbewertung eine ökotoxikologische Testung von belasteten Böden zur Abklärung einer möglichen Beeinträchtigung der Lebensraumfunktion notwendig sein wird.

- Eine typische terrestrische Testbatterie enthält z.B. folgende ökotoxikologische Tests:
 - Mikrobielle Atmung: DIN ISO 17555
 - Mikrobielle Nitrifikation: DIN ISO 15685
 - Regenwurm (Reproduktion): DIN ISO 121268-2
 - Collembolen (Reproduktion): DIN ISO 11267
 - Pflanzentest (Keimung, Wachstum): DIN ISO 11269-2

10.5 Direktpfad Boden-Mensch

Die grundsätzliche Herangehensweise für die Berücksichtigung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit nach Überschreitung der Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch nach oraler Aufnahme strukturiert sich folgendermaßen:

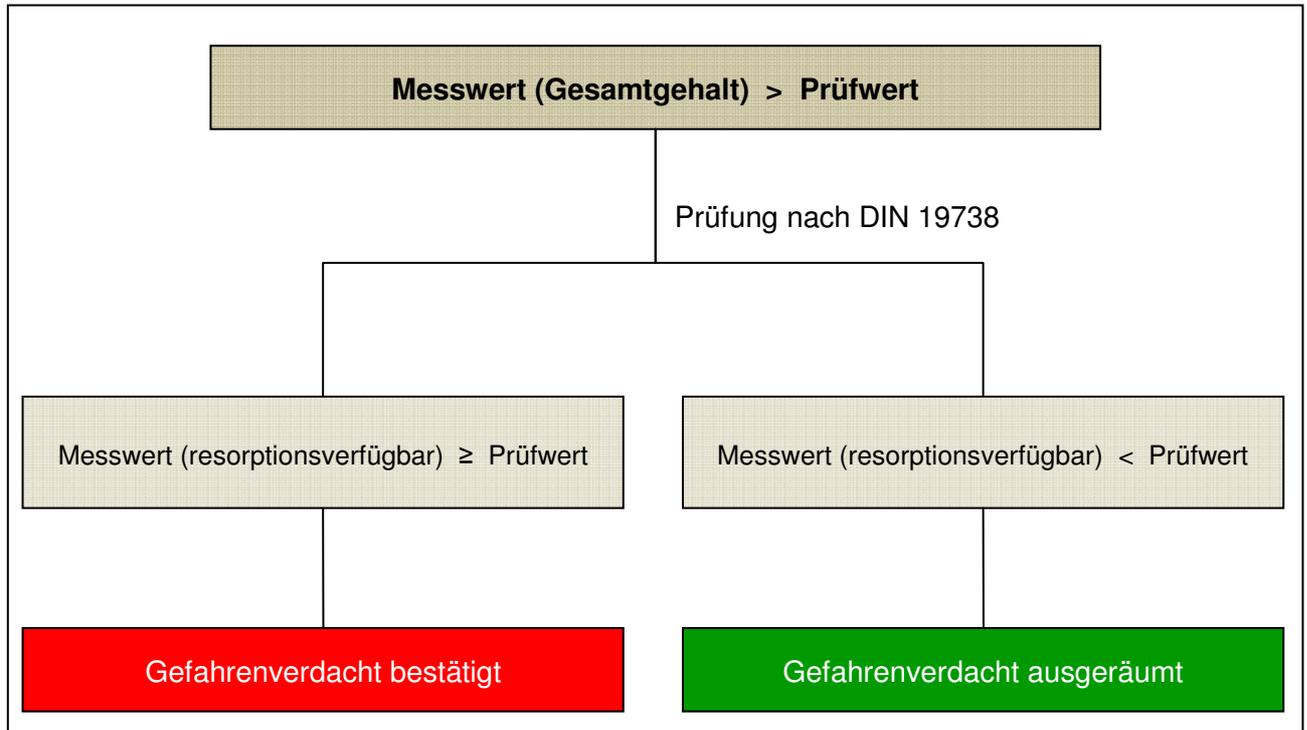


Abbildung 15: Berücksichtigung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit für den Wirkungspfad Boden-Mensch

Der **Abbildung 15** ist zu entnehmen, dass die Anwendung einer einzigen zusätzlichen Untersuchungsmethode den Gefahrenverdacht für den Wirkungspfad Boden-Mensch ausräumen oder bestätigen kann. Somit steht in der Begutachtung ein zeit- und kosteneffektives Werkzeug zur Verfügung, dass auf Grundlage der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe zur Entscheidungsfindung einer notwendigen Gefahrenabwehr im Sinne des § 2 Abs. 7 oder 8 des BBodSchG maßgeblich beiträgt. Dies gilt, wie in **Tabelle 18** veranschaulicht, nach oraler Bodenaufnahme für die Expositionspfade: Kinderspielflächen, Wohngebiete sowie Park- und Freizeitanlagen.

Tabelle 18: In Abhängigkeit von der Nutzung zu betrachtende Expositionspfade (Quelle: Bundesanzeiger 161a, 1999)

Exposition durch	orale Bodenaufnahme	inhalative Bodenaufnahme	dermale Bodenaufnahme
Kinderspielflächen	X	X	X
Wohngebiete	X	X	X
Park- und Freizeitanlagen	X	X	X
Industrie- und Gewerbeflächen		X	

Die zur Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte des Anhang 2 herangezogenen Methoden und Maßstäbe sind im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999, schadstoffbezogen in UBA (1999) und zu Teilen sehr ausführlich in Eikmann et al. (2010) veröffentlicht. Für die Ableitung von Prüf- oder Maßnahmenwerten für weitere Schadstoffe regelt § 4 Absatz 5 der BBodSchV, dass diese Methoden und Maßstäbe zu beachten sind.

Für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Wirkungspfad Boden-Mensch sind neben den Stoffeigenschaften, Aufnahmepfaden, Expositionsdauer usw. die Verfügbarkeiten bzw. die angenommenen Resorptionsquoten der Substanzen relevant. In der **Tabelle 19** sind die angenommenen Resorptionen nach UBA (1999) die bei der Ableitung der Prüfwerte berücksichtigt wurden, zusammengefasst. Mit diesen Annahmen zur Resorptionsverfügbarkeit wurden die Prüfwerte abgeleitet. Die Verwendung der Resorption stellt nur eine Abschätzung der Größenordnung der inneren Belastung dar. Diese sind mit Unsicherheiten behaftet, weshalb die Bezeichnung als „angenommene“ Resorption erfolgt.

Für eine angemessene Berücksichtigung der pfadspezifischen Anteile werden die humantoxikologischen Bewertungsmaßstäbe als resorbierte Dosen (TRD-Werte) ausgewiesen. Für kanzerogene Wirkungen werden keine TRD-Werte abgeleitet. Bei der Ableitung der inneren Gesamtbelastung wird die jeweilige pfadspezifisch zugeführte Schadstoffmenge mit der Resorptionsquote multipliziert, um die anteilige innere Belastung zu erhalten. Die Resorptionsquoten werden stoffspezifisch aus tierexperimentellen Studien erhoben und auf den Menschen rückgerechnet. Mit dieser Resorptionsquote wird aus tierexperimentellen Studien und Beobachtungen am Menschen (z.B. am Arbeitsplatz) die resorbierte Körperdosis (innere Belastung) ermittelt. Für viele Stoffe existieren keine Untersuchungen zur Resorptionsquote

beim Menschen oder Tier, sodass in diesen Fällen eine Resorptionsquote von 100 % angenommen wird und für eine gute Bioverfügbarkeit des entsprechenden Stoffes spricht.

Die zur Berechnung der inneren Belastung verwendeten Resorptionsquoten werden tabellarisch in der **Tabelle 19** sowie die aktualisierten TRD-Werte im **Anhang 3** (Sammlung aus internationalen Datenbanken) aufgeführt.

Nach Überschreitung der Prüfwerte muss die Anwendung der resorptionsverfügbaren Gehalte in der Einzelfallprüfung gemäß dem oben beschriebenen Kontext kritisch hinterfragt werden. Aufgrund der bisherigen Berücksichtigung von angenommenen Resorptionsquoten in der Prüfwertableitung wird die Bewertung der experimentell bestimmten Resorptionsverfügbarkeit mit den in dieser Arbeit vorgeschlagenen Methoden dann schwierig, wenn die Annahme zur Resorptionsverfügbarkeit nicht 100 % beträgt. Beträgt die Annahme zur Resorptionsverfügbarkeit für die Prüfwertableitung hingegen 100 %, ist der in der Einzelfallprüfung experimentell ermittelte Wert zur Resorptionsverfügbarkeit für die weitere Bewertung maßgebend und der angenommene Wert gemäß UBA (1999) zu verwerfen. Weicht der experimentell ermittelte Wert von der Annahme geringfügig ab (z.B. Annahme ist 100 % und ermittelter Wert beträgt 80 %), so ist der experimentell bestimmte Wert für die Einzelfallbewertung maßgebend und die Annahme zu verwerfen. Solange die Annahmen nicht experimentell widerlegt sind, gelten diese fort.

Die o.g. Einschränkung entsteht bei folgendem Szenario. Wird in der Einzelfallprüfung nach Überschreitung des Prüfwertes mit den geeigneten Methoden eine Resorptionsverfügbarkeit experimentell ermittelt, die höher ist als die Annahme zur Prüfwertableitung, erscheint der Prüfwert als nicht plausibel. Dementsprechend wären Einzelfallbewertungen schon bei Gesamtgehalten erforderlich. Dies ist im Sinne der BBodSchV aber nicht umsetzbar, weil erst nach Überschreitung der Prüfwerte die Notwendigkeit weiterführender Untersuchungen besteht.

Daher gilt es, den Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit im Rahmen der Bewertung von Verdachtsflächen und altlastverdächtigen Flächen mit den hier beschriebenen Methoden zur experimentellen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit mit der Ableitung der Prüfwerte zu vereinbaren und zu harmonisieren. Dafür werden folgende Möglichkeiten vorgeschlagen:

1.

Überprüfung der bestehenden Prüfwerte im Pfad Boden-Mensch für diejenigen Substanzen, bei deren Prüfwertableitung andere Resorptionsquoten als 100 % angenommen wurden (für den oralen Aufnahmepfad entsprechend für die Stoffe Cd, Hg, Ni, und Pb).

2.

Vorübergehende Beibehaltung der aktuell gültigen Prüfwerte für die Stoffe Cd, Hg, Ni, und Pb bei verpflichtender experimenteller Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit im Pfad Boden-Mensch (d.h. in der Einzelfallprüfung bei Überschreitung der Prüfwerte). Wir empfehlen, diese verpflichtende experimentelle Bestimmung der Bioverfügbarkeit im Pfad Boden-Mensch auch bei einer für jeden einzelnen Stoff noch zu definierenden Unterschreitung der Prüfwerte vorzunehmen.

Die **Tabelle 19** gibt die bei der Ableitung der Prüfwerte angenommenen Resorptionsverfügbarkeiten zur Bewertung von Altlasten an und zeigt mit in den grau hinterlegten Zellen die Werte, die gemäß der beiden Vorschläge für den oralen Bodenaufnahme vom Gutachter kritisch hinterfragt werden müssen.

Für die Aufnahme zusätzlicher prioritärer Schadstoffe in die geplante novellierte BBodSchV und damit äquivalent für die Ableitung von Prüfwerten wird empfohlen, für alle Schadstoffe von einer Resorptionsverfügbarkeit von 100 % auszugehen. Die Notwendigkeit der im Einzelfall experimentellen Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit sollte in einer novellierten BBodSchV zu enthalten sein.

Tabelle 19: Angenommene Resorptionsverfügbarkeiten für die Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten (Quelle: UBA, 1999)

Schadstoff	Matrix	angenommene Resorptionsverfügbarkeit [%]			Referenz **
		Mensch (oral)	Mensch (inhalativ)*	Mensch (dermal)	
Anorganika					
As	Boden	100	30	0	ATSDR, 1993 WHO, 1987 UBA, 1999 (Annahme)
Cd	Boden	5		0	ATSDR, 1993 UBA, 1999 (Annahme)
Hg, anorg.	Boden	7	80	0	EPA, 1988 WHO, 1991 UBA, 1999 (Annahme)
Hg, org.	Boden	100			WHO, 1990
Ni	Boden	6		0	EPA, 1986 UBA, 1999 (Annahme)

Schadstoff	Matrix	angenommene Resorptionsverfügbarkeit [%]			Referenz **
		Mensch (oral)	Mensch (inhalativ)*	Mensch (dermal)	
Pb	Boden	50 (Kinder)	40	0	Alexander et al. 1973; Henschler, 1989; Wilhelm und Ewers, 1993 UBA, 1999 (Annahme)
Tl	Boden	100		0	WHO, 1996 UBA, 1999 (Annahme)
V	Boden	3		0	Conklin et al, 1982 UBA, 1999 (Annahme)
Organika					
Aldrin	Boden	100	50	0	UBA, 1999 (Annahmen)
BaP	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Benzin	Boden	100	100	n. a.	UBA, 1999 (Annahme)
Chlorbenzol	Boden	100	50		UBA, 1999 (Annahmen)
Chloroform	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Cyanide	Boden	100	70		UBA, 1999 (Annahme) ATSDR, 1995
DDT	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Dichlorbenzole	Boden	100	60		Azouz et al, 1955; Hawkins et al., 1980 EPA, 1988
Dichlormethan	Boden	100	60	0	UBA, 1999 (Annahme) Di Vincenzo und Kaplan, 1981 UBA, 1999 (Annahme)
Dichlorpropan-1,2	Boden	100	50		Timchalk et al., 1991 WHO, 1993 (Annahme)
Dinitrobenzol-1,3	Boden	100	50	10	UBA, 1999 (Annahmen)
DNT-2,4 ; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden	80	80	10	UBA, 1999 (Annahmen)
HCH-beta; -gamma	Boden	100	100		UBA, 1999 (Annahmen)
Hexachlorbenzol	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Nitrobenzol	Boden	100	100		UBA, 1999 (Annahmen)
PCB	Boden	100		0	ATSDR, 1993; EPA, 1988 UBA, 1999 (Annahme)
PCP	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Phenole	Boden	100	100		WHO, 1993; Hansen, 1993 Henschler und Lehnert, 1990; Hansen, 1993
Tetryl	Boden	100	50	10	UBA, 1999 (Annahmen)
Tetrachlorethen	Boden	100	50		UBA, 1999 (Annahmen)

Schadstoff	Matrix	angenommene Resorptionsverfügbarkeit [%]			Referenz **
		Mensch (oral)	Mensch (inhalativ)*	Mensch (dermal)	
Toluol	Boden	100	50		EPA, 1983 Henschler, 1985; EPA, 1983; Lof et al., 1993; IARC, 1999
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden	100	100		UBA, 1999 (Annahmen)
Trichlorethan-1,1,1	Boden	100	30		UBA, 1999 (Annahme) Monster et al., 1979; Nolan et al., 1984
Trichlorethen	Boden	100	50		ATSDR, 1997 ATSDR, 1997
Trimethylbenzol-1,3,5; -Isomere	Boden		60		UBA, 1999 (Annahme)
Trinitrobenzol-1,3,5	Boden	100	50	10	UBA, 1999 (Annahmen)
Trinitrotoluol-2,4,6	Boden	100	75	10	UBA, 1999 (Annahmen)
Xylole	Boden	100	65		ATSDR, 1995 ATSDR, 1995

* Bei fehlenden Daten wurde als Standardwert eine Resorption von 50 % der inhalierten Staubmenge angesetzt

** Die Referenzen sind ebenfalls Eikmann et al. (2010) entnommen

Als Beispiel für eine von 100 % Resorptionsverfügbarkeit abweichenden Annahme bei der Ableitung des Prüfwertes gemäß Anhang 2 der BBodSchV wird der Schadstoff Pb gewählt.

Durch die Literaturrecherche ist auffällig geworden, dass es derzeit zu Missverständnissen bei der Anwendung von im Einzelfall ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten im Rahmen der Gefährdungsabschätzung und Bewertung von Verdachtsflächen und altlastverdächtigen Flächen. Bei Barkowski et al. (2003) sowie Türk et al. (2001) wurde mit der Ableitung von „regionalen“ Maßnahmenwerte nicht beachtet, dass bei der Ableitung der Prüfwerte gemäß Anhang 2 der BBodSchV (mit Stand von 1999) die Resorptionsverfügbarkeit bereits bei einigen Schadstoffen berücksichtigt wird. Dies betrifft für den oralen Aufnahmepfad die anorganischen Schadstoffe Pb, Cd, anorganisches Hg und Ni. Hierzu werden in UBA (1999) die Quellen dieser Werte nicht durchgehend beschrieben. Es wird vermutet, dass es sich in den wenigsten Fällen tatsächlich um in vivo experimentell abgeleitete Werte handelt sondern lediglich um Annahmen der Bearbeiter und Drittautoren auf dem Stand des damaligen Wissens.

Bei der Ableitung des Prüfwertes für Pb gemäß Anhang 2 der BBodSchV wurde bereits eine orale Resorptionsverfügbarkeit von 50 % für Kinder angenommen. Es ergeben sich folgende Fallkonstellationen:

- Wenn in der experimentellen Einzelfallprüfung als Ergebnis die orale Resorptionsverfügbarkeit zu 50 % belegt wird, dann ist dies eine Bestätigung des bei der Ableitung der Prüfwerte gemäß Anhang 2 der BBodSchV angenommenen Wertes.
- Wenn in der experimentellen Einzelprüfung als Ergebnis eine orale Resorptionsverfügbarkeit von deutlich mehr als 50 % belegt wird, dann ist der bei der Ableitung des Prüfwertes gemäß Anhang 2 der BBodSchV angenommene Resorptionsverfügbarkeitsquote nicht zutreffend. Es wäre dann die experimentell ermittelte (in diesem Fall höhere) orale Resorptionsverfügbarkeit zugrunde zu legen.
- Wenn in der experimentellen Einzelprüfung eine orale Resorptionsverfügbarkeit unter 50 % belegt wird, dann ist die bei der Ableitung des Prüfwertes gemäß Anhang 2 der BBodSchV angenommene Resorptionsverfügbarkeitsquote nicht zutreffend. Es ist die experimentell ermittelte (geringere) orale Resorptionsverfügbarkeit zugrunde zu legen.
- Wenn in der experimentellen Einzelprüfung Befunde erhalten werden, die geringfügig von den Annahme einer Resorptionsverfügbarkeit von 50 % gemäß Anhang 2 der BBodSchV abweichen, dann sind diese Unterschiede durch den Gutachter unter Berücksichtigung möglicher Einflussfaktoren (z.B. Messunsicherheit u.a) zu bewerten.

Sinngemäß gilt diese Vorgehensweise auch bei anorganischen und organischen Schadstoffen, für die eine von 100 % abweichende Resorptionsverfügbarkeit bei der Herleitung des Prüfwertes gemäß Anhang 2 der BBodSchV angenommen wurde (siehe **Tabelle 19**).

Als Beispiel für die Annahmen einer Resorptionsverfügbarkeit von 100 % bei der Ableitung der Prüfwerte gemäß Anhang 2 der BBodSchV wird BaP als Leitsubstanz der Schadstoffgruppe PAK gewählt. Es ergeben sich folgende Fallkonstellationen:

- Wenn in der experimentellen Einzelfallprüfung als Ergebnis die orale Resorptionsverfügbarkeit zu 100 % belegt wird, dann ist dies eine Bestätigung des bei der Ableitung der Prüfwerte gemäß Anhang 2 der BBodSchV angenommenen Wertes.
- Wenn in der experimentellen Einzelprüfung als Ergebnis eine orale Resorptionsverfügbarkeit von weniger als 100 % wird, dann ist die bei der Ableitung des Prüfwertes gemäß Anhang 2 der BBodSchV angenommene Resorptionsverfügbarkeitsquote nicht zutreffend. Es ist die experimentell ermittelte (in

diesem Fall geringer als die angenommen RV) orale Resorptionsverfügbarkeit zugrunde zu legen.

- Wenn in der experimentellen Einzelprüfung Befunde erhalten werden, die geringfügig von der Annahme einer 100 %igen Resorptionsverfügbarkeit gemäß Anhang 2 der BBodSchV abweichen, dann sind diese Unterschiede durch den Gutachter unter Berücksichtigung möglicher Einflussfaktoren (z.B. Messunsicherheit u.a.) zu bewerten.

Sinngemäß gilt diese Vorgehensweise auch bei anorganischen und organischen Schadstoffen, für die eine Resorptionsverfügbarkeit von 100 % bei der Herleitung des Prüfwertes gemäß Anhang 2 der BBodSchV angenommen wurde (siehe **Tabelle 19**).

Ausführliche Vorschläge zur Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit mittels einer geeigneten Methode werden nach Veröffentlichung bzw. Bereitstellung der Untersuchungsergebnisse aus dem BMBF-Verbundvorhaben BioRefine durch die AG Rotard erwartet. BioRefine war ein Forschungsvorhaben von fünf Verbundpartnern zur Untersuchung der Bioverfügbarkeit von organischen Bodenkontaminanten. Es wurde neben der oralen auch die dermale Resorptionsverfügbarkeit beim Menschen in-vitro untersucht. Der allgemeine Konsens nach UBA (1999), dass die dermale Aufnahme von bodengebundenen Schadstoffen in der Regel vernachlässigt werden kann, wird nicht aufgenommen. In einigen Studien konnte nachgewiesen werden, dass die perkutane Penetration bislang unterschätzt wurde.

Für die Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit existieren bislang keine geeigneten in-vitro-Verfahren. Deshalb erfolgt die Bilanzierung zur Aufnahme von Schadstoffen grundlegend über die natürlichen Gegebenheiten und Barrieren des Respirationstraktes und somit über die Teilchengröße der Schadstoffe bzw. die Partikelgröße an denen die Schadstoffe gebunden sind.

Grundsätzlich beruht die Bilanzierung auf der Korngrößenfraktionierung mit anschließender Bestimmung der bedenklichen Stoffe an der alveolargängigen Fraktion.

Bei den Untersuchungen zur Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit sowie der dermalen Penetrationsverfügbarkeit von bodengebundenen Schadstoffen für den Direktpfad

Boden-Mensch sollte darauf geachtet werden, dass die Durchführung mit feldfrischen Proben zu erfolgen hat. Untersuchungen durch Thiele & Brümer (1997) haben den Einfluss der Bodenfeuchte auf die Verfügbarkeit von PAK aufgezeigt. Durch Hydrophilierung der organischen Bodensubstanz können PAK freigesetzt werden. Von besonderer Relevanz, feldfrische Proben einzusetzen, wird dies bei Bodenverunreinigungen mit leichtflüchtigen organischen Substanzen. Dieser Empfehlung kann aber nur bedingt nachgekommen werden, da bei unzureichend luftgetrockneten Proben selten ein siebfähiger Zustand vorherrscht.

Einzig die Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit bildet hier eine Ausnahme, da nur feldfrische Proben mit geringem Wassergehalt für die experimentelle Durchführung geeignet sind. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass Schadstoffe in den obersten cm der Böden mit durchschnittlich hohem Feuchtegehalt nicht zur inhalativen Exposition beitragen, weil diese nicht durch Aufwirbelung oder sonstige mechanische Beeinflussung in die luftgetragene Fraktion gelangen können.

Ein wesentliches Problem zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit mittels der Bilanzierung ist die Bestimmung des Gesamtgehaltes in der tatsächlich verfügbaren Fraktion (siehe **Abbildung 8**). In der Literaturrecherche konnte kein geeignetes Fraktionierungsverfahren ermittelt werden. Die Fraktion < 10 µm kann mittels Trockensiebung von der Bodenfraktion < 2 mm abgetrennt werden, um anschließend den Gesamtgehalt chemisch zu analysieren. Die üblicherweise angewandte Pipettanalyse zur Fraktionierung der Schluff- und Tonanteile ist nicht geeignet, weil es sich um ein Verfahren mittels Nasssiebung handelt und dies die Mobilität der Schadstoffe bereits stark beeinflusst. Alternativ kann das Verfahren der Luftstrahlsiebung angewendet werden, das eine Fraktionierung bis in den Messbereich 10 µm ermöglicht.

Hinweise zur Anwendung der DIN 19738 – Resorptionsverfügbarkeit

Es besteht Harmonisierungsbedarf zwischen der DIN 19738:2004 und der DIN ISO/TS 17924:2008. Das Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit gemäß DIN 19738 ist geeignet für anorganische sowie organische Bodenkontaminationen. Dagegen nennt die DIN ISO/TS 17924 ausschließlich geeignete Verfahren für Metalle in Böden und neben verschiedenen internationalen Verfahren wird auch die Methode gemäß DIN 19738 aufgeführt. Dies ist damit begründet, dass die genannten Verfahren für die jeweiligen prioritären Schadstoffe validiert sein müssen. Die Validierung des entsprechenden Prüfverfahrens für bestimmte Schadstoffe ist erst gegeben, wenn eine enge Korrelation der in-vitro ermittelten Daten mit in-vivo-Daten zur Bioverfügbarkeit nachgewiesen wurde. Im Fall des Prüfverfahrens

nach DIN 19738 ist dies bisher nur für die anorganischen Schadstoffe Blei, Cadmium, Nickel und Arsen nachgewiesen worden.

Bei der Anwendung des Prüfverfahrens nach DIN 19738 hat ein Gutachter für die Interpretation der Laborergebnisse auf folgende Sachverhalte zu achten:

- Aus dem Prüfbericht hat die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit aus einer Doppelbestimmung des mobilisierbaren bzw. extrahierbaren Schadstoffanteils hervorzugehen (Berechnung des Mittelwertes); die genauen Ergebnisse der Doppelbestimmung sollen im Prüfbericht ersichtlich sein.
- Neben den Angaben zum Gesamtgehalt, der extrahierbaren Konzentration und der ermittelten Resorptionsverfügbarkeit sind die Abweichungen zwischen dem Gesamtgehalt und dem resorptionsverfügbaren Gehalt zu ermitteln und zu dokumentieren; die s.g. Wiederfindungsrate (angegeben in %) bei Sedimentuntersuchungen dient der Qualitätssicherung, in der geprüft wird, ob die Summe aus den gemittelten resorptionsverfügbaren Gehalten und dem Gehalt im Rückstand rechnerisch den Gesamtgehalt ergeben.
- Es ist darauf zu achten, dass bei der Simulation der Magen-Darmpassage unter Zugabe von Vollmilchpulver, dieses als frische Substanz verwendet wird, weil erfahrungsgemäß nicht frisch angesetztes Vollmilchpulver zu verfälschten Ergebnissen führt.
- Der Einsatz von Vollmilchpulver ist gerechtfertigt, weil die Resorptionsverfügbarkeiten unter Zugabe von Vollmilchpulver stets höher sind als ohne Zugabe; in Untersuchungen durch Hack et al. (2002) waren die ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten mit Zugabe von Vollmilchpulver stets höher als die Bioverfügbarkeiten aus der Bilanzierung aus Aufnahme und Ausscheidung beim Versuch mit Minischweinen, womit die Validität der Studie für die Stoffe As, Cd, Ni und Pb nachgewiesen werden konnte.
- Neben der Probenahme und Probenaufbereitung (gemäß DIN 19747:2009) ist die Anzahl der Proben für die jeweilige Fläche, die auf Resorptionsverfügbarkeit untersucht werden, entscheidend; es wird empfohlen den Versuch mit feldfrischen Proben durchzuführen (Lufttrocknung gemäß DIN 19747 nur bis zu einer siebfähigen Konsistenz des Bodenmaterials); nicht zielführend ist die Untersuchung aller Proben aus beispielsweise der Detailerkundung, sondern eine repräsentative Probenanzahl für die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit der vorliegenden Bodenverunreinigung einer Fläche unabhängig von der Flächengröße.

Nach Anwendung des Verfahrens gemäß DIN 19738 ist bei der Bewertung des resorptionsverfügbaren Gehaltes die Prüfwertableitung nach BBodSchV für den jeweiligen zu bewertenden Schadstoff oder Schadstoffgruppe zu beachten. Wie beschrieben, werden bei der Ableitung der humantoxikologischen Bewertungsmaßstäbe die tolerierbaren resorbierten Dosen (TRD-Werte) berücksichtigt. Eine Zusammenfassung der angenommenen Resorptionsquoten in der Prüfwertableitung für alle prioritären Schadstoffe gibt die **Tabelle 19**. Mit den experimentell ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten sollte eine Plausibilitätsprüfung der in der BBodSchV für den Pfad Boden-Mensch abgeleiteten Prüfwerte vorgenommen werden.

XI. Empfehlungen zur Einbeziehung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit in die Bodenschutzgesetzgebung

Bei der Einbeziehung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von Bodenkontaminanten in die Beurteilung des Gefährdungspotentials geht es

- um die Abklärung, wie weit die Exposition von Schutzziele exakter gefasst werden kann. Eine exaktere Expositionsbestimmung der aktuellen Situation auch unter Berücksichtigung von möglichen Milieuänderungen in den betrachteten Flächen innerhalb eines bewertungsrelevanten Zeitraumes kann zu einer deutlichen Entlastung führen und somit Sanierungskosten sparen bzw. gezielte Nutzungen ermöglichen, ohne das Schutzniveau zu senken. Bereits praktizierte Beispiele sind z.B. im Grundwasserschutz die Ermittlung der Quellstärke mit anschließender Modellierung des Schadstofftransportes oder im Pfad Boden-Mensch die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit. Ein weiteres Beispiel wird in Kapitel 10.2 vorgestellt.
- um die Entwicklung und Validierung chemischer Verfahren zur Ermittlung der für Nutzpflanzen und Bodenorganismen verfügbaren/bioverfügbaren Schadstoffanteile. Ziel dieser Arbeiten ist es, valide Korrelationen zwischen den Stoffkonzentrationen eines Eluates und den gemessenen Endpunkten der biologischen Testsysteme, wie Anreicherung von Kontaminanten in Nutzpflanzen oder toxische Wirkungen bei Bodenorganismen zu erstellen. Variiert werden dabei insbesondere die Eluenten. Werden zufriedenstellende Korrelationen erhalten, kann in der Bodenbewertung ein aufwändiger biologischer Test durch ein einfaches chemisches Verfahren ersetzt werden. Ein bereits praktiziertes Beispiel ist die Pflanzenaufnahme von Metallen.

Die in dem vorliegenden Bericht vorgenommene Auswertung der internationalen Literatur belegt, dass die Annahme einer Bioverfügbarkeit von 100 % für sehr viele Schadstoffe verglichen mit den Befunden von Einzelfallprüfungen realitätsfern ist. Vielmehr ist ein 100%ige Bioverfügbarkeit wohl der seltenere Fall.

In Einzelfällen variiert die experimentell ermittelte Bioverfügbarkeit ein und desselben Schadstoffs sehr breit, nicht selten von einigen % bis fast 100 %. Ein Grund dafür sind auch die unterschiedlichen Untersuchungstechniken.

Es ist derzeit nicht möglich, den Zahlenwert einer bestimmten Bioverfügbarkeit einem Schadstoff zuzuordnen.

Deshalb leitet sich als wesentlicher Aspekt aus dem vorliegenden Abschlussbericht ab, dass die Bioverfügbarkeit in jedem Einzelfall analytisch bestimmt werden muss.

Eine Formulierung in der BBodSchV „es ist auf Bioverfügbarkeit zu prüfen“ ist nicht ausreichend. Nur analytische Befunde können Ergebnisse theoretischer Prüfungen überzeugend ergänzen.

Es wird daher empfohlen, die analytische Ermittlung der Bioverfügbarkeit im Rahmen der Detailerkundung vorzuschreiben.

11.1 Gegenwärtiger Stand der Berücksichtigung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit von Bodenkontaminanten

Der weitaus größte Teil aller Werteregulungen in der BBodSchV bezieht sich auf Gesamtgehalte an Kontaminanten. Dies gilt grundsätzlich für Vorsorgewerte aber auch für die meisten Prüf- und Maßnahmewerte. Ausnahmen sind generell die Werte zum Schutz des Grundwassers, die sich auf die Stoffkonzentration in Eluaten bzw. Sickerwasser beziehen.

Bei den Prüf- und Maßnahmenwerten hinsichtlich des Transfers Boden-Nutzpflanze wird für die mobilisierbaren Elemente eine Extraktion mit 1 M NH_4NO_3 -Lösung (DIN 19730) durchgeführt. Für das wenig mobile Quecksilber erfolgt hingegen die Werteableitung nur aufgrund von Gesamtgehalten. Bei der Werteableitung für Grünlandflächen muss zusätzlich die Bodenverschmutzung mit berücksichtigt werden. Daher erfolgt für Grünland die Wertefestlegung bezogen auf Gesamtgehalte.

Neben den aufgeführten Beispielen erscheinen die Begriffe mobile bzw. mobilisierbare Anteile an Schadstoffgehalten, Bioverfügbarkeit und Resorptionsverfügbarkeit in der BBodSchV:

- § 2 Begriffsbestimmungen, Nr. 6, Schadstoffe:
Stoffe und Zubereitungen, die auf Grund ihrer Gesundheitsschädlichkeit, ihrer Langlebigkeit oder **Bioverfügbarkeit** im Boden oder aufgrund anderer Eigenschaften und Ihrer Konzentration geeignet sind, den Boden in seinen Funktionen zu schädigen oder sonstige Gefahren hervorzurufen;
- Anhang 1, Nr. 1.2, Detailuntersuchung:
Bei der Detailuntersuchung soll neben den unter § 3 Abs. 5 und 6 dieser Verordnung genannten Sachverhalten auch für die verschiedenen Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die

bedeutsamen **mobilen oder mobilisierbaren Anteile der Schadstoffgehalte**, geklärt werden.

11.2 Aussagekraft der verschiedenen Bestimmungsverfahren

11.2.1 Bestimmung von Gesamtgehalten

Schwermetalle

Beim Königswasseraufschluss kommt es zu einer weitgehenden Auflösung des Ausgangsgesteins. Es werden somit die aktuell und potentiell verfügbaren Konzentrationen bestimmt. Deren Gehalt kann jedoch durch den aus dem aufgelösten Ausgangsgestein stammenden Anteil, bei weitem überschritten werden. Dieser Anteil ist jedoch für alle im BBodSchG betrachteten Transferpfade nicht relevant, da eine Freisetzung der im Ausgangsgestein gebundenen Schwermetallanteile erst in geologischen Zeiträumen erfolgen wird.

Organische Kontaminanten

Organische Kontaminanten werden durch erschöpfende Extraktion mit organischen Lösungsmitteln aus der Bodenmatrix extrahiert. Die erschöpfende Extraktion ist ein unbestimmter Begriff und wird durch die jeweilige Extraktionsmethode festgelegt. Ziel ist es, den aktuell und potentiell verfügbaren Schadstoffanteil sowie - so weit wie möglich - auch die in/an der Bodenmatrix fest gebundenen Schadstoffe zu extrahieren. Da organische Schadstoffe durch drastische Extraktionsbedingungen, die zumindest teilweise zur Zerstörung der Bodenmatrix führen, selbst zerstört werden können, verbleibt somit ein nicht analytisch erfassbarer Anteil an nicht extrahierbaren Substanzanteilen im Boden zurück.

11.2.2 Bestimmung potentiell verfügbarer Schadstoffanteile

Potentiell verfügbare **Schadstoffanteile stehen prinzipiell mit dem Porenwasser im Austausch.**

Metalle

Extraktion mit verdünnter Säure (z.B. 0,43 M HNO₃) oder Säure mit Komplexbildner (analog sequentieller Extraktion)

Ziel: alle potentiell verfügbaren Schadstoffanteile von der Bodenmatrix ablösen und im Eluat erfassen.

⇒ Maximale Konzentration, die für Grundwasserkontamination, Aufnahme durch Pflanzen und Bodenorganismen zur Verfügung steht.

Organische Kontaminanten

Extraktion des Bodens mit Wasser und gleichzeitige Extraktion der Bodenlösung durch eine „dritte Phase“. Derzeit werden in ISO/TC 190/SC 7/WG 8 die Methoden zur Extraktion mit Tenax und HPCD standardisiert.

Ziel: alle potentiell verfügbaren Schadstoffanteile von der Bodenmatrix abzulösen.

⇒ Maximale Konzentration die für Grundwasserkontamination sowie Aufnahme durch Pflanzen und Bodenorganismen zur Verfügung steht.

11.2.3 Bestimmung aktuell verfügbarer Schadstoffanteile

Unter aktuell verfügbar versteht man den Schadstoffanteil, der im Porenwasser vorliegt.

Metalle und organische Kontaminanten

Extraktion mit Wasser oder Neutralsalzlösungen.

Für alle Stoffe (Metalle und Organika), die im Boden mobil sind und bei denen somit der Expositionspfad über das Porenwasser dominiert, kann eine Bewertung über diese Pfade erfolgen.

11.2.4 Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit

Durch Simulation der Verhältnisse im Magen und Darm wird der Schadstoffanteil ermittelt, der während der Magen- und Darmpassage von der Bodenmatrix abgelöst wird und somit für eine Aufnahme durch den Verdauungstrakt zur Verfügung steht.

Für fast alle Bodenkontaminanten mit Ausnahme von Cd, Hg (anorg.) Ni und Pb wurde bei der Ableitung der Prüfwerte angenommen, dass im Gastrointestinaltrakt die Schadstoffe zu 100 % verfügbar für eine Aufnahme durch den Magen und Darm vorliegen.

Methode: DIN 19738: Bodenbeschaffenheit – Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial.

Anmerkung: Die Bezeichnung Resorptionsverfügbarkeit kann missverstanden werden. Wie ausgeführt, erfasst das Untersuchungsverfahren die Schadstoffmenge, die für eine Resorption verfügbar ist. Das Untersuchungsverfahren sagt nichts über die Resorption, d.h. die tatsächliche Aufnahme des Kontaminanten über den Darm in den Blutkreislauf aus.

11.3 Einbeziehung der Verfügbarkeit von Schadstoffen bei der Überschreitung von Vorsorgewerten

Der vorsorgende Bodenschutz besteht nach dem BBodSchG in der nachhaltigen Sicherung der Bodenfunktion unter dem Vorsorgeprinzip. Es wurden Vorsorgewerte gemäß des § 7 und § 8 Abs. 2 des BBodSchG in der BBodSchV festgelegt, nach deren Überschreitung ggf. Maßnahmen zu treffen sind, die Bodenfunktion nicht nachteilig zu beeinträchtigen. Die Ableitung der Vorsorgewerte basiert auf ökotoxikologischen Wirkungsschwellen. Die ermittelten Wirkungsschwellen werden mit den Hintergrundwerten für Böden abgeglichen. Vorsorgewerte berücksichtigen die unterschiedlichen Eigenschaften und Empfindlichkeiten der Böden sowie den chemischen Zustand des Bodens (pH-Wert und Humusgehalt). Um die langfristigen Wirkungen eines Stoffes zu charakterisieren, werden die Vorsorgewerte als mit Königswasser extrahierbaren Gehalte für Schwermetalle sowie Gesamtgehalte für organische Schadstoffe angegeben.

Eine Änderung der Vorsorgewerte wird gegenwärtig nicht vorgeschlagen. Hier sollen nur die Maßnahmen bei Überschreitung von Vorsorgewerten im Zusammenhang mit der zulässigen Zusatzbelastung betrachtet werden.

Werden Vorsorgewerte überschritten und sind weitere Einträge zu erwarten, wird empfohlen, die Verfügbarkeit der Schadstoffe in die Bewertung einzubeziehen.

Diese Einbeziehung könnte z.B. in § 11 BBodSchV, zulässige Zusatzbelastungen – Ziffer (1) erfolgen. Dafür wird Folgendes vorgeschlagen:

Werden die in Anhang 2 Nr. 4.1 festgesetzten Vorsorgewerte bei einem Schadstoff überschritten, sind Untersuchungen zur Verfügbarkeit der Schadstoffe durchzuführen. Auf Grundlage dieser Untersuchung ist festzulegen, ob eine Zusatzbelastung bis zur Höhe der in Anhang 2 Nr. 5 festgesetzten jährlichen Frachten des Schadstoffes tolerierbar ist. Dabei sind die Einwirkungen auf den Böden über Luft und Gewässer sowie durch unmittelbare Einträge zu beachten.

Für die Bestimmung der Verfügbarkeit werden folgende Methoden vorgeschlagen:

Metalle: Extraktion mit 0,43 M HNO₃ zur Erfassung des potentiell verfügbaren Anteils
Organik: 3-Phasen-Extraktion (Tenax, Cyclodextrin)

Anmerkung:

Bei vielen geogen belasteten Standorten liegt ein großer Anteil, die mit Königswasser extrahierbaren Schwermetalle geogen gebunden vor und ist somit nicht verfügbar.

Bei anthropogenen Belastungen kann der verfügbare Anteil deutlich höher sein. Eine Einbeziehung des verfügbaren Anteils in die Bewertung kann zu einer deutlichen Entlastung geogen belasteter Flächen führen. Liegen allerdings die Gesamtgehalte in der Nähe der verfügbaren und somit mobilisierbaren Gehalte so sollte auf eine Zusatzbelastung verzichtet werden. Analoges gilt für organische Stoffe wie das Beispiel in Kapitel 10.2 verdeutlicht. Sind z.B. bei älteren Altlasten bereits die 2- bis 4-Ring-PAK abgebaut und der Rest weder für die Verlagerungen zum Grundwasser hin noch für Pflanzen und Bodenorganismen verfügbar, so ist dieser Standort deutlich entlastet gegenüber einer Fläche mit mobilen Gehalten.

11.4 Einbeziehung der Verfügbarkeit von Schadstoffen bei der Überschreitung von Prüfwerten im Pfad Boden-Mensch

Bei Überschreitung des Prüfwertes wird für den Pfad Boden-Mensch im Vollzug der Simulationsversuch zur Ermittlung des zur Resorption verfügbaren Schadstoffanteils durchgeführt. Eine Verankerung in der BBodSchV wird daher empfohlen.

Vorschlag für eine Ergänzung der BBodSchV Anhang 1, Nr. 1.3, Detailuntersuchungen:

*Bei der Detailuntersuchung soll neben den unter § 3 Abs. 5 und 6 dieser Verordnung genannten Sachverhalten auch die für die verschiedenen Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die bedeutsamen **resorbierbaren**, mobilen oder mobilisierbaren Anteile der Schadstoffgehalte, experimentell geklärt werden.*

Methoden: DIN 19738:2004 und/oder DIN ISO/TS 17924:2008

Anmerkung:

Auf dem Workshop „Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit bei der Untersuchung und Bewertung von Böden und Altlasten“ am 18. Oktober 2010 wurden von Praxisvertretern die Anwendung des Tests zur Resorptionsverfügbarkeit und die Einbeziehung der gewonnenen Ergebnisse in die Bodenbewertung dargestellt. Wesentlich für eine praktikable Anwendung ist, dass bei der Ableitung der Prüfwerte für viele Schadstoffe eine Verfügbarkeit für die Aufnahme über Magen und Darm von 100 % angesetzt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass diese – je nach Standort und betrachteten Kontaminanten – deutlich geringer sein kann und somit zu einer Entlastung führt. Es bestand Konsens, dass die Einbeziehung von DIN 19738 in die Flächenbewertung sinnvoll ist und bei der Novellierung der BBodSchV verankert werden sollte, um ein einheitliches länderübergreifendes Vorgehen zu fördern. Die noch ausstehende Validierung der Methode für eine Reihe prioritärer Schadstoffe sowie der Sachverhalt, dass bereits bei der Ableitung der Prüfwerte im Pfad Boden-Mensch für einige Stoffe von einer von 100 % abweichenden Resorptionsverfügbarkeit ausgegangen wird (bei Cd, Hg, Ni, und Pb) sollten geprüft werden.

11.5 Weitere Möglichkeiten der Einbeziehung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in die Bewertung von Böden bei der Überschreitung von Prüfwerten – Wiedernutzbarmachung von Flächen (Pfad Boden-Grundwasser, Boden-Pflanze)

Eine Aufgabe des BBodSchG ist die nachhaltige Sicherung und Wiederherstellung der Funktionen der Böden. Bei Altlasten liegt in der Regel eine Beeinträchtigung dieser Funktionen vor. Obwohl Prüfwerte überschritten sind, kann eine Detailuntersuchung ergeben, dass bestimmte Nutzungen auf einer Altlastenfläche möglich sind. Sollten diese Flächen z.B. für eine Produktion nachwachsender Rohstoffe genutzt werden, so sind weiterführende Untersuchungen zum Grundwasserschutz, zur Pflanzenaufnahme der vorliegenden Schadstoffe und zur Beeinträchtigung der Lebensraumfunktion durchzuführen.

Für Detailuntersuchungen wird vorgeschlagen:

Bei Altlastenflächen sind die potentiell verfügbaren Schadstoffanteile zu erfassen. Es ist anzugeben, welcher Anteil vom Gesamtgehalt unter „worst case“ Annahme für eine potentielle Grundwasserkontamination sowie für Pflanzenaufnahme zur Verfügung steht. Für eine Wiedernutzung der Fläche sind zum Beleg, ob die Lebensraumfunktion bei belasteten Flächen gegeben ist, ökotoxikologische Tests mit Bodenorganismen durchzuführen. Dabei sind die unterschiedlichen Trophiestufen zu berücksichtigen.

Anmerkung:

Wie die Literaturlauswertung ergeben hat, lässt sich die Exposition von Nutzpflanzen und Bodenorganismen nur für die mobilen anorganischen und organischen Kontaminanten über die Konzentration im Porenwasser beschreiben. Für stärker sorbierende Stoffe gibt es derzeit keine valide Simulation der Exposition. Daher werden für die Freigabe großflächiger Altlastenstandorte für eine Nachfolgenutzung ökotoxikologische Tests zur Absicherung der chemischen Analyseverfahren empfohlen.

Die Anwendung ökotoxikologischer Verfahren ermöglicht auch die Erfassung weiterer kritischer Kontaminanten (auch Metabolite), die in der chemischen Analytik nicht gezielt analysiert wurden. Damit wird die Bewertungssicherheit deutlich erhöht.

XII. Ausblick und Forschungsbedarf

Die BBodSchV enthält bereits die Begriffe der mobilen oder mobilisierbaren Schadstoffgehalte, der Verfügbarkeit und der Bioverfügbarkeit. So wird bei der Ermittlung einer Grundwassergefährdung der mobilisierbare Anteil bestimmt. Ferner erfolgt für einige Metalle die Bestimmung der Prüfwerte anhand des pflanzenverfügbaren Schadstoffanteils mit der NH_4NO_3 -Extraktion.

Auch in ISO/TC 190/SC 7/WG 8 „Bioverfügbarkeit“ wird die Methodenentwicklung zur Erfassung aktuell und potentiell verfügbarer Schadstoffanteile vorangetrieben. Beispiele aus der Praxis belegen, dass eine differenzierte Betrachtung der Standorte zu einer begründeten Entlastung führen kann, ohne dass das Schutzniveau gesenkt wird. Werden neben Untersuchungsmethoden zur Erfassung der Gesamtgehalte anorganischer und organischer Kontaminanten auch Methoden zur Erfassung der verfügbaren Anteile eingesetzt, so kann der immobile Anteil, der weder für die Aufnahme durch Nutzpflanzen und Bodenorganismen noch für die Resorption durch den Menschen zur Verfügung steht, ermittelt werden. Wie im Forschungsvorhaben dargestellt, bedarf es jedoch der Validierung einiger grundlegender Methoden sowie der gezielten Weiterentwicklung aussichtsreicher Verfahren.

Im Folgenden sind die aus Sicht der Autoren wichtigsten Forschungs-, Entwicklungs- und Validierungsarbeiten aufgelistet:

- Validierung des Verfahrens DIN 19738 für zusätzliche Schadstoffe und Schadstoffgruppen, insbesondere für organische Verbindungen. Auf dem Workshop „Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit bei der Untersuchung und Bewertung von Böden und Altlasten“ wurde von Vertretern aus Landesbehörden auf die Notwendigkeit des geplanten UFOPLAN-Vorhabens „Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen zur weiteren Fortschreibung der BBodSchV“ hingewiesen. Auch der FBU hat sich dieser Forderung in der Sitzung am 19./20. Oktober 2010 angeschlossen.
- Sofern Prüfwerte für den Pfad Boden-Nutzpflanzen für weitere Metalle festgelegt werden sollen, ist zu prüfen, ob ein ausreichender Datensatz vorliegt, um valide Korrelationen zwischen NH_4NO_3 -Eluat und der Pflanzenaufnahme ableiten zu können. Gegebenenfalls wird die Vervollständigung des Datensatzes durch gezielte Untersuchungen erforderlich werden.
- Zur Erfassung der potentiell verfügbaren und somit potentiell abbaubaren Anteile organischer Kontaminanten wird im ISO/TC 190/SC 7/WG 8 derzeit die Dreiphasen-Extraktion mit Cyclodextrin und Tenax genormt. Es fehlt jedoch noch die experimentelle Absicherung zur Robustheit der Methoden und in einem

zweiten Schritt dann eine Validierung mit einem Ringversuch. Analoges gilt für die Erfassung des potentiell verfügbaren Anteils von Metallen.

- Ebenfalls beginnt die Standardisierung des Extraktionsverfahrens mit 0,43 M HNO₃ zur Erfassung des potentiell verfügbaren Metallanteils in ISO/TC 190/SC /WG 6. Von deutscher Seite sollte diese Standardisierung in DIN und FBU kritisch begleitet werden. Es fehlt wiederum die experimentelle Absicherung zur Robustheit des Verfahrens und die Validierung durch einen Ringversuch.
- Für Gesamtgehalte anorganischer und organischer Kontaminanten liegen große Datensätze vor, die auch zur Bestimmung von Hintergrundgehalten herangezogen werden. Sobald die Methoden zur Erfassung potentiell verfügbarer Schadstoffanteile vorliegen, sollten auch mit diesen Verfahren ausreichende und repräsentative Datensätze für die Ableitung von Hintergrundgehalten erhoben werden.
- Für die Abschätzung der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit werden geeignete in-vitro-Verfahren benötigt. Die Untersuchungsmethode (Ertl, 2006) zur Simulation der Freisetzung hausstaubgebundener Schadstoffe in einer synthetischen Schweißflüssigkeit ist mit Böden/Bodenmaterialien für prioritäre Schadstoffe zu erproben und mit bereits ermittelten Werten aus der Literatur zu vergleichen. Können gute Korrelationen mit z.B. mit Ergebnissen aus in-vivo-Untersuchungen nachgewiesen werden, kann eine Standardisierung und Validierung des Verfahrens in Betracht kommen. Die verschiedenen Untersuchungsmethoden sind nach Erhebung eines umfangreichen Datensatzes miteinander zu vergleichen.
- In einer Studie sollten die Bezüge der Bioverfügbarkeit zu Angebotsformen der Schadstoffe betrachtet werden. Es ergeben sich hierfür vielfältige Ansatzpunkte und Erfordernisse, dass Bioverfügbarkeit und Angebotsform (insbesondere bei den Schwermetallen und bei Arsen sowie Selen) in Wechselbeziehung stehen.
- Darüber hinaus sollte geklärt werden, welche Randbedingungen für Langzeitaussagen zur Bioverfügbarkeit gelten? Mögliche Abnahmen und Zunahmen der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in längeren Zeiträumen sind zu untersuchen und Schlussfolgerungen für die Vollzugspraxis (z.B. bezüglich wiederholten Untersuchungsbedarfs) sind herauszuarbeiten.
- Bislang wurden fast immer nur Einzelkontaminationen auf Bioverfügbarkeit untersucht. Es sollte geklärt werden, welche Aspekte der Bioverfügbarkeit sich ergeben, wenn Mischkontaminationen vorliegen. Hemmungen und Erhöhungen

der Bioverfügbarkeit bei Mischkontaminationen sind zu untersuchen und Ableitungen für den Vollzug zu treffen.

- Die Konzentrationsabhängigkeit der Bioverfügbarkeit eines Schadstoffes ist derzeit noch unzureichend untersucht, für die praktische Umsetzung des Bewertungsansatzes Bioverfügbarkeit jedoch bedeutungsvoll.
- Es gibt wiederholt Hinweise in der Fachliteratur, dass die Bodenart die Bioverfügbarkeit von bestimmten Schadstoffen nicht relevant beeinflusst. Hierzu liegen zu wenige Befunde vor. Sollte diese Hypothese zutreffen, wären z.B. Schwankungsbereiche der Bioverfügbarkeit eines bestimmten Schadstoffes bei einem Bodentyp oder unterschiedlichen Böden ermittelbar und man könnte so die Anzahl von Einzelfallprüfungen der Bioverfügbarkeit mindern.
- Es wird deutlich, dass eine Korrelation mit dem Summenparameter C_{org} oder DOM ein ungenaues Abbild der Zusammenhänge erlaubt. Vielmehr ist der Einfluss unterschiedlich chemisch zusammengesetzter C_{org} -Quellen zu untersuchen und dabei auf die Natur der individuellen chemischen Substanzen (z.B. Huminsäuren, Pflanzeninhaltsstoffe, andere organische Schadstoffe usw.) einzugehen.
- Es besteht Bedarf für die Weiterentwicklung von Methoden zur Ermittlung der Bioverfügbarkeit für die einzelnen Pfade unter Beachtung des internationalen Erkenntnisfortschritts, insbesondere bei der Modellierung, der gerätetechnischen Entwicklung von Analyseverfahren und bei der Entwicklung alternativer biologischer und toxikologischer Untersuchungstechniken.
- Es besteht Bedarf für die Weiterentwicklung im Entwurf vorliegenden methodischen Ansätzen mit dem Ziel der Erarbeitung internationaler Standards bei Berücksichtigung aller diesbezüglichen Anforderungen an die Qualitätssicherung (Ringversuche, Validierung).
- Es besteht ein Bedarf für die Weiterentwicklung von bereits national und international standardisierten Methoden im Hinblick unter Beachtung des internationalen Erkenntnisfortschritts. Dabei sollten die Ziele in der Minimierung des Aufwandes (Zeit und Kosten) bei zumindest qualitativ gleichbleibenden Aussagen oder verbesserten Aussage bestehen.

XIII. Literatur

- Akkan, Z., Gfatter, S., Hassauer, M., Schneider, K., & Schuhmacher-Wolz, U. (2003). *Aktualisierung von TRD (Tolerierbare Resobierte Dosis)-Werte- und Prüfwertbegründungen für den Direktpfad Boden/Mensch gemäß der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung*. FoBiG GmbH.
- Allan, I. J., Semple, K. T., Hare, R., & Reid, B. J. (2006). Prediction of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in spiked soils using cyclodextrin extraction. *Environmental Pollution*, 144 (2), 562-571.
- Alexander, M. (2000). Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 34, 4259-4265.
- Alexander, R., Tang, J., & Alexander, M. (2002). Genotoxicity is Unrelated to Total Concentration of Priority Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils Undergoing Biological Treatment. *Journal of Environmental Quality*, 31 (1), 150-154.
- Anawar, H.M., Garcia-Sanchez, A., and Regina, I.S. (2008). Evaluation of various chemical extraction methods to estimate plant-available arsenic in mine soils, *Chemosphere*, 70, 1459-1467.
- Anonymus. (2008). *Bodenschutz - Informationsblatt 16 - Bewertungsgrundlagen für Schadstoffe in Altlasten*. Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz.
- Anonymus. (2006). *1. Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe PAK der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR*. Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR).
- Anonymus. (1998). *MAK- und BAT-Werte-Liste 1998 - Mitteilung der Senatskommission zur Prüfung Gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe*, 34. (D. Forschungsgemeinschaft, Hrsg.) Wiley-VCH.
- Arts, J. H., Muijser, H., Jonker, D., van de Sandt, J., Bos, P., & Feron, V. (2008). Inhalation toxicity studies: OECD guidelines in relation to REACH and scientific developments. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 60 (2-3), 125-133.
- Aufderheide, M., Knebel, J. W., & Ritter, D. (2003). Novel approaches for studying pulmonary toxicity in vitro. *Toxicology Letters*, 140-141, 205-211.
- Bachmann, G., Bannick, C.-G., Giese, E., Glante, F., Kiene, A., Konietzka, R., et al. (1997). Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. In D. Rosenkranz, G. Bachmann, W. König, & G. Einsele (Hrsg.),

- Bodenschutz - Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser* (S. 121). Erich Schmidt Verlag.
- BAGS. (2000). *Standards zur Expositionsabschätzung - Bericht des Ausschusses für Umwelthygiene*. (H. B. für, Hrsg.) BAGS.
- Barkowski, D., Günther, P., Krause, H., & Machtholf, M. (1998). *Methoden und Ergebnisse zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit relevanter Schadstoffe in kontaminierten Böden und Materialien. Kurzstudie*. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH.
- Barkowski, D., Günther, P., Machtholf, M., Mittag, P., & Strehl, M. (2000). *Weitere Sachverhaltsermittlung bei Überschreitung von Prüfwerten nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für die Wirkungspfade Boden - Mensch und Boden - Nutzpflanze*. (L. N.-W. (LUA, Hrsg.) JVA Geldern.
- Barkowski, D., Ingwersen, J., Machtholf, M., & Raecke, F. (2003). *Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in der Einzelfallprüfung zur Gefahrenbeurteilung - Praxistest zur Vollzugshilfe und Kostenreduzierung am Beispiel Osnabrück-Wüste*. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH.
- Berghof. (2007). *In Vitro Elution (Magen-Darm-Modell) zur Ermittlung des resorptionsverfügbaren Anteils von Schadstoffen aus belasteten Böden*. BERGHOF Analytik + Umweltengineering GmbH & Co.KG.
- Bergknut, M., Sehlin, E., Lundstedt, S., Andersson, P. L., Haglund, P., & Tysklind, M. (2007). Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: Uptake in *Eisenia fetida*, passive samplers and leaching using various solvents and additives. *Environmental Pollution*, 145 (1), 154-160.
- Bernhardt, C., Derz, K., & Kördel, W. (2010). Methoden zur Abschätzung der für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteile in Altlasten. *Altlasten Spektrum*, 2, 76-80.
- Birke, C., & Werner, W. (1991). Eignung chemischer Extraktionsverfahren zur Prognose der Schwermetallgehalte in Pflanzen. *Berichte aus der Ökologischen Forschung*.
- Borries, D. v. (2002). Resorptionsverfügbarkeit und Gefahrenbewertung für den Direktpfad Boden-Mensch. *Bodenschutz*, 2, 48-49.
- Bracke, R., & Klümpen, C. (2005). *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz - Band 20: Leistungsbuch Altlasten und Flächenentwicklung*. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

- Braida, W. J., White, J. C., & Pignatello, J. J. (2004). Indices for bioavailability and biotransformation potential of contaminants in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (7), 1585-1591.
- Brand, E., Peijnenburg, W., Goenenberg, B., Vink, J., Lijzen, J., Hulscher, D. T., et al. (2009). *Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework*. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
- Breitschwerdt, A., Herrchen, M., Klein, M., Kördel, W., Storm, A., & Wahle, U. (2002). *Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz*. Umweltbundesamt.
- Brokbartold, M., Kerth, M., & Lampe, A. (2009). Konzentrations-, Toxizitäts- und Mobilitäts-Untersuchungen an einem bleischrotbelasteten Waldboden (Ehemalige Wurfscheibenschießanlage Lemgo-Lüerdissen). *Altlasten Spektrum*, 4, 179-186.
- van Brummelen, T. C., Verweij, R. A., Wedzinga, S. A., & van Gestel, C. A. M. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in earthworms and isopods from contaminated forest soils. *Chemosphere*, 32 (2), 315-341.
- Brüning, T., Käfferlein, H. U., & Slowicki, A. (2009). *Azofarbstoffe und deren Hautgängigkeit beim Menschen* (Bd. 2). (B. F. für, Hrsg.) Druckzentrum Ruhr-Universität Bochum, Bochum.
- Brun, L.A., Maillet, J., Hinsinger, P., and Pepin, M. (2001). Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environ. Pollut.*, 111, 293–302.
- Büschel, M., Müller, L. & Müller, I. (2010). *Evaluierung Resorptionsverfügbarkeit - Schriftenreihe, Heft 3*. Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Freistaat Sachsen.
- Cajthaml, T., & Sasek, V. (2005). Application of Supercritical Fluid Extraction (SFE) to Predict Bioremediation Efficacy of Long-Term Composting of PAH-Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, 39 (21), 8448-8452.
- de la Cal, A., Eljarrat, E., Grotenhuis, T., & Barcelo, D. (2008). Tenax extraction as a tool to evaluate the availability of polybrominated diphenyl ethers, ddt, and ddt metabolites in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27 (6), 1250-1256.
- Chopin, E.I.B., Marin, B., Mkoungafoko, R., Rigaux, A., Hopgood, M.J., Delannoy, E., Cancès, B., and Laurain, M. (2008). Factors affecting distribution and mobility of trace elements

- (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environ. Pollut.*, 156, 1092-1098.
- Coeurdassier, M., Vaufléury, A. G.-d., Lovy, C., & Badot, P.-M. (2002). Is the cadmium uptake from soil important in bioaccumulation and toxic effects for snails? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53 (3), 425-431.
- Conder, J. M., & Lanno, R. P. (2000). Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida*. *Chemosphere*, 41 (10), 1659-1668.
- Cornelissen, G., Rigterink, H., ten Hulscher, D. E., Vrind, B. A., & van Noort, P. C. (2001). A Simple Tenax® Extraction Method To Determine The Availability Of Sediment-Sorbed Organic Compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20 (4), 706-711.
- Cornelissen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M. M. A. & van Noort, P. C. M. (1998). Rapidly Desorbing Fractions of PAHs in Contaminated Sediments as a Predictor of the Extent of Bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 32 (7), 966-970.
- Crommentuijn, T., Doornekamp, A., & van Gestel, C. A. M. (1997). Bioavailability and ecological effects of cadmium on *Folsomia candida* (Willem) in an artificial soil substrate as influenced by pH and organic matter. *Applied Soil Ecology*, 5 (3), 261-271.
- Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., & Rulkens, W. (2002). The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-[beta]-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere*, 46 (8), 1235-1245.
- Cuypers, C., Clemens, R., Grotenhuis, T., & Rulkens, W. (2001). Prediction of Petroleum Hydrocarbon Bioavailability in Contaminated Soils and Sediments. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 10 (5), 459-482.
- Cuypers, C., Grotenhuis, T., Joziassse, J., & Rulkens, W. (2000). Rapid Persulfate Oxidation Predicts PAH Bioavailability in Soils and Sediments. *Environmental Science & Technology*, 34 (10), 2057-2063.
- Dai, J., Becquer, T., Rouiller, J. H., Reversat, G., Bernhard-Reversat, F., Nahmani, J., et al. (2004). Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 36 (1), 91-98.
- Davies, B. (1992). Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soil by radish (*Raphanus sativus* L.). *Water, Air, and Soil Pollution*, 63, 331-342.

- Dean, J. R. (2007). *Bioavailability, Bioaccessibility and Mobility of Environmental Contaminants*. John Wiley and Sons Ltd.
- Dean, J. R. (1998). *Extraction Methods for Environmental Analysis*. John Wiley & Sons, Inc.
- Dean, J. R., & Scott, W. C. (2004). Recent developments in assessing the bioavailability of persistent organic pollutants in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* , 23 (9), 609-618.
- Delschen, T., Bertges, W.-D., & Leisner-Saab, J. (2006). Bewertung von Schadstoffbelastungen auf Sport- und Bolzplätzen nach Maßstäben des Bodenschutzrechtes. *Bodenschutz* , 2, 44-48.
- Delschen, T., Hembrock-Heger, A., & Necker, U. (1996). Systematische Untersuchungen zum Verhalten von PAK und PCB im System Boden/Pflanze auf der Lysimeteranlage Waldfeucht (1989-1994). In *Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze*. (S. 1-173). Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- Deschl, U., Vogel, J., & Aufderheide, M. (2010). Development of an in vitro exposure model for investigating the biological effects of therapeutic aerosols on human cells from the respiratory tract. *Experimental and Toxicologic Pathology* , In Press, Corrected Proof, --.
- Dijkstra, J. J., Meeussen, J. C. L. & Comans, R. N. J. (2009). Evaluation of a Generic Multisurface Sorption Model for Inorganic Soil Contaminants. *Environmental Science & Technology* , 43 (16), 6196-6201.
- Dijkstra, J. J., Meeussen, J. C. L. & Comans, R. N. J. (2004). Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study. *Environmental Science & Technology* , 38 (16), 4390-4395.
- Doick, K. J., Clasper, P. J., Urmann, K., & Semple, K. T. (2006). Further validation of the HPCD-technique for the evaluation of PAH microbial availability in soil. *Environmental Pollution* , 144 (1), 345-354.
- Doick, K. J., Dew, N. M., & Semple, K. T. (2005). Linking Catabolism to Cyclodextrin Extractability: Determination of the Microbial Availability of PAHs in Soil. *Environmental Science & Technology* , 39 (22), 8858-8864.
- Dreher, P., Hund, K., & Rüdell, H. (2000). *Wirkungen ausgewählter Schadstoffe auf Bodenorganismen*. Umweltbundesamt.

- Drexler, J. (2000). Bioavailability/Bioaccessability of Metals - The Need for In Vitro Assays and EMPA Speciation in Human Health Risk Assessment. *Bioavailability/Bioaccessability of Metals - The Need for In Vitro Assays and EMPA Speciation in Human Health Risk Assessment*.
- Echevarria, G., Massoura, S.T., Sterckeman, T., Becquer, T., Schwartz, C., and Morel, J.L. (2006). Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25, 643-651.
- EFSA. (2009). Scientific opinion: The usefulness of total concentrations and pore water concentrations as metrics for the assessment of ecotoxicological effects in soil. *The EFSA Journal* , 922, 1-94.
- Entwicklung ökotoxikologischer Orientierungswerte für Böden: Förderung durch UBA (FKZ 299 71 207); Verbundkoordination Dr. J. Römbke (Fa. ECT GmbH); Abschluss 2002.
- Entwicklung und Anwendung miniaturisierter automatisierter Testverfahren zur humantoxikologischen und ökotoxikologischen Bewertung von Schadstoffen in Umweltproben: Förderung durch DBU (AZ 07833); Projektleiter Dr. A. Eisenträger (Klinikum Aachen, IHU); Abschluss 2000.
- Eikmann, T., Heinrich, U., Heinzow, B., & Konietzka, R. (2010). *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen - Ergänzbares Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung*.
- Eisler, R. (2007). *Eislers encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals*. Elsevier.
- Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P., & Ewald, G. (2004). A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere* , 54 (6), 707-715.
- Ertl, H. (2006). *In vitro-Resorptionsverfügbarkeit von Bioziden und PCB aus Hausstaub bei Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt bzw. durch die Haut*. Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.
- Ewers, U. (1994). Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden/Staub bei oraler und inhalativer Aufnahme - Humantoxikologische Beurteilung. In *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium*. DECHEMA e.V.

- Fedotov, P. S., Kördel, W., Miró, Manuel, Peijnenburg, W., Wennrich, R., Huang, P.M. Extraction and Fractionation Methods for Exposure Assessment of Trace Metals, Metalloids and Hazardous Organic Compounds in Terrestrial Environments (in press).
- Frauenstein, J. (2010). *Stand und Perspektiven des nachsorgenden Bodenschutzes*. Umweltbundesamt.
- Frische, T., Mebes, K.-H., & Filser, J. (2003). *Assessing the bioavailability of contaminants in soils : a review on recent concepts*. (C. Hufenbach, Hrsg.) Umweltbundesamt.
- Fuhrmann, G. F. (2006). *Toxikologie für Naturwissenschaftler*. (C. Elschenbroich, F. Hensel, & H. Hopf, Hrsg.) Teubner Verlag.
- Gerbracht, J., Hölzer, J., Wilhelm, M., Machtolf, M., Krüger, G., Barkowski, D., et al. (2006). *Übergreifende Auswertung von Boden-, Immissions- und Humandaten zur Schwermetallbelastung im Duisburger Süden - Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz MALBO 23*. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- van Gestel, C. A. (2008). Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. *Science of The Total Environment* , 406 (3), 385-395.
- van Gestel, C. A. M. & Ma, W.-c. (1990). An approach to quantitative structure-activity relationships (QSARs) in earthworm toxicity studies. *Chemosphere* , 21 (8), 1023-1033.
- van Gestel, C. A. M. & Ma, W.-C. (1988). Toxicity and bioaccumulation of chlorophenols in earthworms, in relation to bioavailability in soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 15 (3), 289-297.
- Gevao, B., Mordaunt, C., Semple, K., Pearce, T., & Jones, K. (2001). Bioavailability of Nonextractable (Bound) Pesticide Residues to Earthworms. *Environmental Science & Technology* , 35, 501-507.
- Gildemeister, D., Schaumann, G., & Rotard, W. (2005). Konzept zur Untersuchung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit bodenassoziierter Schadstoffe. *Mitteilungen der deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* , 107 (1), 131-132.
- Godt, J. (2007). *Untersuchungen zur Resorption von Arbeits- und Umweltschadstoffen aus Bodenproben im Modell der isolierten, hämoperfundierten Schweineextremität*. Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin.
- Grathwohl, P. and Susset, B. (2008): *Erläuterungen zur DIN 19528* – Entwurf vom 26.05.08, vorgelegt beim DIN NAW UA 5.

- Gron, C. (2005). *Test for bioaccessibility of metals and PAH from soil*. DHI.
- Gron, C., & Andersen, L. (2003). *Human Bioaccessibility of Heavy Metals and PAH from Soil*. DHI-Water and Environment.
- Gryschko, R., Kuhnle, R., Terytze, K., Breuer, J., and Stahr, K. (2005). Soil extraction of readily soluble heavy metals and as with 1M NH₄NO₃ solution. Evaluation of DIN 19730. *J. Soils and Sediments*, 5 (2), 101-106.
- Gryschko, R., Kuhnle, R., & Terytze, K. (2000). *Methodenevaluierung zur Extraktion von mobilen Spurenelementen mit 1 molarer NH₄NO₃-Lösung nach DIN 19730*. Verlag Grauer.
- Hack, A., & Selenka, F. (1996). Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model. *Toxicology Letters*, 88 (1-3), 199-210.
- Hack, A., Welge, P., Wittsiepe, J., & Wilhelm, M. (2002). *Aufnahme und Bilanzierung (Bioverfügbarkeit) ausgewählter Bodenkontaminanten im Tiermodell (Minischwein)*. Umweltbundesamt.
- Hallgren, P., Westbom, R., Nilsson, T., Sporning, S., & Björklund, E. (2006). Measuring bioavailability of polychlorinated biphenyls in soil to earthworms using selective supercritical fluid extraction. *Chemosphere*, 63 (9), 1532-1538.
- Harmsen, J. (2007). Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *Journal of Environmental Quality*, 36, 1420-1428.
- Hartnik, T., Jensen, J., & Hermens, J. L. M. (2008). Nonexhaustive β -Cyclodextrin Extraction as a Chemical Tool To Estimate Bioavailability of Hydrophobic Pesticides for Earthworms. *Environmental Science & Technology*, 42 (22), 8419-8425.
- Haws, N., Ball, W., & Bouwer, E. (2006). Modeling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 82, 255-292.
- Hawthorne, S. B., Lanno, R., & Kreitinger, J. P. (2005). Reduction in acute toxicity of soils to terrestrial oligochaetes following the removal of bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons with mild supercritical carbon dioxide extraction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (8), 1893-1895.
- Hawthorne, S. B., Poppendieck, D. G., Grabanski, C. B., & Loehr, R. C. (2002). Comparing PAH Availability from Manufactured Gas Plant Soils and Sediments with Chemical and

- Biological Tests. 1. PAH Release during Water Desorption and Supercritical Carbon Dioxide Extraction. *Environmental Science & Technology* , 36 (22), 4795-4803.
- Hawthorne, S. B., Poppendieck, D. G., Grabanski, C. B., & Loehr, R. C. (2001). PAH Release during Water Desorption, Supercritical Carbon Dioxide Extraction, and Field Bioremediation. *Environmental Science & Technology* , 35 (22), 4577-4583.
- Hawthorne, S. B., & Grabanski, C. B. (2000). Correlating Selective Supercritical Fluid Extraction with Bioremediation Behavior of PAHs in a Field Treatment Plot. *Environmental Science & Technology* , 34 (19), 4103-4110.
- van der Heijden, S. A., & Jonker, M. T. O. (2009). PAH Bioavailability in Field Sediments: Comparing Different Methods for Predicting in Situ Bioaccumulation. *Environmental Science & Technology* , 43 (10), 3757-3763.
- Hennecke, D., Becker, L., & Düring, R. (2010). *Expositionsbetrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und die PCB-Literaturstudie*. UFOPLAN, Umweltbundesamt.
- Hickman, Z. A., Swindell, A. L., Allan, I. J., Rhodes, A. H., Hare, R., Semple, K. T., et al. (2008). Assessing biodegradation potential of PAHs in complex multi-contaminant matrices. *Environmental Pollution* , 156 (3), 1041-1045.
- Hickman, Z., & Reid, B. (2005). Towards a more appropriate water based extraction for the assessment of organic contaminant availability. *Environmental Pollution* , 138, 299-306.
- Hobbelen, P., Koolhaas, J., & Gestel, C. v. (2006). Bioaccumulation of heavy metals in the earthworms *Lumbricus rubellus* and *Aporrectodea caliginosa* in relation to total and available metal concentrations in field soils. *Environmental Pollution* , 144 (2), 639-646.
- Holman, H.-Y. N., Goth-Goldstein, R., Aston, D., Yun, M., & Kengsoontra, J. (2002). Evaluation of Gastrointestinal Solubilization of Petroleum Hydrocarbon Residues in Soil Using an In Vitro Physiologically Based Model. *Environmental Science & Technology* , 36 (6), 1281-1286.
- Holmstrup, M., & Krogh, P. H. (2001). Effects and risk assessment of linear alkylbenzene sulfonates in agricultural soil. 3. Sublethal effects on soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 20 (8), 1673-1679.
- Hough, R. L., Tye, A. M., Crout, N. M. J., McGrath, S. P., Zhang, H., & Young, S. D. (2005). Evaluating a "Free Ion Activity Model" applied to metal uptake by *Lolium perenne* L. grown in contaminated soils. *Plant and Soil* , 270 (1), 1-12.

- Hseu, Z.Y. (2006). Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids. *Chemosphere*, 63, 762-771.
- Hu, X.-y., Wen, B., Zhang, S., & Shan, X.-q. (2005). Bioavailability of phthalate congeners to earthworms (*Eisenia fetida*) in artificially contaminated soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 62 (1), 26-34.
- Hund-Rinke, K., Derz, K., & Bernhardt, C. (2010). *Abschlussbericht zum BMBF-Förderschwerpunkt „REFINA“ Verbundvorhaben: Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachfolgender Flächenmanagement auf der Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit – Teilvorhaben 2*. Fraunhofer Gesellschaft IME.
- Hund-Rinke, K., Preiß, A., & Grummt, T. (2008). Ökotoxikologie und Toxikologie. In A. Joos, H. Knackmuss, & W. Spyra (Hrsg.), *Leitfaden - Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen*. IABG mbH Berlin.
- Intawongse, M., & Dean, J. R. (2006). In-vitro testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25 (9), 876-886.
- Jager, T., Baerselman, R., Dijkman, E., de, A. C., Hogendoorn, E. A., Jong, A. d., et al. (2003). Availability Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons To Earthworms (*Eisenia Andrei*, *Oligochaeta*) In Field-Polluted Soils And Soil-Sediment Mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (4), 767-775.
- Janssen, R.P.T., Posthuma L., Baerselman R., den Hollander H.A., van Veen R.P.M., Peijnenburg w.J.G.M. (1997). Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch filed soils. II. prediction of metal accumulation in earthworms. *Envrion. Toxicol. Chem.*, 16, 2479-2488.
- Jensen, J., & Mesman, M. (Hrsg.). (2006). *Ecological risk assessment of contaminated land - Decision support for site specific investigations*. Liberation.
- Jonker, M. T. O., van der Heijden, S. A., Kreitinger, J. P., & Hawthorne, S. B. (2007). Predicting PAH Bioaccumulation and Toxicity in Earthworms Exposed to Manufactured Gas Plant Soils with Solid-Phase Microextraction. *Environmental Science & Technology*, 41 (21), 7472-7478.
- Joos, A., Knackmuss, H., & W., S. (2008). Leitfaden - Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstoff-typischen Verbindungen. In IABGmbH (Hrsg.), *BMBF-Förderschwerpunkt KORA*. Themenverbund 5 Rüstungsaltlasten.

- Kahr, D., & Kuenstl, L. (2004). *Feinstaub - medizinische und politische Aspekte*. Technische Universität Graz.
- Kalberlah, F., Hassauer, M., Schneider, K., & Konietzka, R. (1999). Methodische Beschreibung des F+E-Vorhabens Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten. In T. Eikmann, U. Heinrich, B. Heinzow, & R. Konietzka (Hrsg.), *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen - Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung*. Erich Schmidt Verlag.
- Kalberlah, F., Schulze, J., Hassauer, M., & Oltmanns, J. (2002). *Toxikologische Bewertung polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme*. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe, FoBiG GmbH.
- Kelsey, J. W., Kottler, B. D., & Alexander, M. (1997). Selective Chemical Extractants To Predict Bioavailability of Soil-Aged Organic Chemicals. *Environmental Science & Technology*, 31 (1), 214-217.
- Kördel, W., Egli, H., & Klein, M. (2008). Transport of pesticides via macropores. *Pure and Applied Chemistry*, 80 (1), 105-160.
- Kördel, W., Herrchen, M., Klein, M., Müller, J. Weinfurtner, K. (2006). Evaluierung und Erweiterung der Grundlagendaten für die Ableitung von Prüfwerten für den Wirkungspfad Boden-Pflanze, Teil I: Organische Stoffe, Teil II: Metalle, FKZ: 203 73 273
- Koster, M., Reijnders, L., van Oost, N. R., & Peijnenburg, W. J. (2005). Comparison of the method of diffusive gels in thin films with conventional extraction techniques for evaluating zinc accumulation in plants and isopods. *Environmental Pollution*, 133 (1), 103-116.
- Krauss, M., Wilcke, W., & Zech, W. (2000). Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban soils. *Environmental Science & Technology*, 34 (20), 4335-4340.
- Kreitinger, J. P., Quinones-Rivera, A., Neuhauser, E. F., Alexander, M., & Hawthorne, S. B. (2007). Supercritical Carbon Dioxide Extraction As A Predictor Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bioaccumulation And Toxicity By Earthworms In Manufactured-Gas Plant Site Soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26 (9), 1809-1817.
- Kuhlbusch, T., & John, A. (2000). *Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen*. Gerhard-Mercator-Universität Duisburg.
- LABO (2008). Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei Detailuntersuchungen, Stand: 12/2008.

- LABO (2003). Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Altlastenausschuss (ALA), Unterausschuss Sickerwasserprognose. Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei orientierenden Untersuchungen.
- Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., & Basta, N. (2004). The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 39-47.
- Lei, L., Suidan, M. T., Khodadoust, A. P., & Tabak, H. H. (2004). Assessing the Bioavailability of PAHs in Field-Contaminated Sediment Using XAD-2 Assisted Desorption. *Environmental Science Technology*, 38 (6), 1786-1793.
- Liste, H.-H. & Alexander, M. (2002). Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil. *Chemosphere*, 46 (7), 1011-1017.
- Lock, K., & Janssen, C. R. (2003a). Effect of new soil metal immobilizing agents on metal toxicity to terrestrial invertebrates. *Environmental Pollution*, 121 (1), 123-127.
- Lock, K., & Janssen, C. R. (2003b). Comparative toxicity of a zinc salt, zinc powder and zinc oxide to *Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus* and *Folsomia candida*. *Chemosphere*, 53 (8), 851-856.
- Lock, K., & Janssen, C. R. (2001). Modeling zinc toxicity for terrestrial invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20 (9), 1901-1908.
- Macholz, R. M., Liese, M., & Kaiser, D. B. (2010). Industrielle und militärische Brachflächen in Brandenburg und Berlin - Flächenrecycling unter Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen. *Altlasten Spektrum*, 2, 53-61.
- Machtolf, M., & Barkowski, D. (2002). *Bewertung resorptionsverfügbarer Bleigehalte in der Einzelfallprüfung*. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH.
- Mailänder, R. A., & Hämmann, M. (2005). *Handbuch - Gefährdungsabschätzung und Massnahmen bei schadstoffbelasteten Böden - Gefährdungsabschätzung Boden*. (W. u. Landschaft, Hrsg.) Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- Marquadt, H., & Schäfer, S. (Hrsg.). (2004). *Lehrbuch der Toxikologie*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.
- Maschmann, I. (2008). *Untersuchung der perkutanen Resorption von Benzoesäure an der isoliert hämoperfundierten Schweineextremität*. Charité Universitätsmedizin Berlin.
- McKone, T. E. (1990). Dermal Uptake of Organic Chemicals from a Soil Matrix. *Risk Analysis*, 10 (3), 407-419.

- Meers, E., R. Samson, F.M.G. Tack, A. Ruttens, M. Vandegehuchte, J. Vangronsveld & Verloo, M.G. (2007). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ. Exp. Bot.*, 60, 385–396.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegehuchte, M., Vangronsveld, J., and Verloo, M.G. (2007a). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ. Experim. Botany*, 60, 385-396.
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F.M.G., and Verloo, M.G. (2007b). Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, 141, 247-259.
- Mendoza, J., Garrido, T., Castillo, G., and San Martin, N. (2006) Metal availability and uptake by sorghum plants grown in soils amended with sludge from different treatments. *Chemosphere*, 65, 2304-2312.
- Menzies, N. W., Donn, M. J., & Kopittke, P. M. (2007). Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution* , 145 (1), 121-130.
- Michels, J., Track, T., Gehrke, U., & Sell, D. (2001). *Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung*.
- Morel, F. M. M., & Hering, J. G. (1993). *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Morrison, D. E., Robertson, B. K., & Alexander, M. (2000). Bioavailability to Earthworms of Aged DDT, DDE, DDD, and Dieldrin in Soil. *Environmental Science & Technology* , 34 (4), 709-713.
- Nessel, C., Amoruso, M., Umbreit, T., Meeker, R., & Gallo, M. (1992). Pulmonary Bioavailability and Fine Particle Enrichment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Respirable Soil Particles. *Fundamental And Applied Toxicology* , 19, 279-285.
- Nestler, A., & Terytze, K. (2005). Tributylzinn-Verbindungen. In: *Handbuch Bodengefährdende Stoffe*. Loseblattsammlung. (Hrsg. Wilke, B.-M.), 1. Nachlieferung Februar 2005.
- Nolan, A. L., Zhang, H., & McLaughlin, M. J. (2005). Prediction of Zinc, Cadmium, Lead, and Copper Availability to Wheat in Contaminated Soils Using Chemical Speciation, Diffusive Gradients in Thin Films, Extraction, and Isotopic Dilution Techniques. *Prediction of Zinc, Cadmium, Lead, and Copper Availability to Wheat in Contaminated Soils Using Chemical*

- Speciation, Diffusive Gradients in Thin Films, Extraction, and Isotopic Dilution Techniques* , 34 (2) , 496-507.
- Offermann, K., Matthäi, A., & Ahlf, W. (2009). Assessing the importance of dietborne cadmium and particle characteristics on bioavailability and bioaccumulation in the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 28 (6), 1149-1158.
- Oomen, A. G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., et al. (2002). Comparison of Five In Vitro Digestion Models To Study the Bioaccessibility of Soil Contaminants. *Environmental Science & Technology* , 36 (15), 3326-3334.
- Oste, L. A., Dolfing, J., Ma, W. c., & Lexmond, T. M. (2001). Cadmium uptake by earthworms as related to the availability in the soil and the intestine. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 20 (8), 1785-1791.
- Papadopoulos, A., Paton, G. I., Reid, B. J., & Semple, K. T. (2007). Prediction of PAH biodegradation in field contaminated soils using a cyclodextrin extraction technique. *Journal of Environmental Monitoring* , 9 (6), 516-522.
- Parker, D., & Pedler, J. (1997). Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants. *Plant Soil* , 196 (2), 223-228.
- Patterson, C. J., Semple, K. T., & Paton, G. I. (2004). Non-exhaustive extraction techniques (NEETs) for the prediction of naphthalene mineralisation in soil. *FEMS Microbiology Letters* , 241 (2), 215-220.
- Peijnenburg, W. J., Zablotskaja, M., & Vijver, M. G. (2007). Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 67 (2), 163-179.
- Peijnenburg, W., Baerselman, R., Groot, A. d., Jager, T., Posthuma, L., & Veen, R. V. (1999a). Relating Environmental Availability to Bioavailability: Soil-Type-Dependent Metal Accumulation in the Oligochaete *Eisenia andrei*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 44, 294-310.
- Peijnenburg, W. J. G. M.; Posthuma, L.; Zweers, P. G. P. C.; Baerselman, R.; de Groot, A. C.; van Veen, R. P. M. & Jager, T. (1999b). Prediction of Metal Bioavailability in Dutch Field Soils for the Oligochaete *Enchytraeus crypticus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 43 (2), 170-186.
- Pfeifer, S., Pfliegel, P., & Borchert, H. (1995). *Biopharmazie: Pharmakokinetik - Bioverfügbarkeit - Biotransformation*. Ullstein/Mosby GmbH.

- Plette, A. C., Nederlof, M. M., Temminghoff, E. J., & van Riemsdijk, W. H. (1999). Bioavailability Of Heavy Metals In Terrestrial And Aquatic Systems: A Quantitative Approach. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 18 (9), 1882-1890.
- Posthuma, L., van Gestel, C.A.M., Smit, C.E., Bakker, D.J., Vonk, J.W. (1998). Validation of Toxicity Data and Risk Limits for Soils: Final Report. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, the Netherlands. Report 607505004.
- Quevauviller, P., Cofino, W., Cornelis, R., Fernandez, P., Morabito, R., & Sloot, H. (1997). The EC-SM & C Programme in Support to the Improvement of Quality Control of Environmental Analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* , 67, 173-184.
- Reid, B. J., Stokes, J. D., Jones, K. C., & Semple, K. T. (2000). Nonexhaustive Cyclodextrin-Based Extraction Technique for the Evaluation of PAH Bioavailability. *Environmental Science & Technology* , 34 (15), 3174-3179.
- Reid, B., Jones, K., & Semple, K. (2000a). Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - A perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* , 108, 103-112.
- Reifenrath, W. G., Kammen, H. O., Palmer, W. G., Major, M. M., & Leach, G. J. (2002). Percutaneous Absorption of Explosives and Related Compounds: An Empirical Model of Bioavailability of Organic Nitro Compounds from Soil. *Toxicology and Applied Pharmacology* , 182 (2), 160-168.
- Remon, E., Bouchardon, J.L., Cornier, B., Guy, B., Leclerc, J.C., and Faure, O. (2005). Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: implications in risk assessment and site restoration. *Environ. Pollut.*, 137, 316-323.
- Rodríguez, R., Basta, N., Casteel, S., & Pace, L. (1999). An In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. *Environmental Science & Technology* , 33, 642-649.
- Rodríguez, R. R., Basta, N. T., Casteel, S. W., Armstrong, F. P., & Ward, D. C. (2003). Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media. *Journal of Environmental Quality* , 32 (3), 876-884.
- Römbke, J. (2006). *ERNTE - Erprobung und Vorbereitung einer praktischen Nutzung ökotoxikologischer Testsysteme*. (J. Römbke, A. Eisenträger, K. Hund-Rinke, S. Jänsch, H. Neumann-Hensel, & H.-J. Schallnaß, Hrsg.) Sidus-Verlag.

- Römbke, J., & Kalsch, W. (2001). Entwicklung eines chronischen Toxizitätstests mit Pflanzen. In *Leitfaden Biologische Testverfahren zur Bodensanierung* (S. 30). Umweltbundesamt.
- Römkens, P., Guo, H.-Y., Chu, C.-L., Liu, T.-S., Chiang, C.-F. (2009a). Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. *J. Soils Sediment*, 9, 216-228, Springer Verlag
- Römkens, P., Guo, H., Chu, C., Liu, T., Chiang, C., & Koopmans, G. (2009b). Prediction of Cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines. *Environmental Pollution*, 157 (8-9), 2435-2444.
- Rotard, W., Christmann, W., Knoth, W., & Mailahn, W. (1995). Bestimmung der resorptionsverfügbaren PCDD/F aus Kieselrot - Simulation der Digestion mit Böden. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 7 (1), 3-9.
- Rotard, W., Mailahn, W., Knoth, W., & Pribyl, J. (1999). Abschätzung der Absorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in kontaminierten Materialien und Böden durch ein in vitro-Digestions-Testsystem. In M. Fischer (Hrsg.), *Beiträge zur umwelthygienischen Standardsetzung* (201-236 Ausg.). Eigenverlag Verein WaBoLu.
- Ruby, M., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., & Sellstone, C. (1996). Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. *Environmental Science & Technology*, 30, 422-430.
- Sartorelli, P., Andersen, H. R., Angerer, J., Corish, J., Drexler, H., Göen, T., et al. (2000). Percutaneous penetration studies for risk assessment. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 8 (2), 133-152.
- Sartorelli, P., Cenni, A., Matteucci, G., Montomoli, L., Novelli, M. T., & Palmi, S. (1999). Dermal exposure assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons: in vitro percutaneous penetration from lubricating oil. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 72 (8), 528-532.
- Sauerbeck, D., & Lübben, S. (1991). Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. *Bericht aus der ökologischen Forschung*, 6.
- Scheffer, F., & Schachtschabel, P. (2002). *Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Akademischer Verlag.
- Schneider, K., Schuhmacher-Wolz, U., Oltmanns, J., & Kalberlah, F. (2004). *Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des Bodens mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Umweltbundesamt.

- Shober A.L., Stehouwer R.C., and MacNeal K.E., (2007). Chemical fractionation of trace elements in biosolid-amended soils and correlation with trace elements in crop tissue. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 38, 1029-1046.
- Schroder, J., Basta, N., Casteel, S., Evans, T., Payton, M., & Si, J. (2004). Validation of the In Vitro Gastrointestinal (IVG) Method to Estimate Relative Bioavailable Lead in Contaminated Soils. *Journal of Environmental Quality* , 33, 513-521.
- Schulz, E., Heinrich, K., & Klimanek, E.-M. (1999). Abschätzung der Mobilität und Verfügbarkeit von Organochemikalien im Boden. In K. Friese, K. Kirschner, & B. Witter (Hrsg.), *Stoffhaushalt von Auenökosystemen der Elbe und ihrer Nebenflüsse* (Bd. 1, S. 174). UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH Sektion Gewässerforschung Magdeburg.
- Schütze, B., & Terytze, K. (2010). Editorial "Bioverfügbarkeit - eine Chance im Flächenrecycling". *Altlasten Spektrum* , 2, 49-50.
- Scott-Fordsmand, J. J., Stevens, D., & McLaughlin, M. (2004). Do Earthworms Mobilize Fixed Zinc from Ingested Soil? *Environmental Science & Technology* , 38 (11), 3036-3039.
- Semenzin, E., Temminghoff, E. J., & Marcomini, A. (2007). Improving ecological risk assessment by including bioavailability into species sensitivity distributions: An example for plants exposed to nickel in soil. *Environmental Pollution* , 148 (2), 642-647.
- Singh, B.R., and Narwal, R.P. (1984). Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil. II. Metal extractability compared with plant metal uptake. *J. Environ. Qual.*, 13, 344-349.
- van der Sloot, H., Comans, R., Meeussen, J., & Dijkstra, J. (2003). *Leaching methods for soil, sludge and treated biowaste*. HORIZONTAL - 23.
- SMUL. (2006). *Handbuch zur Altlastenbehandlung: Teil 7 Detailuntersuchung*. (S. L. für, Hrsg.) Sächsische Druck- und Verlagshaus AG.
- Sousa, J. P., Loureiro, S., Pieper, S., Frost, M., Kratz, W., Nogueira, A. J., et al. (2000). Soil and plant diet exposure routes and toxicokinetics of lindane in a terrestrial isopod. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 19 (10), 2557-2563.
- Stroud, J., Rhodes, A., Semple, K., Simek, Z., & Hofman, J. (2008). Using supercritical fluid extraction to measure the desorption and bioaccessibility of phenanthrene in soils. *Environmental Pollution* , 156 (3), 664-670.
- Stubenrauch, S., Hempfling, R., Simmleit, N., & Doetsch, P. (1994). III. Vorschläge für inhalative Aufnahmeraten. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* , 6 (5), 289-296.

- Stubenrauch, S., Mahr, A., Bauer, D., Koschmieder, H., & Grünhoff, D. (1997). *UMS-System zur Altlastenbeurteilung - Abschlussbericht*. (A. F. focon, Hrsg.) Umweltbundesamt.
- Styrishave, B., Mortensen, M., Krogh, P. H., Andersen, O., & Jensen, J. (2008). Solid-Phase Microextraction (SPME) as a Tool to Predict the Bioavailability and Toxicity of Pyrene to the Springtail, *Folsomia candida*, under Various Soil Conditions. *Environmental Science & Technology*, 42 (4), 1332-1336.
- Sun, H.-W., & Li, J.-G. (2005). Availability of Pyrene in Unaged and Aged Soils to Earthworm Uptake, Butanol Extraction and SFE. *Water, Air, & Soil Pollution*, 166 (1), 353-365.
- Suschke, B., Borris, M., & Rotard, W. (2010). Expositionsabschätzung von Schadstoffen in Böden durch Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit. *Altlasten spektrum*, 19 (02), 71-75.
- Swindell, A., & Reid, B. (2006). Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. *Chemosphere*, 62 (7), 1126-1134.
- Szolar, O., Rost, H., Hirmann, D., Hasinger, M., Braun, R., & Loibner, A. (2004). Sequential supercritical fluid extraction (SSFE) for estimating the availability of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in historically polluted soils. *Journal of Environmental Quality*, 33 (1), 80-88.
- Tang, J., Robertson, B., & Alexander, M. (1999). Chemical-Extraction Methods To Estimate Bioavailability of DDT, DDE, and DDD in Soil. *Environmental Science & Technology*, 33 (23), 4346-4351.
- Tang, X.-Y., Tang, L., Zhu, Y.-G., Xing, B.-S., Duan, J., & Zheng, M.-H. (2006). Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing using an in vitro test. *Environmental Pollution*, 140 (2), 279-285.
- Terytze, K. (2005). *Vergleichende Bewertung der Verfahren und Methoden des Anhanges 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) mit aktuellen Fassungen*. Umweltbundesamt Fachbeirat Bodenuntersuchungen.
- Thakali, S., Allen, H. E., Di, D. M., Ponizovsky, A. A., Rooney, C. P., Zhao, F.-J., et al. (2006). A Terrestrial Biotic Ligand Model. 1. Development and Application to Cu and Ni Toxicities to Barley Root Elongation in Soils. *Environmental Science & Technology*, 40 (22), 7085-7093.
- Thakali, S., Allen, H. E., Di, D. M., Ponizovsky, A. A., Rooney, C. P., Zhao, F.-J., et al. (2006). Terrestrial Biotic Ligand Model. 2. Application to Ni and Cu Toxicities to Plants,

- Invertebrates, and Microbes in Soil. *Environmental Science & Technology*, 40 (22), 7094-7100.
- Thiele, S., & Brümmer, G. (1997). Kennzeichnung des Einflusses der Bodenfeuchte auf die Verfügbarkeit von PAK in belasteten Böden mittels chemischer Extraktionsverfahren. *Mitteilungen der deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 85 (2), 781-784.
- Tian, Y., Wang, X., Luo, J., Yu, H., & Zhang, H. (2008). Evaluation of Holistic Approaches to Predicting the Concentrations of Metals in Field-Cultivated Rice. *Environmental Science & Technology*, 42 (20), 7649-7654.
- Timbrell, J. A. (1989). *Introduction to Toxicology*. Taylor and Francis Ltd.
- Trimble, T. A., You, J., & Lydy, M. J. (2008). Bioavailability of PCBs from field-collected sediments: Application of Tenax extraction and matrix-SPME techniques. *Chemosphere*, 71 (2), 337-344.
- Tokalioglu, S., Kartal, S., and Gultekin, A. (2006). Investigation of heavy-metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential extraction method. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 86, 417-430.
- Tokalioglu, S., Kartal, S., and Gunes, A.A. (2004a). Statistical evaluation of bioavailability of metals to grapes growing in contaminated vineyard soils using single extractants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 84, 691-705.
- Tokalioglu, S., and Kartal, S. (2004b). Bioavailability of soil-extractable metals to tea plant by BCR sequential extraction procedure. *Instrument. Sci. Technol.*, 32, 387-400.
- Türk, T., Pelzer, G., & Schmotz, W. (2001). Zur Rolle der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe im Direktpfad Boden-Mensch - Ableitung von regionalen Maßnahmenwerten nach der Bundes-Bodenschutzverordnung am Beispiel eines Landkreises mit großflächig schädlichen Bodenveränderungen. *Bodenschutz*, 4, 120-126.
- UBA (1999). *Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten - Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden-Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999*. (Umweltbundesamt, Hrsg.) Erich Schmidt Verlag.
- UBA (1999a). *Methoden und Maßstäbe für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten gemäß § 8 des Gesetzes zum Schutz des Bodens (BBodSchG) vom 17.3.1998 sowie § 4*

Abs. 5 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) .
Umweltbundesamt, Hrsg.) Erich Schmidt Verlag.

- Vázquez, S., Moreno, E., and Carpena, R.O. (2008). Bioavailability of metals and As from acidified multicontaminated soils: Use of white lupin to validate several extraction methods. *Environ. Geochem. Health*, *30*, 193-198.
- Validierung und praxisnahe Erprobung biologischer und ökotoxikologischer Tests zur Beurteilung belasteter und sanierter Böden und Substrate: Förderung durch DBU (AZ 15716); Verbundkoordination Dr. W. Kördel (Fh-IME); Abschluss 2001.
- Vijver, M. G., Vink, J. P., Jager, T., van Straalen, N. M., Wolterbeek, H. T., & van Gestel, C. A. (2006). Kinetics of Zn and Cd accumulation in the isopod *Porcellio scaber* exposed to contaminated soil and/or food. *Soil Biology and Biochemistry*, *38* (7), 1554-1563.
- Vijver, M., Vink, J., Miermans, C., & van Gestel, C. (2003). Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. *Soil Biology and Biochemistry*, *35*, 125-132.
- Vijver, M. (2000). *The impact of soil characteristics on metal bioavailability - Metal accumulation by different soil organisms*. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
- Vink, K., Tompot, A., Hermans, M., van Straalen, N. M., Dewi, I., & Bedaux, J. (1995). The importance of the exposure route when testing the toxicity of pesticides to saprotrophic isopods. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *14* (7), 1225-1232.
- Wagner, R., Schatten, R., Terytze, K., Hund-Rinke, K., & Vogel, I. (2010). Beurteilung der Wirkung der bioverfügbaren Anteile von MKW und PAK von Altlastenflächen mit Hilfe ökotoxikologischer Testverfahren. *Altlasten Spektrum*, *2*, 76-80.
- van der Wal, L., Jager, T., Fleuren, R. H. L. J., Barendregt, A., Sinnige, T. L., van Gestel, C. A. M. & Hermens, J. L. M. (2004). Solid-Phase Microextraction To Predict Bioavailability and Accumulation of Organic Micropollutants in Terrestrial Organisms after Exposure to a Field-Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, *38* (18), 4842-4848.
- Wang, M.-J., & Jones, K. C. (1994). Uptake of Chlorobenzenes by Carrots from Spiked and Sewage Sludge-Amended Soil. *Environmental Science & Technology*, *28* (7), 1260-1267.
- Wester, R. C., Maibach, H. I., Sedik, L., Melendres, J., & Wade, M. (1993). In vivo and in vitro percutaneous absorption and skin decontamination of arsenic from water and soil. *Fundamental and Applied Toxicology*, *20* (3), 336-340.

- Wester, R. C., Maibach, H. I., Sedik, L., Melendres, J., DiZio, S., & Wade, M. (1992). In vitro percutaneous absorption of cadmium from water and soil into human skin. *Fundamental and Applied Toxicology* , 19 (1), 1-5.
- Wester, R. C., Maibach, H. I., Sedik, L., Melendres, J., Wade, M., & Dizio, S. (1993). Percutaneous Absorption of Pentachlorophenol from Soil. *Fundamental and Applied Toxicology* , 20 (1), 68-71.
- Wester, R. C., Maibach, H. I., W., D. A., Sedik, L., Melendres, J., Liao, C., et al. (1990). Percutaneous absorption of [14C]DDT and [14C]benzo[a]pyrene from soil. *Fundamental and Applied Toxicology* , 15 (3), 510-516.
- van de Wiele, T. R., Verstraete, W., & Siciliano, S. D. (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Release from a Soil Matrix in the In Vitro Gastrointestinal Tract. *Journal of Environmental Quality* , 33 (4), 1343-1353.
- Wilke, B.-M., & Fleischmann, S. (2001). Ökotoxikologische Testbatterien. In *Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung* (S. 13). Umweltbundesamt.
- Williams, T., Rawlins, B., Smith, B., & Breward, N. (1998). In-Vitro Determination of Arsenic Bioavailability in Contaminated Soil and Mineral Beneficiation Waste from Ron Phibun, Southern Thailand: A Basis for Improved Human Risk Assessment. *Environmental Geochemistry and Health* , 20, 169-177.
- Wittsiepe, J., Erlenkämper, B., Welge, P., Hack, A., & Wilhelm, M. (2007). Bioavailability of PCDD/F from contaminated soil in young Goettingen minipigs. *Chemosphere* , 67 (9), 355-364.
- Yang, J. J., Roy, T. A., Krueger, A. J., Neil, W., & Mackerer, C. R. (1989). In vitro and in vivo percutaneous absorption of benzo[a]pyrene from petroleum crude-fortified soil in the rat. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 43 (2), 207-214.
- Zeddel, A., Machtolf, M., Barkowski, D., & Sohr, A. (2002). Leichtflüchtige Schadstoffe im Boden - orientierende Hinweise zur Bewertung von Stoffkonzentrationen in der Bodenluft beim Wirkungspfad Boden-Innenraumluft-Mensch für Wohngebiete. *Altlasten Spektrum* , 2, 78-88.
- Zeien, H. & Brümmer, G. W. (1989). Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* , 59-1, 505-510.

Zhang, M.K., Zhou, C., and Huang, C.Y. (2006). Relationship between extractable metals in acid soils and metals taken up by tea plants. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 37, 347-361.

Gesetze, Verordnungen, Normen und Richtlinien

Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) – Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten – vom 17. März 1998. BGBl. I 1998, S. 502ff .

Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999. BGBl. I 1999., S. 1554ff .

DIN EN 71-3, November 2002. Sicherheit von Spielzeug - Teil 3: Migration bestimmter Elemente .

DIN EN 481, September 1993. Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel .

DIN ISO 11466, Juni 1997. Bodenbeschaffenheit - Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente .

E DIN ISO 17402, Dezember 2007. Bodenbeschaffenheit - Anleitung zur Auswahl und Anwendung von Verfahren für die Bewertung der Bioverfügbarkeit von Kontaminanten im Boden und in Bodenmaterialien .

DIN ISO TS 17924 , Dezember 2008. Bodenbeschaffenheit - Bewertung der Exposition des Menschen durch orale Aufnahme von Boden und Bodenmaterial - Anleitung zur Anwendung und Auswahl von physiologienahen Extraktionsverfahren für die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von Metallen im Boden .

E DIN 19527, Mai 2010. Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg .

DIN 19528, Januar 2009. Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest .

- DIN 19529, Januar 2009. Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren mit einem Wasser-/ Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Übereinstimmungsuntersuchung .
- DIN 19738, Juli 2004. Bodenbeschaffenheit - Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial .
- DIN 19747, Juli 2009. Untersuchung von Feststoffen – Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen .
- DIN 38414-4, Oktober 1984. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4) .
- Guidance Document on Dermal Absorption (2004). *Guidance Document on Dermal Absorption* .
- ISO 18772, Februar 2008. Soil quality - Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing in soils and soil materials .
- ISO/TS 21268-1, Juli 2007. Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 1: Batch test using a liquid to solid ratio of 2 l/kg dry matter .
- ISO/TS 21268-2, Juli 2007. Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter .
- ISO/TS 21268-3, Juli 2007. Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 3: Up-flow percolation test .
- ISO/TS 21268-4, November 2007. Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials – Part 4: Influence of pH on leaching with initial acid/base addition .
- OECD Guideline For The Testing Of Chemicals (2004). Skin Absorption: in vitro Method .
- Technische Regeln für Gefahrstoffe 401 (2010). Gefährdung durch Hautkontakt Ermittlung – Beurteilung – Maßnahmen .
- Technische Regeln für Gefahrstoffe 402 (2010). Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition .

Internetquellen

- <http://stars.uba.de/stars/>
- <http://www.baua.de/>
- <http://www.bgs.ac.uk/barge/home.html>
- <http://www.cleanuplevels.com/>
- <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp>
- <http://www.efsa.europa.eu/>
- http://www.epa.gov/region8/r8risk/hh_rba.html
- <http://www.eugris.info/>
- <http://www.exponent.com/bioavailability/>
- <http://www.geo.fu-berlin.de/geog/fachrichtungen/physgeog/umwelt/forschung/biorefine/>
- <http://www.oecd.org/>
- <http://www.reach-info.de/ubareach.htm>
- <http://www.rivm.nl/interspeciesinfo/>
- <http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/>

Anhang 1

Methodenkurzbeschreibung

- I. Porenwasser – statische Verfahren
 - I.1 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten zwischen Boden und Porenwasser
 - I.2 Bodensättigungsextrakt
 - I.3 Bodenextraktion mit CaCl_2 -Lösung bzw. Wasser
 - I.4 Bodenextraktion mit NH_4NO_3 -Lösung

- II. Erfassung potentiell verfügbarer Schadstoffanteile – statische Verfahren
 - II.1 Bodenextraktion unter Variation des pH-Wertes
 - II.2 Bodenextraktion mit Komplexbildnern – sequentielle Extraktion
 - II.3 Bodenextraktion mit organischen Lösungsmitteln
 - II.4 Dreiphasen-Extraktion

- III. Dynamische Verfahren
 - III.1 Perkolations-tests
 - III.2 Superkritische Extraktion mit CO_2
 - III.3 SPME (Solid phase microextraction)
 - III.4 DGT-Extraktion (diffuse gradient in thin films)

- IV. Physiologienahe in-vitro-Verfahren
 - IV.1 Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit
 - IV.2 Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit nach Ertl

Extraktionsverfahren zur Erfassung verfügbarer Schadstoffanteile in Böden**I. Porenwasser – statische Verfahren****I.1 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten zwischen Boden und Porenwasser**Prinzip:

Der auf 2 mm gesiebte Boden wird mit einer Testlösung versetzt und geschüttelt. Verwendet wird eine 0,01 M CaCl₂-Lösung, die verschiedene Konzentrationen an Testsubstanz enthält (in der Regel 5 verschiedene Konzentrationen).

Bestimmt wird

- die Adsorptionskinetik (in der Regel 0 – 48 Stunden), um zu ermitteln, wann das Gleichgewicht zwischen Wasserphase und Festphase erreicht ist und ob dieses überhaupt erreicht wird (z. B. durch schnellen abiotischen und/oder biotischen Abbau der Testsubstanz).
- die Massenbilanz, um zu belegen, dass kein signifikanter Abbau, irreversible Bindung oder Zersetzung der Testsubstanz stattfindet.
- der Adsorptionskoeffizient nach Freundlich (K_f) sowie die bei apolaren Stoffen übliche Sorptionskonstante bezogen auf den Humusgehalt des Bodens (K_{OC})
- die Desorption

Abtrennung von Bodenpartikeln von der Lösung nach dem Schütteln durch Zentrifugation

Richtlinie: OECD 106

Verwendung der Daten:

- Abschätzung einer möglichen Geoakkumulation
- Berechnung des Stoffeintrages in Oberflächengewässer über Oberflächenabfluss und oberflächennahen „Interflow“
- Berechnung des Stofftransportes in der ungesättigten Bodenzone ins Grundwasser
- Abschätzung verfügbarer Schadstoffanteile und deren Wirkung auf Bodenorganismen sowie Pflanzenaufnahme, insbesondere dann wenn Konzentrationen im Porenwasser nicht bestimmt wurden.

Kommentare:

Wenn der Humusgehalt in Böden die dominierende Sorptionsmatrix von Böden darstellt, ist eine Normierung auf den Kohlenstoffgehalt sinnvoll. Dies wird insbesondere bei

landwirtschaftlich genutzten Böden praktiziert, da durch die Bearbeitung sich offensichtlich eine Humusfraktion im Boden mit vergleichbaren sorptionsrelevanten Eigenschaften aufbaut. Für Metalle sind neben dem Humus weitere Matrixkomponenten wie verschiedene Oxide und Tonminerale sorptionsrelevant. Daher ist eine Normierung auf eine dominierende Komponente nicht möglich. Wesentlich für Metalle und dissoziierende Stoffe ist die zum Teil starke Abhängigkeit vom jeweiligen pH-Wert des Bodens.

I.2 Bodensättigungsextrakt

Prinzip:

Zur Herstellung des Bodensättigungsextrakts wird das vorgefeuchtete Bodenmaterial in Zentrifugenbecher überführt. Bidestilliertes Wasser wird unter ständigem Rühren langsam zugegeben, bis die Fließgrenze erreicht ist. Die Bodenpaste wird für 24 h bei 5 °C aufbewahrt und anschließend zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird dekantiert und membranfiltriert (nur für anorganische Stoffe geeignet).

Richtlinie: Beschrieben in der BBodSchV (Anhang 1, Pkt. 3.1.2)

Verwendung der Daten:

Abschätzung einer möglichen Grundwassergefährdung (siehe Prüfwerte zur Beurteilung des Wirkpfades Boden – Grundwasser der BBodSchV)

Kommentare:

Das Verfahren hat sich als nicht normungsfähig erwiesen. Da die Herstellung der Bodenpaste nicht exakt beschrieben werden kann, sind die Abweichungen bei Ringtests hoch. Auch technische Verfeinerungen insbesondere in der Ausgestaltung der Zentrifugenbecher waren letztendlich nicht Zielführend.

I.3 Bodenextraktion mit CaCl₂-Lösung bzw. Wasser

Prinzip:

Aufbereitete und gesiebte Bodenmaterialien, in der Regel mit einer Korngröße zwischen 2 mm (Feinboden) und 10 mm (Altlastenflächen), werden im Verhältnis 1:2 bzw. 1:10 mit Wasser bzw. CaCl₂-Lösung über 24 h geschüttelt. Zur Abtrennung des Bodens von der wässrigen Phase wird zentrifugiert und filtriert. Die Abtrennungsschritte für die Analyse anorganischer bzw. organischer Kontaminanten sind in den verschiedenen Vorschriften unterschiedlich exakt beschrieben.

Richtlinien:

E DIN 19527 Extraktion mit Wasser (Wasser/Feststoff-Verhältnis 2:1)

DIN ISO/TS 21268-1 Extraktion mit 1 mM CaCl₂-Lösung (Wasser/Feststoff-Verhältnis 2:1)

DIN ISO/TS 21268-2 Extraktion mit 1 mM CaCl₂-Lösung (Wasser/Feststoff-Verhältnis 10:1)

Verwendung der Daten:

Bestimmung der Schadstoffkonzentration im Porenwasser belasteter Böden hinsichtlich Abschätzung einer möglichen Grundwasserbelastung sowie Erfassung verfügbarer Schadstoffkonzentrationen für Pflanzen- und Bodenorganismen.

Kommentare:

Durch das Schütteln der Bodensuspension über 24 h findet eine intensive Durchmischung statt. Des Weiteren können Bodenaggregate zerstört werden. Dies kann – verglichen mit den Säulenverfahren – zu etwas höheren Werten im Bodenuelat führen. Da die Methode jedoch einfach durchzuführen ist, wird sie oft eingesetzt. Die analytisch aufgearbeitete Porenlösung enthält neben den frei gelösten Kontaminanten auch den Anteil, der komplexiert (z. B. am DOM gebunden) in der Porenlösung vorliegt. Neuere Erkenntnisse zeigen, dass z. B. die Bodenvorbereitung (z. B. Trocknen des Bodens) einen signifikanten Einfluss auf die DOM-Konzentration im Eluat haben kann. Viele Versuche wurden auch mit anderen CaCl₂-Lösungen (z. B. 0.01 M CaCl₂-Lösung) durchgeführt, wobei die Ca²⁺-Konzentration wiederum Auswirkungen auf die Aggregatstabilität und somit auf den DOM-Gehalt und die Trübe der Eluate haben kann.

I.4 Bodenextraktion mit 1 M NH₄NO₃-Lösung

Prinzip:

Der auf 2 mm gesiebte Boden wird mit einer 1 M Ammoniumnitratlösung im Feststoff/Lösungs-Verhältnis von 1:2,5 für 120 Minuten bei 20°C und unter Verwendung eines Über-Kopf-Schüttelgerätes extrahiert. Die Phasentrennung erfolgt über Zentrifugation (1000xg für 10 Minuten) und Filtration (0,45 µm). Die Elementkonzentrationen werden dann mit geeignetem Analyseverfahren im Eluat bestimmt.

Richtlinie: DIN ISO 19730

Verwendung der Daten:

Die Extraktion mit Ammoniumnitratlösung hat sich als geeignetes Instrument zur Einschätzung der leicht löslichen Spurenelementfraktion in Böden erwiesen. Für die weniger

stark sorbierenden Metalle wird die Konzentration im Eluat zur Abschätzung der Pflanzenverfügbarkeit herangezogen.

Kommentare:

Zur Bestimmung der Eluatkonzentrationen im Porenwasser und der für die Pflanzenaufnahme verfügbaren Gehalte wird neben der Extraktion mit NH_4NO_3 auch verbreitet die Extraktion mit CaCl_2 -Lösung eingesetzt.

II. Erfassung potentiell verfügbarer Schadstoffanteile – statische Verfahren

II.1 Bodenextraktion unter Variation des pH-Wertes

Prinzip:

Mehrere einzelne Messproben werden bei einem konstanten L/S-Verhältnis von 10:1 eluiert. Die Elutionsmittel enthalten verschiedene vorher ausgewählte Mengen an Säure oder Base und eine geringe Konzentration an CaCl_2 (1 mM). Am Ende der Elutionszeit (24 Stunden) sollte ein stabiler pH-Wert erreicht sein. Jedes Elutionsmittel wird zu Beginn der Prüfung in drei Schritten hinzugefügt. Mindestens acht endgültige pH-Werte sind für die vollständige Prüfung erforderlich, die den Bereich von pH=4 bis pH=12 umfasst. Nach Zentrifugation und Filtration wird die Konzentration im Eluat gemessen.

Die Prüfung kann auch beim pH-Stat-Verfahren unter Anwendung einer kontinuierlichen pH-Wert-Kontrolle mit automatischer Titrier-Einrichtung durchgeführt werden.

Richtlinie: DIN ISO TS 21268-4

Verwendung der Daten:

Eine Elution bei pH 4,0 soll bei Böden Rückschlüsse geben, wenn Böden versauern oder der Stofftransport durch versauerte Unterböden erfolgt. Die gleichzeitig ermittelte Säureneutralisationskapazität ist ein Maß für die Pufferkapazität des untersuchten Bodens.

Kommentare:

Die Untersuchung bis zu einem pH-Wert von 12 kommt aus dem Abfallbereich. Böden haben in der Regel keinen pH-Wert oberhalb von pH = 8.

Eine Elution bei pH-Wert = 4 erfasst jedoch noch nicht den potentiell verfügbaren Schadstoffanteil. Hierzu muss der pH-Wert weiter abgesetzt werden.

II.2 Bodenextraktion mit Komplexbildnern – sequentielle Extraktion

Prinzip:

Bodenproben werden in mehreren Schritten nacheinander mit verschiedenen Extraktionsmittel extrahiert. Dabei steigt die Extraktionskraft des Extraktionsmittels bei jeder Stufe. Somit wird versucht die Bindungsformen der Metalle an den verschiedenen Matrixbestandteilen zu erfassen.

Richtlinie: Das Verfahren ist bisher nicht genormt.

Verwendung der Daten:

Durch die aufwändigen Extraktionsverfahren mit sieben Teilschritten erhält man einen Einblick, wie fest die Metalle an der Bodenmatrix gebunden sind und welche Anteile unter bestimmten Milieubedingungen freigesetzt werden können.

Kommentare:

Da das Verfahren sehr zeit- und arbeitsaufwändig ist, hat es keinen Eingang in die Routineuntersuchungen gefunden. Bausteine der Extraktionsabfolge werden jedoch genutzt um nach geeigneten Extraktionsverfahren zu suchen, um bioverfügbare Schadstoffanteile zu erfassen.

Die

Tabelle 1 zeigt die Extraktionsabfolge.

Tabelle 1: Sequentielles Extraktionsschema (nach Zeien & Brümmer, 1989)

Fraktion	Extraktionsmittel	Extraktionszeit	Bindungsform
1. Mobile Fraktion	1 M NH ₄ NO ₃	24 h schütteln	wasserlösliche und austauschbare Schwermetalle sowie leicht lösliche metallorganische Komplexe
2. Leicht nachlieferbare Fraktion	1 M NH ₄ OAc pH 6,0	24 h schütteln	spezifisch adsorbierte, oberflächennah okkludierte und an CaCO ₃ gebundene Formen sowie metallorganische Komplexe geringer Bindungsstärke

3. In Mn-Oxiden, okkludierte Fraktion	0,1 M NH ₂ OH-HCl +1 M NH ₄ OAc pH 6,0 bzw. 5,5	30 Min schütteln	restliche spezifisch adsorbierte Formen und geringe Anteile organisch gebundener Metalle
4. organisch gebundene Fraktion	0,025 M NH ₄ -EDTA pH 4,6	90 Min schütteln	organisch gebundene Fraktion
5. In schlecht kristallinen Fe-Oxiden okkludierte Fraktion	0,2 M NH ₄ - Oxalatpuffer pH 3,25	4 h schütteln	an schlecht kristallinen Fe-Oxiden gebundene Fraktion
6. In kristallinen Fe-Oxiden okkludierte Fraktion	0,1 M Ascorbinsäure in 0,2 M Oxalatpuffer pH 3,25	30 Min kochen	an kristallinen Fe-Oxiden gebundene Fraktion
7. Residual gebundene Fraktion	Königswasser	24 h schütteln	Gesamtgehalte

II.3 Bodenextraktion mit organischen Lösungsmitteln

Prinzip:

Der gesamte extrahierbare Schadstoffanteil im Boden wird durch sogenannte erschöpfende Extraktionsmethoden (z. B. Dichlormethan, Soxhlet-Extraktion mit Toluol für PAK) bestimmt. Im Gegensatz dazu werden bei der Bodenextraktion zur Erfassung des potentiell verfügbaren Schadstoffanteils sogenannte „schwache“ bzw. „milde“ Extraktionsmittel eingesetzt. Bei diesen „milden“ Extraktionsverfahren handelt es sich um Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische wie z. B. Butanol, Methanol oder deren Mischungen mit Wasser, die den leicht extrahierbaren Schadstoffanteil erfassen. Dieser leicht extrahierbare Schadstoffanteil soll mit dem verfügbaren Schadstoffanteil übereinstimmen.

Richtlinie: Nicht vorhanden

Verwendung der Daten:

Die Methode ist in der ISO 17402 zur Abschätzung einer für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffkonzentration aufgeführt. Weitere Korrelationen (z. B. Akkumulation in Regenwürmern) wurden untersucht.

Kommentare:

Den Extraktionsverfahren mit „schwachen“ organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen liegt kein Prinzip zugrunde, es sind rein empirische Methoden.

II.4 3-Phasen ExtraktionPrinzip:

Bodenproben (1. Phase Bodenmatrix) werden mit Wasser (2. Phase) geschüttelt. Gleichzeitig wird die Wasserphase durch eine sorptive Phase (3. Phase, Tenax oder Cyclodextrin (HPCD)) extrahiert. Durch diese Kombination wurden letztendlich von der Bodenmatrix alle organischen Kontaminanten abgelöst, die mit der Wasserphase (Porenwasser) im Gleichgewicht stehen. Nach einer festgelegten Schüttelzeit (z.B. 24 Stunden) wird die dritte Phase abgetrennt. Die in dieser Phase angereicherten Kontaminanten werden mit geeigneten organischen Lösungsmitteln eluiert und analysiert.

Richtlinie: Ein Richtlinienentwurf wird derzeit in ISO/TC 190/ SC7/WG 8 erarbeitet.

Verwendung der Daten:

Mit der Methode wird der potentiell verfügbare Anteil organischer Kontaminanten erfasst. Dies entspricht der maximalen Menge, die hinsichtlich einer Verlagerung zum Grundwasserleiter oder für die Aufnahme durch Pflanzen und Bodenorganismen zur Verfügung steht.

Kommentare:

Die Methode wird derzeit in der ISO Arbeitsgruppe ISO/TC 190/ SC7/WG 8 genormt. Es fehlen jedoch noch grundlegende Untersuchungen hinsichtlich der Robustheit des Verfahrens, ihres Einsatzes bei verschiedenen Schadstoffgruppen und eine Validierung durch einen Ringtest.

Von Seiten der Bodenbewertung besteht Bedarf an der Methode.

III. Dynamische Verfahren**III.1 Perkolations-tests**Prinzip:

Das Bodenmaterial wird in eine Säule gepackt und mit Wasser bzw. 1 mM CaCl₂-Lösung im kontinuierlichen Aufwärtsstrom durchströmt. Die Säulengröße hängt von der Körnung des Materials und der benötigten Menge an Eluat ab. Das Verfahren ist für die Bestimmung des

Auslaugungsverhaltens von anorganischen und organischen Bestandteilen aus Böden und Bodenmaterialien geeignet. Es werden mehrere Fraktionen gesammelt und analysiert, beginnend bei einem L/S-Verhältnis von 0,1 bis zu einem L/S-Verhältnis von 10.

Richtlinien: DIN 19528, DIN ISO/TS 21268-3

Verwendung der Daten:

Der vollständige Test ergibt Daten zum zeitabhängigen Elutionsverhalten der untersuchten Stoffe aus Böden und somit einen Grunddatensatz zur Vorhersage des Schadstoffaustrags. Der Test kann auch auf eine einmalige Probenahme bei einem L/S-Verhältnis von 2:1 verkürzt werden. Dabei verliert er jedoch den Anspruch auf eine grundlegende Charakterisierung mit Angaben zur Auslaugungskinetik.

Kommentare:

DIN 19528 und DIN ISO/TS 21268-3 sind im Aufbau vergleichbar. DIN 19528 wurde jedoch gezielt für die deutsche Gesetzgebung weiterentwickelt und mit einem Ringtest validiert. Die weitere Validierung und die Überprüfung der Gleichwertigkeit des Eluates bei einem L/S-Verhältnis von 2:1 mit DIN 19529 bzw. DIN 19527 sind in Bearbeitung.

III.2 Superkritische Extraktion mit CO₂

Prinzip:

Boden bzw. Bodenmaterial wird in eine Stahlsäule gefüllt und dieses mit über Druck verflüssigtem CO₂ eluiert. Durch Variation der Extraktionsbedingungen wie Druck, Temperatur, CO₂-Flussrate und Extraktionszeit kann die Extraktionsausbeute variiert werden. So sollen z.B. bei geringerem Druck und relativ niedriger Temperatur die verfügbaren Anteile organischer Schadstoffe eluiert werden. Harsche Bedingungen führen dann zur Bestimmung des Gesamtgehaltes.

Richtlinie: Das Verfahren wurde bisher nicht genormt.

Verwendung der Daten:

Es wird versucht durch Variation der Extraktionsbedingungen die Korrelationen zwischen extrahierter Menge und biologischen Endpunkten wie Pflanzenaufnahme und Wirkung auf Bodenorganismen zu optimieren.

Kommentare:

Die Autoren weisen darauf hin, dass flüssiges CO₂ vergleichbare Elutionseigenschaften wie Wasser hat. Eine Standardisierung der Extraktionsbedingungen wäre nötig, um Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen mit einander vergleichen zu können.

Die folgende Tabelle zeigt einen Vorschlag:

Extraktionsbedingungen	SFE Einstellungen	Desorptionsfraktion des Schadstoffs
mild	12.0 MPa, 50 °C, 30min	„schnell“
moderat	40.0 MPa, 50 °C, 30min	„moderat“
hart	40.0 MPa, 100 °C, 30min	„langsam“
sehr hart	40.0 MPa, 150 °C, 30min	„sehr langsam“

III.3 SPME (solid Phase microextraction)

Prinzip:

SPME ist ein schnelles und einfaches Probenanreicherungs- und Vorbereitungsverfahren. Chemisch inerte Fasern (z.B. fused silica) werden mit geeigneten Adsorbentmaterialien beschichtet. Oft wird Polydimethylsiloxan (PDMS) verwendet. Unterschieden wird zwischen direkter Extraktion, Dampfraumextraktion und membrangeschützter SPME. Bei der direkten Extraktion wird die beschichtete Faser für eine bestimmte Zeit in die die Analyten enthaltene Lösung getaucht. Die Eichung erfolgt unter identischen Bedingungen. Nach der Anreicherungsphase kann die Faser direkt in den Injektor des GC eingeführt werden. Bei der Nutzung einer HPLC-Anlage ist ein spezielles Interface zur Extraktion der Faser nötig.

Bei stark belasteten Lösungen ist der Schutz der Faser durch eine Membran angebracht (membrangeschützte SPME). Bei der Bestimmung flüchtiger Analyten empfiehlt sich die Dampfraumextraktion. Dabei wird die Probe in eine Flasche gefüllt, die Faser im Dampfraum über der Probe angebracht und die Flasche gasdicht verschlossen.

Richtlinie: DIN 38407 für die Bestimmung von Analyten in wässriger Lösung

Verwendung der Daten:

SPME ist eine einfache und schnelle Methode ohne Lösungsmittelverbrauch zur Bestimmung von Analytkonzentrationen in wässrigen Lösungen. Durch die geringe Masse der beschichteten Faser wird während der Adsorption das Gleichgewicht zwischen gelöster

und an Partikel gebundener bzw. komplexierter Stoffmenge praktisch nicht gestört, so dass die frei gelöste und schwach sorbierte Fraktion erfasst wird.

Kommentare:

Für Bodenlösungen ist noch die Robustheit der Methode abzuklären. Da bei der „klassischen“ Analytik des Porenwassers bzw. der Bodeneluat alle vorliegenden Formen (gelöst, komplexiert und an Partikel gebunden) erfasst werden, sind die Analyseergebnisse nicht gleichwertig. Für eine Prognose bzw. Bewertung wäre die Kenntnis des frei gelösten Anteils jedoch wertvoll.

III.4 Diffuse Gradients in thin films (DGT)

Prinzip:

Der Sammler besteht aus einer Gelschicht kombiniert mit einer Adsorptionsschicht (z.B. Ionenadsorberharz). Der Sammler kann nun in Porenwasser oder feuchten Boden eingesetzt werden. Die in der Bodenlösung vorliegenden Metallionen, einschließlich der komplex gebundenen Metallionen können nun durch die Gelschicht aufgrund des sich einstellenden Konzentrationsgradienten zur Adsorptionsschicht migrieren und werden dort für die spätere Analyse adsorbiert.

Richtlinie: die Methode ist bisher nicht standardisiert

Verwendung der Daten:

Wie im Bericht ausgeführt, wird die Methode benutzt, um die für Pflanzen und Bodenorganismen verfügbaren Konzentrationen zu bestimmen.

Kommentare:

Die Methode ist insbesondere in Hinblick auf Standardisierung und Eichung wesentlich aufwändiger als ein „einfaches“ Elutionsverfahren.

IV. Physiologienahe in-vitro-Verfahren

IV.1 Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit

Prinzip:

In-vitro-Simulation der Mobilisierung von bodengebundenen organischen und anorganischen Schadstoffen im Verdauungstrakt unter Verwendung von synthetischen Verdauungssäften mittels sequentieller Extraktion.

Untersuchungsverfahren:

Zur Prüfung der Resorptionsverfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe wird aus mindestens 100 g des Ausgangsmaterials das Bodenmaterial der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm abgesiebt. Für anorganische Schadstoffe wird mit einem Analysensieb aus Polyamid und für organische Schadstoffe mit einem Analysensieb aus Edelstahl gesiebt.

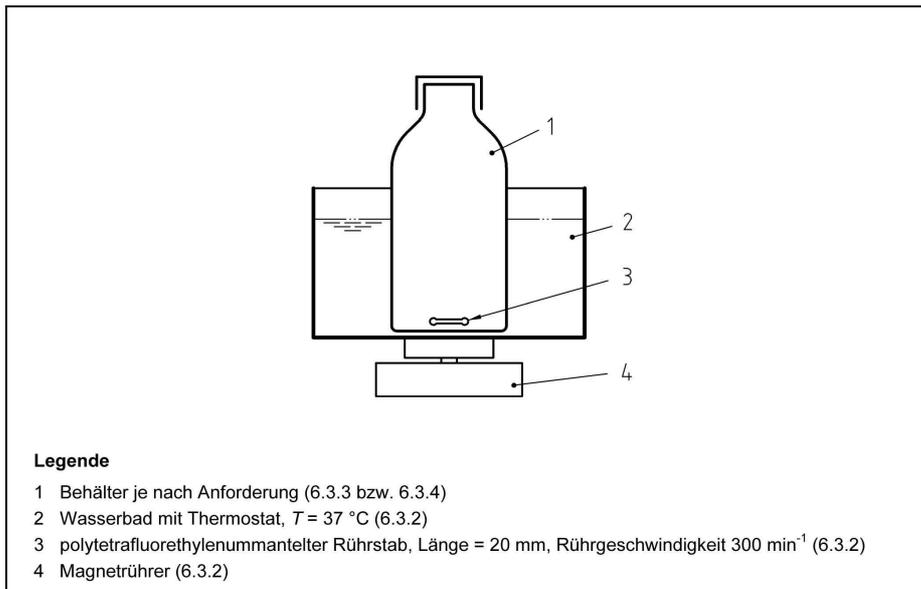


Abbildung 1: Apparatur mit Probenbehälter, Wasserbad und Rührvorrichtung zur Prüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen (mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Rotard)

Es werden 2 g des kontaminierten Materials in 100 ml synthetischen Magensaft suspendiert und wird mit 10%iger HCl auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt. Unter physiologienahen Bedingungen wird die Suspension für 2 h bei konstanter Temperatur von 37 °C stetig bewegt. Dies kann in einem Schüttelwasserbad (Schüttelfrequenz von 200 min^{-1}) erfolgen oder in einem Wasserbad und Magnetprüfer mittels eines polytetrafluorethylenummantelten Rührstabes (300 min^{-1}) durchgeführt werden (siehe **Abbildung 1**). Es kann dem Verdauungsansatz noch Vollmilchpulver hinzugegeben werden. Die Zugabe wird von Prof. Dr. Rotard nicht empfohlen. Nach 2 h wird der Lösung 100 ml synthetischen Darmsaft hinzugefügt und der pH-Wert mittels NaHCO_3 auf 7,5 eingestellt. Die Mobilisierung der Schadstoffe mit dem synthetischen Darmsaft dauert 6 h, wobei der pH-Wert gehalten werden muss. Nach dem Mobilisierungstest wird die Prüfmischung für 20 min bei 7.000 g zentrifugiert. Die mobilisierbaren Schadstoffe gelangen in die überstehende Lösung, die partikelgebundenen Schadstoffe verbleiben im Sediment. Die überstehende Lösung wird dekantiert. Das Sediment wird in 30 ml destilliertem Wasser 0,2 h gerührt, und abermals

zentrifugiert. Die dabei überstehende Lösung wird erneut dekantiert und der bereits dekantierten Lösungen vereinigt. Die resorptionsverfügbare bzw. mobilisierbare Anteil wird in der Testlösung bestimmt, mit dem Gesamtgehalt im Ausgangsmaterial gegenübergestellt und die Resorptionsverfügbarkeit in Prozent berechnet.

Richtlinien: DIN 19738:2004-07, DIN ISO/TS 17924:2008-12

Interpretation der Daten:

Die experimentell ermittelten mobilisierbaren Schadstoffgehalte sind resorptionsverfügbar, wobei die tatsächliche Resorption von verschiedenen Faktoren abhängt.

Kommentare:

Es bedarf einer Harmonisierung zwischen der DIN 19738:2004-07 und der DIN ISO/TS 17924:2008-12 bezüglich der Eignung für organische Kontaminanten, wofür das Verfahren DIN 19738 geeignet ist, hingegen die DIN ISO/TS 17924 ausschließlich für anorganische Stoffe bzw. Metalle repräsentativ ist.

Bisher geprüfte Kontaminanten und in Korrelation mit in-vivo-Daten zur Bioverfügbarkeit in verunreinigten Böden gemäß DIN ISO/TS 17924:2008-12 sind Blei, Cadmium, Nickel und Arsen.

IV.2 Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit nach Ertl

Prinzip:

Das physiologienaher in-vitro-Verfahren simuliert die Freisetzung von boden- und hausstaubgebundenen (bisher) organischen Schadstoffen auf der Haut unter Verwendung einer Elutionsmethode mit künstlichen Schweißpräparat.

Untersuchungsverfahren:

Es wurde eine eigene Rezeptur für einen künstlichen Schweiß-Oberflächenfilm erstellt, der im Wesentlichen aus Kochsalz, Milchsäure, Aminosäuren und Lipide besteht (pH-Wert 5,2). Es werden 6 ml der künstlichen Schweißlösung mit 60 mg Hausstaub zusammen 1 h bei 32°C eluiert, bei einem ähnlichen Feststoff/Wasser-Verhältnis wie in der DIN 19738. Die Elution erfolgt auf einem Reagenzglas-Rotator in verschlossenen Zentrifugengläsern, die anschließend zentrifugiert und mittels GC-MS analysiert werden.

Richtlinie: Nicht vorhanden

Interpretation der Daten:

Die experimentell ermittelten mobilisierbaren Schadstoffgehalte werden als resorptionsverfügbar bzw. penetrationsverfügbar für die Aufnahme über die Haut bezeichnet.

Kommentare:

Das Verfahren stellt eine kostengünstige und leicht reproduzierbare Methode dar.

Ergebnisse der Befragung der Fachbehörden zu Untersuchungen und Erfahrungen im Umgang mit der Resorptionsverfügbarkeit von prioritären Schadstoffen aus Böden und Bodenmaterialien (April – Juli 2010)

Das Umweltbundesamt hat im Zeitraum von April bis Juli 2010 eine Umfrage bei den Unteren Bodenschutzbehörden durchgeführt. Es wurden die Erfahrungen im Umgang mit einem ausgewählten Untersuchungsverfahren, und zwar nur die Untersuchung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738, bei Böden und Bodenmaterialien hinterfragt. Der Anteil von 48% Rückläufern wird als sehr hoch eingeschätzt.

An 420 Behördenadressen wurden jeweils 14 Fragen übermittelt. Nachfolgend wird eine Auswahl von Antworten präsentiert:

Die Frage, ob der Bewertungsansatz der Resorptionsverfügbarkeit bekannt ist, wurde mit 29% „sehr gut oder gut“ und 71% „kaum oder nicht bekannt“ beantwortet.

Analog wird die Frage beantwortet, ob entsprechende Untersuchungen bereits veranlasst wurden:

23% „ja“ und 77% „nein“.

Wer das Verfahren kennt, wendet es offensichtlich auch an.

Von den 23% der Befragten, die Untersuchungen schon veranlasst haben erklärten 65%, dass der Ansatz hilfreich gewesen ist. 22% berichten über eingeschränkten Nutzen.

Mit unserer Umfrage ist nicht zu klären gewesen, warum sich ein eingeschränkter Nutzen ergab.

Je nach dem mit welcher Erwartungshaltung der Bearbeiter derartige durchführen lässt, wird auch der Erfolg subjektiv bewertet. Im Prinzip müssten alle Untersuchungen hilfreich sein, auch wenn z. B. für die entsprechende Liegenschaft eine negative Bewertung resultiert.

Von denen, die den Ansatz als hilfreich betrachten, empfehlen 88% die Aufnahme entsprechender Verfahren in die BBodSchV. Gegen eine solche Aufnahme prachen sich 6% der Antworten aus.

Die Frage nach den erwarteten Auswirkungen in der Verwaltung, wenn Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit in die BBodSchV aufgenommen würden beantworteten 75% mit „Erleichterung“ und 9% mit „Erschwernis“.

Interessant ist auch welche Schadstoffe bislang in Untersuchungen auf Resorptionsverfügbarkeit einbezogen wurden. Der Schwerpunkt in Deutschland liegt eindeutig bei Blei, Arsen, PAK und Cadmium während für die anderen prioritären Schadstoffe derartige Untersuchungen seltener durchgeführt werden. Dies liegt im internationalen Trend.

Die Frage, ob das Angebot zur Weiterbildung zum Thema Bio- bzw. Resorptionsverfügbarkeit ausreichend ist, wird zu 62% als „nicht ausreichend“ und zu nur 17% als „ausreichend“ bezeichnet. Entsprechend wird als unmittelbare Schlussfolgerung daraus der heutige Workshop unter der Regie des Umweltbundesamtes durchgeführt.

Schlussfolgerung:

Die Bewertung der Bioverfügbarkeit hat sich als Verfahren international und national erfolgreich etabliert. Diejenigen, die den Bewertungsansatz bereits praktizieren, empfehlen eine Aufnahme in die Novelle der BBodSchV. Es besteht bei der Mehrzahl der Fachbehörden Informationsbedarf zum Bewertungsansatz Bioverfügbarkeit.

Ergebnisse der Befragung der Fachbehörden zu Untersuchungen und Erfahrungen im Umgang mit der Resorptionsverfügbarkeit von prioritären Schadstoffen aus Böden und Bodenmaterialien

(April – Juli 2010)

Im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhaben

„Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines
Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über
alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit, (Nr. 3708 72 200)

Prof. Dr. sc. nat. Rainer Macholz

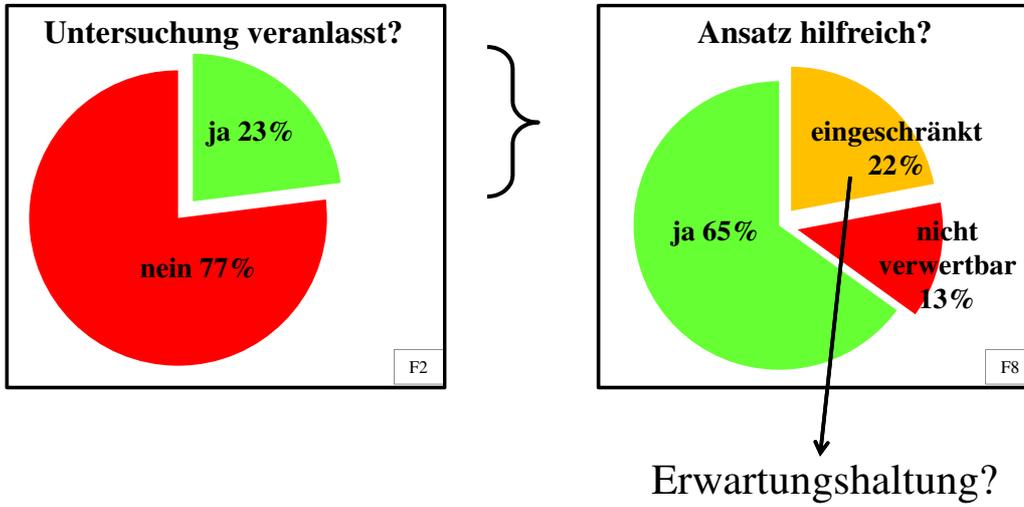
Prof. Dr. Macholz Umweltprojekte GmbH



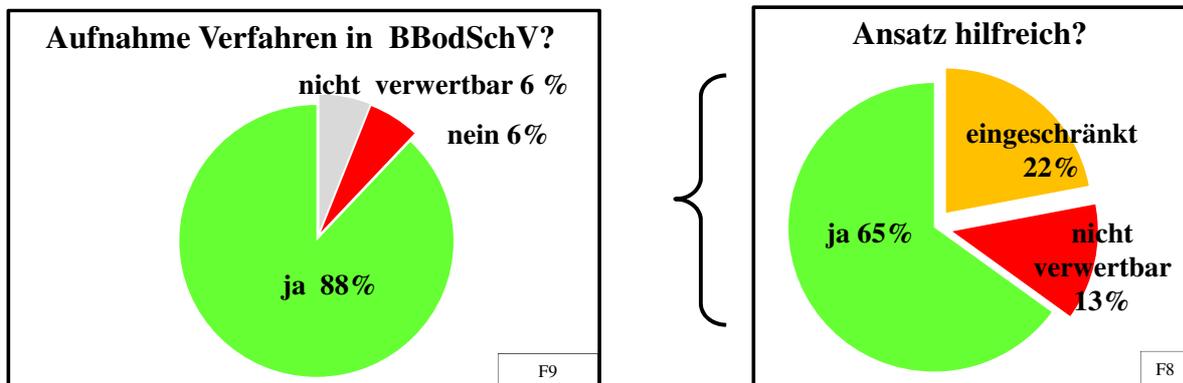
Resorptionsverfügbarkeit



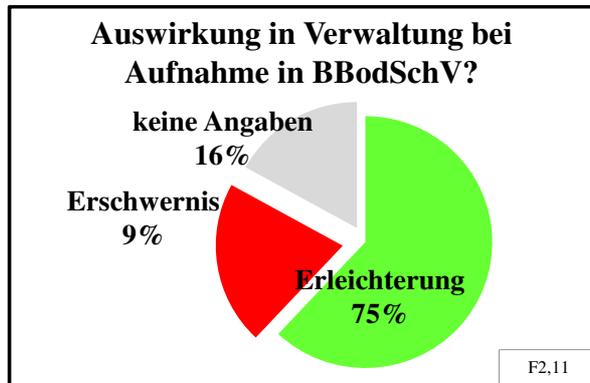
Resorptionsverfügbarkeit



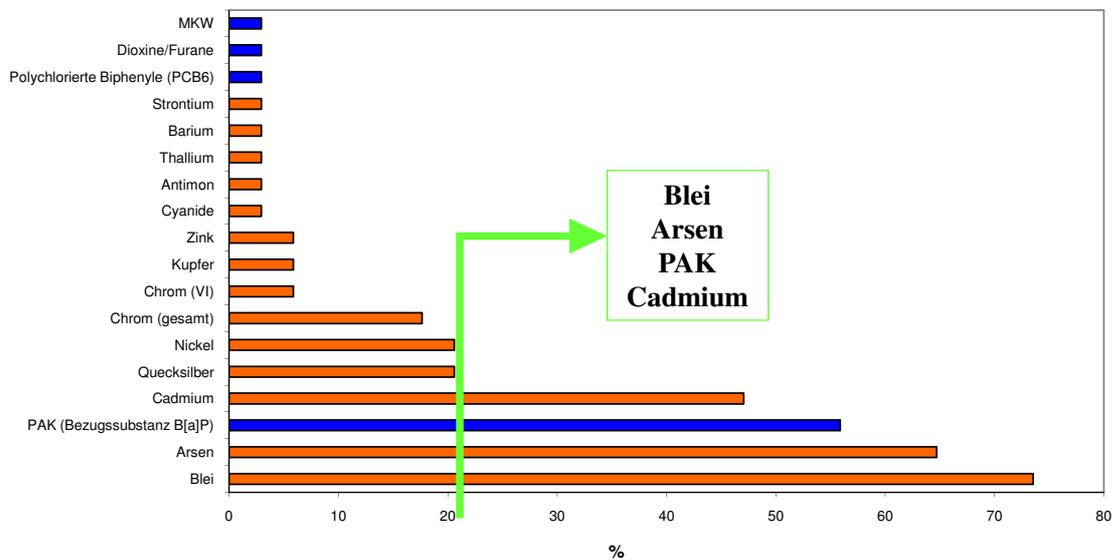
Resorptionsverfügbarkeit



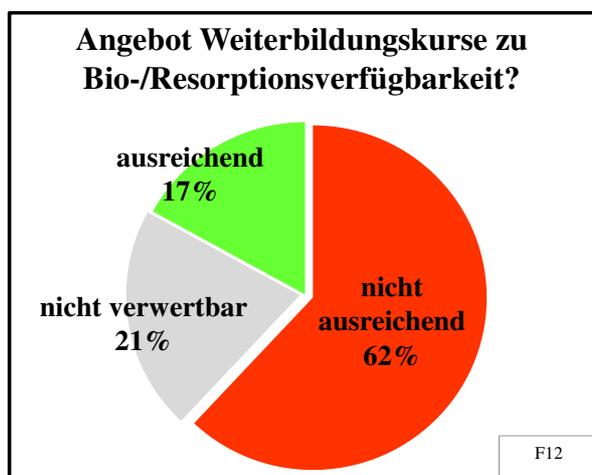
Resorptionsverfügbarkeit



Häufigkeit Nennung auf Resorptionsverfügbarkeit untersuchter Schadstoffe



Resorptionsverfügbarkeit



Schlussfolgerungen

Bewertungen der Bioverfügbarkeit werden bereits erfolgreich praktiziert.

Anwender des Bewertungsansatzes empfehlen die Aufnahme in die Novelle der BBodSchV.

Es besteht bei der Mehrzahl der Fachbehörden Informationsbedarf zum Bewertungsansatz Bioverfügbarkeit.



Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach oraler Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Anorganika						
As	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
As	k. A.	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	25 - 105	6 - 7	RV Berghof GmbH, 2007
As	RkB; n=158; pH 6,2	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	140	30	RV Büschel et al., 2010
As	RkB; n=108; pH 5,6	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	261	13	RV Büschel et al., 2010
As	RkB; n=108; pH 5,9	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	67,5	24	RV Büschel et al., 2010
As	RkB; n=84; pH 5,9	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	58	26	RV Büschel et al., 2010
As	RkB; n=28; pH 5,6	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	68	21	RV Büschel et al., 2010
As	RkB; n=100; pH 5,9	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	118	14	RV Büschel et al., 2010
As	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	2,2 - 199	5 - 60	RV Hack et al., 2002
As	RkB	Minischwein (oral)	In-vivo-Modell	12 - 199	7 - 58	RBV Hack et al., 2002
As	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	55 - 82	6 - 95	RV Oomen et al., 2002
As	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	206 - 236	1 - 19	RV Oomen et al., 2002
As	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	81 - 103	10 - 59	RV Oomen et al., 2002
As	RkB und Bodenmaterial	Mensch (oral)	mit 2 In-vitro-Modellen (IVG, PBET)	401 - 17.460	8,26 - 16,7	RBV Rodriguez et al., 1999
As	RkB und Bodenmaterial	Schwein (oral)	In-vivo-Modell	401 - 17.460	2,7 - 42,8	RBV Rodriguez et al., 1999
As	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell mit Hydroxylamin-Hydrochlorid	233 - 17.500	51,7	RBV Rodriguez et al., 2003
As	RkB	Schwein (oral)	In-vivo-Ingestionsmodell	233 - 17.500	25,6	RBV Rodriguez et al., 2003
As	RkB	Beagle Hunde (oral)	In-vivo-Digestionsmodell		8	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach oraler Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
As	RkB und Bodenmaterial	Kaninchen und Affen (oral)	In-vivo-Modell	170 - 3.900	20 - 48	BV Ruby et al., 1996
As	RkB und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Darmmodell	170 - 3.900	31 - 50	BV Ruby et al., 1996
As	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738: 1999)	25 - 12.000	3 - 25,5	RV Türk et al., 2001
As	RkB und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Magenmodell	1.406 - 2.123	11,2	BV Williams et al., 1998
As	RkB und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Darmmodell	1.406 - 2.123	18,9	BV Williams et al., 1998
As und Pb	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		3	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Cd	Boden	Mensch (oral)			5	RV UBA, 1999
Cd	RkB; n=158; pH 6,2	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	3,45	58,8	RV Büschel et al., 2010
Cd	RkB; n=108; pH 5,6	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	1,2	39,9	RV Büschel et al., 2010
Cd	RkB; n=100; pH 5,9	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	1,4	35,4	RV Büschel et al., 2010
Cd	RkB	Mensch (oral)	RIVM-Methode (Speichel-Magen- Darm-Modell)	0,26 - 28	35 - 85	RV Gron, 2005
Cd	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	14 - 18	7 - 92	RV Oomen et al., 2002
Cd	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	1 - 19	5 - 92	RV Oomen et al., 2002
Cd	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	35 - 41	6 - 99	RV Oomen et al., 2002
Cd	Böden und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		40 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Cd	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738: 1999)	2 - 64	15,7 - 166,7	RV Türk et al., 2001
Cd	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	0,6 - 66	35 - 83	RV Hack et al., 2002

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach oraler Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Cr	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	54 - 183	4 - 54	RV Hack et al., 2002
Cr (VI)	Boden	Mensch (oral)			5 **	RV SMUL, 2006
Cu	Boden	Mensch (oral)			50	RV SMUL, 2006
Cu	k. A.	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	170 - 300	46 - 51	RV Berghof GmbH, 2007
Cu	Böden und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		100 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Fe	Böden und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		0,2 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Hg, anorg.	Boden	Mensch (oral)			7	RV UBA, 1999
Hg, org.	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Hg	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		7 - 10	RV Barkowski et al., 1998
Hg	k. A.	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	3 - 5	6 - 10	RV Berghof GmbH, 2007
Hg	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	0,1 - 38	7 - 52	RV Hack et al., 2002
Mn	Böden und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		43 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Ni	Boden	Mensch (oral)			6	RV UBA, 1999
Ni	RkB	Mensch (oral)	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darm-Modell)	10 - 69	12 - 32	RV Gron, 2005
Ni	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	11 - 77	8 - 54	RV Hack et al., 2002
Ni	Böden und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		60 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Pb	Boden	Mensch (oral)			50 (Kinder)	RV UBA, 1999
Pb	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 2000)	26,5 - 649	25 - 70	RV Barkowski et al., 2003
Pb	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 2000)	< 2 - 7.900	5 - 100	RV Barkowski et al., 2003

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach oraler Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Pb	k. A.	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	400 - 600	26 - 35	RV Berghof GmbH, 2007
Pb	RkB; n=158; pH 6,2	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	425	33	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=108; pH 5,6	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	115	15	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=108; pH 5,9	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	140	24	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=84; pH 5,9	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	110	24	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=28; pH 5,6	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	99,5	28	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=100; pH 5,9	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	142	17	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738: 2004)	31 - 2.200	6 - 90	RV Gerbracht et al., 2006
Pb	RkB	Mensch (oral)	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darm-Modell)	33 - 3.900	6,1 - 107	RV Gron, 2005
Pb	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	32 - 5.420	11 - 70	RV Hack et al., 2002
Pb	RkB	Minischwein (oral)	In-vivo-Modell	67 - 6.330	22 - 72	RBV Hack et al., 2002
Pb	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	612 - 730	4 - 91	RV Oomen et al., 2002
Pb	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	5.454 - 6.380	1 - 56	RV Oomen et al., 2002
Pb	RM	Mensch (oral)	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	1.022 - 1.082	3 - 90	RV Oomen et al., 2002
Pb	RkB	Beagle Hunde (oral)	In-vivo-Digestionsmodell		1 - 2	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Pb	Böden und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		8,6 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Pb	RkB und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Magenmodell	1.388 - 10.230	1,3 - 83	BV Ruby et al., 1996
Pb	RkB und Bodenmaterial	Mensch (oral)	In-vitro-Darmmodell	1.388 - 10.230	0,6 - 54	BV Ruby et al., 1996
Pb	RkB und Bodenmaterial	Ratten (oral)	In-vivo-Modell	1.388 - 10.230	8,7 - 41	BV Ruby et al., 1996

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach oraler Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Pb	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magenmodell	1.270 - 14.200	32,2	BV Schroder et al., 2004
Pb	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Darmmodell	1.270 - 14.200	1,06	BV Schroder et al., 2004
Pb	RkB	Schwein (oral)	In-vivo-Modell (im Blut)	1.270 - 14.200	1 - 87	BV Schroder et al., 2004
Pb	RkB	Schwein (oral)	In-vivo-Modell (in der Leber)	1.270 - 14.200	0 - 110	BV Schroder et al., 2004
Pb	RkB	Schwein (oral)	In-vivo-Modell (in der Niere)	1.270 - 14.200	1 - 124	BV Schroder et al., 2004
Pb	RkB	Schwein (oral)	In-vivo-Modell (in den Knochen)	1.270 - 14.200	0,04 - 94	BV Schroder et al., 2004
Pb	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738: 1999)	240 - 44.000	0,5 - 23,0	RV Türk et al., 2001
U	RkB; n=26; pH 5,8	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	2,91	30,8	RV Büschel et al., 2010
U	RkB; n=24; pH 6,0	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	2,09	24,9	RV Büschel et al., 2010
Tl	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
V	Boden	Mensch (oral)			n. a.	UBA, 1999
Zn	k. A.	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	300 - 450	19 - 66	RV Berghof GmbH, 2007
Zn, anorg.	Boden	Mensch (oral)			100	RV UMS, 1997
Organika						
Acenaphten	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
Aldrin	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Anthracen	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
BaP	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
BaP	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 2000)		61	RV Barkowski et al., 2003
BaP	k. A.	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	3	14	RV Berghof GmbH, 2007
BaP	RkB	Mensch (oral)	RIVM-Methode (Speichel-Magen- Darm-Modell)	0,12 - 5,4	5,7 - 38	RV Gron, 2005
BaP	RkB	Minischwein (oral)	In-vivo-Modell	0,02 - 197	14 - 39	RBV Hack et al., 2002
BaP	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	7,6 - 67,5	3 - 12	RV Suschke et al., 2010
Benzin	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Benzol	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach oraler Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Chlorbenzol	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Chloroform	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Chlorphenol-2	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
Cyanide	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
DBahA	RkB	Mensch (oral)	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darm-Modell)	0,018 - 1	12 - 40	RV Gron, 2005
DDT	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Dichlorbenzol m-; o-	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Dichlorbenzol p-	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Dichlorethen-1,2	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Dichlorpropan-1,2	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Dinitrobenzol-1,3	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
DNT-2,4; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden	Mensch (oral)			80	RV UBA, 1999
Ethylbenzol	Boden	Mensch (oral)			100	RV UMS, 1997
Fluoranthen	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
Fluoren	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
HCH-beta; -gamma	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
HCH-gamma	Hausstaub	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		56	RV Ertl, 2006
Hexachlorbenzol	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
MKW	RkB	Mensch (oral)	PSI-Verfahren (Dünndarm-Modell)	5 - 35,3	2 - 31	RV Holman et al., 2002
MKW	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	2.150 - 6.150	10 - 45	RV Suschke et al., 2010
Naphthalin	RkB	Mensch (oral)	k. A. (nach Battelle, 1980)		85	RV Schneider et al., 2004
Naphthalin	Boden	Mensch (oral)			85	RV SMUL, 2006
Nitrobenzol	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Nitroglycerin		Mensch (oral)			100	RV GESTIS, 2009
p,p-DDT	Hausstaub	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		33	RV Ertl, 2006
PAK	FkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		35 - 66	RV Barkowski et al., 2000
PAK	RkB	Mensch (oral)	In-vitro Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		7 - 95	RV Barkowski et al., 2000
PAK	k. A.	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	37	12	RV Berghof GmbH, 2007

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach oraler Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
PAK	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	0,3 - 3.393	7 - 61	RV Hack et al., 2002
PAK	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Modell (PBET nach Ruby et al., 1996)	0,112 - 27,8	3,9 - 54,9	RV Tang et al, 2006
PAK	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Dünndarmmodell (PBET nach Ruby et al., 1996)	0,112 - 27,8	9,2 - 60,5	RV Tang et al, 2006
PAK	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Zwölffingerdarm- und Kolonmodell	49	1,4 *	RV Wiele et al., 2004
PAK und PCB	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magenmodell der Ruhr Universität Bochum		3 - 22	RV Barkowski et al., 1998
PAK und PCB	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		5 - 40	RV Barkowski et al., 1998
PAK und PCB	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Darmmodell unter Zugabe von Vollmilchpulver		40 - 85	RV Barkowski et al., 1998
PCB	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
PCB	FkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		43 - 85	RV Barkowski et al., 2000
PCB	RkB	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		32 - 83	RV Barkowski et al., 2000
PCB	Hausstaub	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		63	RV Ertl, 2006
PCDD/F	Kieselrot	Mensch (oral)	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)	6,05	2	RV Rotard et al., 1995
PCDD/F	RkB (TOC=1-4%)	Mensch (oral)	In-vitro-Magen-Darmmodell	1,7 - 139 ng/kg	19 - 34	RV Ruby et al., 2002
PCDD/F	RkB (TOC=1-4%)	Tierversuche (oral)	Tierversuche (oral)	2 - 2.280 µg/kg	0,5 - 60	BV Ruby et al., 2002
PCDD/F	RkB	Minischwein (oral)	In-vivo-Ingestionsmodell		9,1	BV Wittsiepe et al., 2007
PCP	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
PCP	Hausstaub	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		31	RV Ertl, 2006
Permethrin	Hausstaub	Mensch (oral)	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		49	RV Ertl, 2006
Phenole	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
TBT	RkB	Mensch (oral)	k. A.		10 - 30	RV Nestler & Terytze, 2005
Teer und Teeröle	Boden	Mensch (oral)			n. a.	RV SMUL, 2006
Tertyl	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Tetrachlorethan-1,1,2,2	Boden	Mensch (oral)			100 **	RV SMUL, 2006

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach oraler Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Tetrachlorethen	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Tetrachlormethan	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
Toluol	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,1	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,2	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
Trichlorethen	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Trichlorphenol	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
Trimethylbenzol-Isomere		Mensch (oral)			100	RV GESTIS, 2009
Trinitrobenzol-1,3,5	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Trinitrotoluol-2,4,6	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999
Vinylchlorid	Boden	Mensch (oral)			100	RV SMUL, 2006
Xylole	Boden	Mensch (oral)			100	RV UBA, 1999

Legende	
<i>grau hinterlegt</i>	angenommene Werte zur Resorptionsquote
*	Maximalwert
**	schlecht abgesichert
BV	Bioverfügbarkeit
FkB	Frisch kontaminierte Böden
k. A.	keine Angabe
n	Anzahl der Datensätze
n. a.	nicht abgeleitet
pH	pH-Wert
RBV	Relative Bioverfügbarkeit
RkB	Real kontaminierte Böden
RM	Referenzmaterial
RV	Resorptionsverfügbarkeit
TBT	Tributylzinnverbindungen

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach dermalen Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Anorganika						
As	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UBA, 1999
As	FkB	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)	0,0004 µg/cm ²	0,33±0,25 *	PA Wester et al., 1993a
Cd	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UBA, 1999
Cd	Boden	Mensch (dermal)			0,14 - 1	RV EPA, 1992
Cd	FkB	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)	13 ppb	0,13±0,05 *	PA Wester et al., 1992
Cr (III)	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Cr (VI)	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Cu	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UMS, 1997
Hg, anorg.	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UBA, 1999
Ni	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UBA, 1999
Pb	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UBA, 1999
Tl	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
V	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UBA, 1999
Zn, anorg.	Boden	Mensch (dermal)			50	RV UMS, 1997
Organika						
Acenaphten	Boden	Mensch (dermal)			42	RV SMUL, 2006
Acrylnitril	Boden	Mensch (dermal)			14	RV SMUL, 2006
Aldrin	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UBA, 1999
Ammoniak	Boden	Mensch (dermal)			10,5	RV SMUL, 2006
Anthracen	Boden	Mensch (dermal)			28	RV SMUL, 2006
BaP	Boden	Mensch (dermal)			56	RV SMUL, 2006
BaP	RkB	Mensch (dermal)	k. A.		25	PA Schneider et al., 2004
BaP	FkB	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)		35 - 50	PA Wester et al., 1990
Benzin	Boden	Mensch (dermal)			n. a.	RV UBA, 1999
Benzol	Boden	Mensch (dermal)			3,5	RV SMUL, 2006
Bleitetraethyl	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Bleitetramethyl	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Chlorbenzol	Boden	Mensch (dermal)			4,2	RV SMUL, 2006
Chloroform	Boden	Mensch (dermal)			4,2	RV SMUL, 2006
Chlorphenol-2	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Cyanide	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
DDT	Boden	Mensch (dermal)			42	RV SMUL, 2006
DDT	FkB	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)		> 20	PA Wester et al., 1990
Dichlorbenzol m-; o-	Boden	Mensch (dermal)			2,8	RV SMUL, 2006
Dichlorbenzol p-	Boden	Mensch (dermal)			3,15	RV SMUL, 2006

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach dermalen Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Dichlorethan-1,1	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006
Dichlorethan-1,2	Boden	Mensch (dermal)			14	RV SMUL, 2006
Dichlorethen-1,1	Boden	Mensch (dermal)			3,5	RV SMUL, 2006
Dichlorethen-1,2	Boden	Mensch (dermal)			3,5	RV SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden	Mensch (dermal)			4,9	RV SMUL, 2006
Dichlorphenol-2,4	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Dichlorpropan-1,2	Boden	Mensch (dermal)			3,5	RV UBA, 2006
Dinitrobenzol-1,3	Boden	Mensch (dermal)			10	RV UBA, 1999
Dinitrophenol-2,4	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
DNT-2,4	FkB (1,9 bzw. 9,5 % TC)	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		6 / 4,15	RPA Reifenrath et al., 2002
DNT-2,4; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden	Mensch (dermal)			10	RV UBA, 1999
DNT-2,6	FkB (1,9 bzw. 9,5 % TC)	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		6 / 2,92	RPA Reifenrath et al., 2002
Ethylbenzol	Boden	Mensch (dermal)			21	RV SMUL, 2006
Fluoranthen	Boden	Mensch (dermal)			28	RV SMUL, 2006
Fluoren	Boden	Mensch (dermal)			20	RV SMUL, 2006
HCH-alpha	Boden	Mensch (dermal)			31,5	RV SMUL, 2006
HCH-beta; -gamma	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
HCH-gamma	Hausstaub	Mensch (dermal)	Elutionsmethode mit synthetischen Schweiß		94	PEV Ertl, 2006
Hexachlorbenzol	Boden	Mensch (dermal)			21	RV SMUL, 2006
Hexachlorcyclohexan, mix.	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
HMX	FkB (1,9 bzw. 9,5 % TC)	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		0,4 / 0,15	RPA Reifenrath et al., 2002
Kresole	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Naphthalin	Boden	Mensch (dermal)			17,5	RV SMUL, 2006
Nitrobenzol	Boden	Mensch (dermal)			38,5	RV SMUL, 2006
Nitroglycerin		Mensch (dermal)			70	RV GESTIS, 2009
p,p-DDT	Hausstaub	Mensch (dermal)	Elutionsmethode mit synthetischen Schweiß		46	PEV Ertl, 2006
PCB	Boden	Mensch (dermal)			0	RV UBA, 1999
PCB	Hausstaub	Mensch (dermal)	Elutionsmethode mit synthetischen Schweiß		66	PEV Ertl, 2006

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach dermalen Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
PCP	Boden	Mensch (dermal)	aus: Wester et al., 1993		24,4 (in 24 h) 5 (in 5 h)	RV UBA, 1999
PCP	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
PCP	FkB	Resusaffe (dermal)	In-vivo-Modell (Durchflusszelle)	0,7 µg/cm ²	24,4 (in 24 h)	PA Wester et al., 1993
PCP	FkB	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)	0,7 µg/cm ²	0,14±0,1	PA Wester et al., 1993
PCP	Hausstaub	Mensch (dermal)	Elutionsmethode mit synthetischen Schweiß		35	PEV Ertl, 2006
Phenanthren	Boden	Mensch (dermal)			49	RV SMUL, 2006
Phenole	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Phthalate, DBP	Boden	Mensch (dermal)			70	RV SMUL, 2006
Phthalate, DEHP	Boden	Mensch (dermal)			31,5	RV SMUL, 2006
RDX	FkB (1,9 bzw. 9,5 % TC)	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		0,48 / 1,38	RPA Reifenrath et al., 2002
TCB	Boden	Mensch (dermal)			0,6 - 6	RV EPA, 1992
TCDD	Boden	Mensch (dermal)			0,1 - 3	RV EPA, 1992
TCDD-2,3,7,8	Boden	Mensch (dermal)			10,5	RV SMUL, 2006
Tertyl	Boden	Mensch (dermal)			10	RV UBA, 1999
Tertyl	FkB (1,9 bzw. 9,5 % TC)	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		0,02 / 0,06	RPA Reifenrath et al., 2002
Tetrachlorethan-1,1,2,2	Boden	Mensch (dermal)			24,5	RV SMUL, 2006
Tetrachlorethen	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006
Tetrachlormethan	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006
TNB	FkB (1,9 bzw. 9,5 % TC)	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		1 / 1	RPA Reifenrath et al., 2002
TNT	FkB (1,9 bzw. 9,5 % TC)	Mensch (dermal)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		2 / 1,08	RPA Reifenrath et al., 2002
Toluol	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden	Mensch (dermal)			2,8	RV SMUL, 2006
Trichlorethan-1,1,1	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006
Trichlorethan-1,1,2	Boden	Mensch (dermal)			17,5	RV SMUL, 2006
Trichlorethen	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006
Trichlorphenol-2,4,5; - 2,4,6	Boden	Mensch (dermal)			28	RV SMUL, 2006
Trimethylbenzol-2,3,5	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006
Trinitrobenzol-1,3,5	Boden	Mensch (dermal)			10	RV UBA, 1999
Trinitrotoluol-2,4,6	Boden	Mensch (dermal)			10	RV UBA, 1999
Vinylchlorid	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach dermalen Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Xylole	Boden	Mensch (dermal)			1	RV SMUL, 2006

Legende	
<i>grau hinterlegt</i>	angenommene Werte zur Resorptionsquote
*	Maximalwert
**	schlecht abgesichert
BV	Bioverfügbarkeit
HMX	1,3,5,7-Tetranitro- 1,3,5-7-tetrazacyclooctane
FkB	Frisch kontaminierte Böden
n. a.	nicht abgeleitet
PA	Perkutane Absorption
PEV	Penetrationsverfügbarkeit
RPA	Relative Perkutane Absorption
RBV	Relative Bioverfügbarkeit
RkB	Real kontaminierte Böden
RM	Referenzmaterial
RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane
RV	Resorptionsverfügbarkeit
TC	Total carbon

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach inhalativer Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Anorganika						
As	Boden	Mensch (inhalativ)			30	RV UBA, 1999
Cd	Boden	Mensch (inhalativ)			25 **	RV SMUL, 2006
Cr (VI)	Boden	Mensch (inhalativ)			50 **	RV SMUL, 2006
Cu	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UMS, 1997
Hg, anorg.	Boden	Mensch (inhalativ)			80	RV UBA, 1999
Ni	Boden	Mensch (inhalativ)			35 **	RV SMUL, 2006
Pb	Boden	Mensch (inhalativ)			40	RV UBA, 1999
Tl		Mensch (inhalativ)			0	RV GESTIS, 2009
V	Boden	Mensch (inhalativ)			3	RV UBA, 1999
Zn, anorg.	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UMS, 1997
Organika						
Acenaphten	Boden	Mensch (inhalativ)			n. a.	RV SMUL, 2006
Aldrin	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999
Anthracen	Boden	Mensch (inhalativ)			n. a.	RV SMUL, 2006
BaP	Boden	Mensch (inhalativ)			50 **	RV SMUL, 2006
Benzin	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UBA, 1999
Benzol	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV SMUL, 2006
Benzol	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV Zeddel et al., 2002
Chlorbenzol	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999
Chlorbenzol	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV Zeddel et al., 2002
Chloroform	Boden	Mensch (inhalativ)			75	RV UMS, 1997
Chloroform	Boden	Mensch (inhalativ)			75	RV Zeddel et al., 2002
Chlorphenol-2	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UMS, 1997
Cyanide	Boden	Mensch (inhalativ)			70	RV UBA, 1999
DDT	Boden	Mensch (inhalativ)			100 **	RV SMUL, 2006
Dichlorbenzol m-; o-	Boden	Mensch (inhalativ)			60	RV UBA, 1999
					(nur o-DCB)	
Dichlorbenzol p-	Boden	Mensch (inhalativ)			60	RV UBA, 1999
Dichlorbenzol m-; o-; p-	Boden	Mensch (inhalativ)			60	RV Zeddel et al., 2002
Dichlorethen-1,2	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden	Mensch (inhalativ)			60	RV SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden	Mensch (inhalativ)			60	RV Zeddel et al., 2002
Dichlorpropan-1,2	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999
Dinitrobenzol-1,3	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach inhalativer Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
DNT-2,4 ; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden	Mensch (inhalativ)			80	RV UBA, 1999
Ethylbenzol	Boden	Mensch (inhalativ)			49 - 64	PV Kalberlah et al., 2002
Ethylbenzol	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UMS, 1997
Ethylbenzol	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV Zeddel et al., 2002
Fluoranthen	Boden	Mensch (inhalativ)			n. a.	RV SMUL, 2006
Fluoren	Boden	Mensch (inhalativ)			n. a.	RV SMUL, 2006
HCH-beta; -gamma	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UBA, 1999
Hexachlorbenzol	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UMS, 1997
MKW	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV SMUL, 2006
Naphthalin	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV SMUL, 2006
Ni	Boden	Mensch (inhalativ)			35 **	RV SMUL, 2006
Nitrobenzol	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UBA, 1999
Nitroglycerin	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UMS
PCB		Mensch (inhalativ)			90	RV GESTIS, 2009
PCP	Boden	Mensch (inhalativ)			76 - 88	RV GESTIS, 2009
PCP	Boden	Mensch (inhalativ)			76 - 88	PV Kalberlah et al., 2002
Phenole	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UBA, 1999
Phenole	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV Zeddel et al., 2002
Styrol	Boden	Mensch (inhalativ)			59 - 70	PV Kalberlah et al., 2002
Teer und Teeröle	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV SMUL, 2006
Tertyl	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999
Tetrachlorethan-1,1,2,2	Boden	Mensch (inhalativ)			100 **	RV SMUL, 2006
Tetrachlorethan-1,1,2,2	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV Zeddel et al., 2002
Tetrachlorethen	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999
Tetrachlorethen	Boden	Mensch (inhalativ)			75	PV Kalberlah et al., 2002
Tetrachlorethen	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV Zeddel et al., 2002
Tetrachlormethan	Boden	Mensch (inhalativ)			40	RV SMUL, 2006
Toluol	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999
Toluol	Boden	Mensch (inhalativ)			50 - 83	PV Kalberlah et al., 2002
Toluol	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV Zeddel et al., 2002
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UBA, 1999
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,1	Boden	Mensch (inhalativ)			30	RV UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,1	Boden	Mensch (inhalativ)			30	RV Zeddel et al., 2002
Trichlorethan-1,1,2	Boden	Mensch (inhalativ)			100	RV SMUL, 2006
Trichlorethen	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999
Trichlorethen	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV Zeddel et al., 2002

Anhang 3 - Bioverfügbarkeiten nach inhalativer Aufnahme

Schadstoff	Matrix	Organismus	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TS]	Ergebnis [%]	Referenz
Trichlorphenol	Boden	Mensch (inhalativ)			100 **	RV SMUL, 2006
Trimethylbenzol-1,3,5; -Isomere	Boden	Mensch (inhalativ)			60	RV UBA, 1999
Trimethylbenzol-1,3,5	Boden	Mensch (inhalativ)			60	RV Zeddel et al., 2002
Trinitrobenzol-1,3,5	Boden	Mensch (inhalativ)			50	RV UBA, 1999
Trinitrotoluol-2,4,6	Boden	Mensch (inhalativ)			75	RV UBA, 1999
Vinylchlorid	Boden	Mensch (inhalativ)			40	RV SMUL, 2006
Vinylchlorid	Boden	Mensch (inhalativ)			40	RV Zeddel et al., 2002
Xylole	Boden	Mensch (inhalativ)			65	RV UBA, 1999
Xylole	Boden	Mensch (inhalativ)			50 - 73	PV Kalberlah et al., 2002
Xylole	Boden	Mensch (inhalativ)			65	RV Zeddel et al., 2002

Legende

<i>grau hinterlegt</i>	angenommene Werte zur Resorptionsquote
*	Maximalwert
**	schlecht abgesichert
n. a.	nicht abgeleitet
PV	Pulmonale Verfügbarkeit
RV	Resorptionsverfügbarkeit

Anhang 3 - TRD-(Tolerable Resorbierte Dosis-)Werte

(Quelle: Marquadt & Schäfer, 2004)

Substanz	oral [µg/kg/d]	Resorption [%]	inhalativ [µg/kg/d / µg/m³]	Resorption [%]
Aldrin	0,08	100	0,1 / 0,7 (V)	50
Antimon	0,07 (V)	20	- / 0,08	
Beryllium	0,05 (V)	1		
Blei	1 (V)	50 (Kinder)	1 / 9 (V)	40
Cadmium	0,025 (V)	5		
Chlorbenzol	70	100	60 / 400	50
Trichlormethan	10 (V)	100		
Chrom (VI)	5 (zugeführt)			
Cyanide	10	100	10 / 50 (Gas) 70 (Part.)	70
DDT	1 (V)	100		
o-Dichlorbenzol	900	100	500 / 2.900	60
p-Dichlorbenzol	300	100	300 / 1.800	60
Dichlormethan	60 (V)	100	150 / 1.000	60
1,2-Dichlorpropan	25 (V)	100		
1,3-Dinitrobenzol	1	100	1 / 7	50
Diphenylamin	20	100		
Ethylbenzol	300 (V)	100	700 / 5.000	50
α-Hexachlorcyclohexan	0,1	100	0,025 / 0,088	100
β-Hexachlorcyclohexan	0,02	100	0,005 / 0,02 (V)	100
γ-Hexachlorcyclohexan	0,33	100	0,08 / 0,3	100
Hexachlorcyclohexan, techn. Gemisch ¹⁾	0,02	100	0,005 / 0,02	100
Kupfer	25 (V)	50		
Nickel	0,08	6		
Nitrobenzol	2 (V)	100	2 / 7	100

Anhang 3 - TRD-(Tolerable Resorbierte Dosis-)Werte

(Quelle: Marquadt & Schäfer, 2004)

Substanz	oral		inhalativ	
	[µg/kg/d]	Resorption [%]	[µg/kg/d / µg/m³]	Resorption [%]
2-Nitrotoluol	45	100		
3-Nitrotoluol	85	100		
4-Nitrotoluol	15	100		
Phenol			15 / 50 (V)	100
PCB	0,015 (V)	100		
Quecksilber, anorg.	0,015	7	0,03 / 130	80
Quecksilber, org.	0,05	100		
Tetrachlorethen	20 (V)	100	30 / 200 (V)	50
Toluol	200 (V)	100	100 / 700	50
1,2,4-Trichlorbenzol	15 (V)	100	5 / 18 (V)	100
1,1,1-Trichlorethan	500 (V)	100	500 / 5.800	30
Trichlorethen			80 / 560 (V)	50
2,4,6-Trinitrotoluol	0,5	100	0,5 / 2,3	75
Vanadium	0,15	3	- / 1 (V ²⁰⁵)	
Xylole	150	100	200 / 1.000	65

V: Vorläufiger Wert, der mit besonderen Unsicherheiten verbunden ist.

$$^1) \Sigma (((\alpha\text{-HCH}) / 5) + \beta\text{-HCH} + ((\gamma\text{-HCH}) / 16,5))$$

Anhang 3 - aktualisierte TRD-(Tolerable Resorbierte Dosis-)Werte

(Quelle: FoBIG GmbH, 2003)

Substanz	oral	Resorption [%]	inhalativ	Resorption [%]
	[µg/kg/d]		[µg/kg/d / µg/m³]	
Beryllium	0,015	1	- / 0,01	
Chloroform	10 (V)	100	- / 9 (V)	
Cyanide	10	100	10 / 50	70
Dichlorethan-1,2	190	100	200 / 900	75
Dichlorethen-1,2	100	100	50 (V) / 200	75
Dichlorphenol-2,4	9 (V)	100		
Diethylhexylphthalat	30	60		100
Trimethylbenzol-Isomere			100 (V)	60
Nickel	0,08	6	- / 0,17	
Pentachlorphenol	3	100		
Styrol	260(V)	100	260 / 100	70
Tetrachlorethen	20 (V)	100	30 / 200	50
Tetrachlormethan	5	100	15 / 130	40
Toluol	200 (V)	100	100 / 700	50
Trichlorethan-1,1,1	500 (V)	100	500 / 5.800	30
Vinylchlorid	2	100	2 / 18	40

V: Vorläufiger Wert, der mit besonderen Unsicherheiten verbunden ist.

**Kurzbericht zur GDCh/Setac-Tagung
„Umwelt 2010 – Von der Erkenntnis zur Entscheidung“
am 6. – 09. September 2010**

Während der Tagung gab es einen Vortragsblock zum Thema „Bioverfügbarkeit – Zusammenhang von Fate und Effekt“. In diesem Vortragsblock wurde im ersten Vortrag mit dem Thema: „Einbeziehung der Bioverfügbarkeit in Schadstoffbewertung und Flächenmanagement“ von Herrn Kördel ein Überblick zu den, in dem Vorhaben erarbeiteten Ergebnissen, hinsichtlich der Transferpfade Boden-Grundwasser, Boden-Nutzpflanze und Boden-Bodenorganismen, gegeben. In dem anschließenden Vortrag von Frau Derz mit dem Thema „Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen zur Abschätzung abbaubarer Anteile in Böden und Sedimente“ wurden insbesondere die Ergebnisse der 3-Phasen Extraktion dargestellt.

Die weiteren Vorträge in diesem Vortragsblock verdeutlichen weiterhin die Notwendigkeit der Erfassung (bio)verfügbarer Schadstoffanteile und ihre Einbeziehung in die Bewertung. Zu diesem Vortragsblock gab es eine entsprechende Gruppierung von Postern. Hier wurden zwei Poster aus dem Forschungsvorhaben vorgestellt:

- Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen für Bodenorganismen (Frau Hunde-Rinke)
- Chemische Extraktionsmethoden zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe im Boden: Erste Validierungen der 3-Phasen-Extraktion mit Tenax bzw. 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (Frau Bernhardt et. al)

Weitere Poster kamen insbesondere aus dem BMBF-Verbundvorhaben BioRefine, das von Prof. Terytze koordiniert wird.

Der Besuch der Vorträge und der Poster einschließlich der Diskussionen während der Tagung zeigen, dass auch im wissenschaftlichen Umfeld das Thema „Bioverfügbarkeit“ zunehmend an Attraktivität gewinnt.

**Kurzbericht zum Workshop für Praxisvertreter
„Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit bei der Untersuchung und Bewertung
von Böden und Altlasten“
am 18. Oktober 2010 in Berlin**

Der Kurzbericht zu dieser Veranstaltung mit dem dazugehörigen Ergebnisprotokoll wird nachgereicht.

Es wird beabsichtigt das Dokument auf der Internetseite des UBA – Boden und Altlasten im Rahmen der Veröffentlichung der Vorträge zum Download zur Verfügung zu stellen.