

TEXTE

68/2011

Untersuchungen zum Vollzug und zur Weiter- entwicklung der Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung

Teil 1

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 36013014
UBA-FB 001549

Untersuchungen zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung – Teil 1

von

**Dr. Werner Kördel, Cornelia Bernhardt, David Kaiser,
Dr. Dieter Hennecke**
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie
(IME), Schmallenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4190.html> verfügbar.

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

ISSN 1862-4804

Durchführung der Studie: Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie (IME)
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg

Abschlussdatum: März 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
Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Konstantin Tertytze

Dessau-Roßlau, November 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
2	Einleitung	5
3	Zielstellung	7
4	Untersuchungsstrategie	7
5	Transfer Boden Grundwasser	9
5.1	<i>Wesentliche Prozesse - Metalle</i>	9
5.1.1	PH-Abhängigkeit der Elution von Metallen aus Böden	10
5.1.2	Einfluss von gelösten Humin- und Fulvosäuren (DOM)	11
5.2	<i>Wesentliche Prozesse – organische Kontaminanten</i>	14
5.3	<i>Bestimmung aktuell verfügbarer Metallgehalte</i>	14
5.3.1	Säulenversuch	14
5.3.2	Schüttelversuch	15
5.3.3	Schlussfolgerung	16
5.4	<i>Bestimmung potentiell verfügbarer Metallgehalte</i>	16
5.5	<i>Bestimmung aktuell verfügbare Gehalte organischer Kontaminanten</i>	19
5.5.1	Säulenversuche	19
5.5.2	Schüttelversuche	20
5.5.3	Schlussfolgerung	21
5.6	<i>Bestimmung potentiell verfügbarer Gehalte organischer Kontaminanten - 3-Phasen-Extraktion</i>	21
5.6.1	Vorstellung der Methoden	21
5.6.2	Kurze Literaturübersicht	22
5.6.3	Einsatzfähigkeit und Robustheit der Methoden – Vorliegende Untersuchungen	32
5.6.4	Einsatzfähigkeit und Robustheit der Methode – noch fehlende Untersuchungen	35
5.6.5	Schlussfolgerung	36
5.7	<i>Solid-phase microextraction (SPME) – Festphasenmikroextraktion</i>	37
5.7.1	Vorstellung der Methode	37
5.7.2	Einsatz der SPME-Methoden:	39
5.7.3	Einsatzfähigkeit und Robustheit der Methode – Vorliegende Untersuchungen	40
5.7.4	Einsatzfähigkeit und Robustheit der Methode – notwendige Untersuchungen	43
5.7.5	Kurzübersicht zu den Methoden	46
5.7.6	Schlussfolgerung	50
6	Transferpfad Boden-Mensch	50
6.1	<i>Erfahrungen mit Methoden</i>	50
6.1.1	Vorhandene Methoden	50
6.1.2	Metalle	53
6.1.3	Organische Kontaminanten	55
6.2	<i>Abklärung der Robustheit</i>	56
6.2.1	Variationen von experimentellen Details	56
6.2.2	Metalle	60
6.2.3	Organische Kontaminanten	65
6.2.4	Statistische Auswertung recherchierter Datensätze	71
6.2.5	Schlussfolgerungen	76
6.2.6	Empfehlungen für den Einsatz der Methode DIN 19738	77
6.2.7	Ausblick	77

7	Literaturverzeichnis.....	79
8	Abkürzungsverzeichnis.....	87

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verteilungsprozesse im Boden – Metalle	10
Abbildung 2: Abhängigkeit der Metallkonzentration im Boden vom pH-Wert	11
Abbildung 3: Calculated metal specification in contaminated soil.....	11
Abbildung 4: Vergleich der 0,43 M HNO ₃ - mit der EDTA-Extraktion (De Vries et al., 2005)	18
Abbildung 5: Anlagerung hydrophober Substanzen an Tenax-Kügelchen	22
Abbildung 6: Schematische Darstellung der HPCD-Extraktion (Bernhardt et al., 2010)	22
Abbildung 7: Innerstädtische Industriebrache: HPCD-Extraktion; Gleichgewicht nach 24h erreicht	33
Abbildung 8: Innerstädtische Industriebrache: Tenax-Extraktion; keine Gleichgewichtseinstellung	34
Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Absorption des Schadstoffes in die SPME-Faser.....	38
Abbildung 10: SPME-Extraktion hydrophober organischer Schadstoffe aus einem 3-Phasen-System (nach Schlechtriem et al. 2010)	41
Abbildung 11: Der Resorption vorgelagerter Prozess am Beispiel cadmiumverunreinigter Bodenpartikel (Quelle: Barkowski et al., 2003)	52
Abbildung 12: RV / Bodenart - Arsen (in %).....	72
Abbildung 13: RV / Bodenart – Cadmium (in %)	72
Abbildung 14: RV / Bodenart – Chrom (in %).....	72
Abbildung 15: RV / Bodenart – Quecksilber (in %)	72
Abbildung 16: RV / Bodenart – Nickel (in %).....	72
Abbildung 17: RV / Bodenart – Blei (in %)	72
Abbildung 18: RV / Bodenart (S) – Kupfer (in %)	73
Abbildung 19: RV / Bodenart – Benzo(a)pyren (in %).....	73
Abbildung 20: RV / pH-Wert - Arsen	74
Abbildung 21: RV / pH-Wert - Blei.....	74
Abbildung 22: RV / pH-Wert – Cadmium.....	74
Abbildung 23: RV / pH-Wert – Chrom	74
Abbildung 24: RV / pH-Wert – Nickel	75
Abbildung 25: RV / pH-Wert – Quecksilber	75
Abbildung 26: RV / pH-Wert – Benzo(a)pyren	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einfluss der Bodenvorbehandlung auf DOC und Cu-Gehalte im Eluat. Daten aus dem Vortrag von Hans Albrich gehalten auf dem Workshop/Anwendertreffen "Elutionsverfahren im Boden- und Abfallbereich" am 09.11.2010 in der BAM.	12
Tabelle 2: Sequentielles Extraktionsschema (nach Zeien und Brümmer)	17
Tabelle 3: Korrelation zwischen der Bodenextraktion mit EDTA und 0,43 M HNO ₃	17
Tabelle 4: Zusammenstellung wichtiger Studien zur TENAX- und HPCD-Extraktion.....	23
Tabelle 5: SPME-Methode in unterschiedlichen Extraktionsmedien	39
Tabelle 6: Zusammenstellung wichtiger Studien zum Einsatz der SPME-Methode	45
Tabelle 7: In-vitro-Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit.....	51
Tabelle 8: Vergleich der Digestionsmodelle, die nach DIN ISO/TS 17924:2008 validiert sind.....	58
Tabelle 9: Ermittelte Resorptionsverfügbarkeit anorganischer Kontaminanten	62
Tabelle 10: Ermittelte Resorptionsverfügbarkeit organischer Kontaminanten	67
Tabelle 11: Notwendige theoretische Untersuchungen	79
Tabelle 12: Notwendige praktische Untersuchungen.....	79

1 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel des Gutachtens ist eine Zusammenstellung und Bewertung von Extraktionsverfahren zur Beurteilung der Verfügbarkeit von Schadstoffen in Böden. Dieses betrifft für

- den Wirkungspfad Boden-Grundwasser die Erfassung der Quellstärke, d.h. der Schadstoffkonzentration im Porenwasser und der Anteil der über den betrachteten Zeitraum mobilisierbaren Schadstoffanteile
- den Wirkungspfad Boden-Mensch die Erfassung resorbierbarer Schadstoffanteile.

Hinsichtlich der Ermittlung der Quellstärke verbunden mit der Standardisierung von Säulen- und Schüttelversuchen wurden bzw. werden im BMBF-Forschungsverbund Sickerwasserprognose und in den vom BMU/UBA geförderten Vorhaben Studien vorangetrieben. Zu den vom BMU/UBA geförderten Vorhaben zählen insbesondere Studien zur Weiterentwicklung und Validierung des Schüttelversuchs für organische Kontaminanten (E DIN 19527) sowie Ringtests für den Säulenversuch (DIN 19528) und den Schüttelversuch (DIN 19529). Des Weiteren ist ein gemeinsamer Ringtest für E DIN 19527 und DIN 19528 mit organischen Bodenkontaminanten (z.B. PAK, PCB, MKW, Phenole) in 2011 geplant. Diese Arbeiten einschließlich der im CEN und ISO erfolgten bzw. geplanten Aktivitäten werden in absehbarer Zeit zu einer umfangreichen Validierung der Verfahren führen. Hierzu gehört auch die Bestimmung der pH-abhängigen Elution von Metallen sowie die Überprüfung der Gleichwertigkeit der Ergebnisse von Säulen- und Schüttelversuch.

Bei der Analytik des Schadstoffanteils im Eluat erfolgt bisher eine „Gesamtgehaltsbestimmung“, d.h. mit dem angewandten analytischen Verfahren werden alle Bindungsformen des betrachteten Kontaminanten im Eluat erfasst. Dies sind die frei gelösten Anteile, die an Feinpartikel sorbierten Anteile, sowie die an DOM und weitere anorganische Komponenten gebunden bzw. komplexiert vorliegenden Schadstoffanteile. Für Metalle wird versucht über geochemische Modellierung die Bindungsformen zu bestimmen. Für organische Kontaminanten bietet sich die SPME an. Dieses Verfahren wurde bereits für Wasserproben standardisiert (DIN 38407-34). Porenwasser bzw. Bodeneluate enthalten jedoch Stoffe wie DOM und Feinpartikel, deren Konzentration und Zusammensetzung von den Bodeneigenschaften abhängt. Dies erschwert die Erstellung von Kalibrierkurven in einem für eine routinemäßige Testdurchführung akzeptablen Zeitrahmen. Es laufen jedoch erfolgversprechende Forschungsarbeiten zu diesem Thema.

Die Beurteilung des Gesamtschadstoffvorrates in Böden erfolgt derzeit über die Bestimmung der Gesamtgehalte. Dieses beinhaltet den aktuell verfügbaren Schadstoffanteil (Konzentration im Porenwasser), den potentiell verfügbaren Schadstoffanteil (den Anteil, der an die Bodenfestphase sorbiert vorliegt und somit prinzipiell mit dem Porenwasser im Gleichgewicht steht) und den im Boden langfristig festgelegten Anteil (z.B. festgelegt im Ausgangsgestein, über Ausfällungen oder feste Bindungen durch „Alterung“). Für eine Betrachtung der Transferpfade vom Boden zum Schutzziel ist der langfristig festgelegte Anteil nicht relevant. Es fehlen daher genormte und validierte Verfahren zur Erfassung der potentiell verfügbaren Schadstoffanteile. Für Metalle wird in ISO TC 190 SC7 WG6 damit begonnen, das Verfahren der Extraktion mit 0,43 M HNO₃ zu standardisieren. Auch wenn die „Modellierer“ dieses Verfahren bereits anwenden, liegen jedoch noch zu wenige Ergebnisse hinsichtlich des Vergleichs mit anderen Extraktionsverfahren und der Robustheit und Validität des Verfahrens vor.

Für organische Kontaminanten beginnt ebenfalls der Normungsprozess in ISO TC 190 SC7 WG8 für die sogenannte 3-Phasen-Extraktion. Der aktuelle Kenntnisstand ist im Bericht zusammengefasst. Auch hier fehlen noch ergänzende Untersuchungen zur Robustheit der Verfahren sowie Ringtests.

Die Erfassung resorbierbarer Schadstoffanteile (DIN 19738) wird bereits bei der Beurteilung von Altlastenflächen eingesetzt. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Methode nur für As, Cd, Ni und Pb validiert wurde. In dem Gutachten wird aufgezeigt, dass die Robustheit der Durchführung des Testverfahrens noch dringend weiter abgeklärt werden muss. Dies gilt für die Erfassung der Resorptionsverfügbarkeit für Metalle und insbesondere für organische Kontaminanten. Hierzu gehört auch die Suche nach geeigneten Korrelationen zwischen Gesamtgehalten bzw. potentiell verfügbaren Schadstoffanteilen und der Resorptionsverfügbarkeit. Solche Korrelationen – auch wenn sie nur gebietsbezogen erstellt werden können – würden den Arbeitsaufwand signifikant verringern. Benötigt wird dann in einem zweiten Schritt die Validierung des Verfahrens auch für organische Kontaminanten durch Tierversuche.

2 EINLEITUNG

Mit Verabschiedung der BBodSchV wurden erstmals bundeseinheitlich gesetzlich festgelegte Untersuchungsmethoden und Prüfwerte benannt, die bei der Gefährdungseinschätzung von Verdachtsflächen, altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten anzuwenden sind.

Mit dem Gesetzwerk sind somit wesentliche fachliche und juristische Grundlagen 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 ob „die für die Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die für die verschiedenen Wirkungspfade bedeutsamen **mobilen oder mobilisierbaren Anteile** der Schadstoffgehalte, geklärt werden“ sollen (Anhang 1 Nr. 1.2).

In der Diskussion um die Novellierung der BBodSchV wurde von der durch das BMU einberufenen Arbeitsgruppe vorgeschlagen, den Verordnungstext um die **resorbierbaren Schadstoffgehalte** zu erweitern.

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 korreliert sind. Vielmehr reagieren terrestrische Organismen, Pflanzen und Mensch

auf den für den jeweiligen Organismus bioverfügbaren Anteil - 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 Abschätzung der von einer Bodenkontamination oder Altlastenfläche ausgehenden Gefahren braucht integrierte Test- und Bewertungsstrategien, die auf der realen Exposition, also auf verfügbaren bzw. bioverfügbaren Schadstoffgehalten beruhen. Auch in dem aktuellen Übersichtsartikel „Extraction und fractionation methods for exposure assessment of trace metals, metalloids and hazardous organic compounds“ (Fedotov et al., 2010) wird eindeutig zwischen Gesamtgehalten, verfügbaren und bioverfügbaren Gehalten von Schadstoffen in Böden unterschieden. Dabei müssen die komplexen Reaktionen zwischen Bodenmatrix und Porenwasser und ihren Bestandteilen wie Tonminerale, Eisen- und Manganoxide, Humus sowie der im Porenwasser gelösten Huminstoffe und anorganischen Komplexe betrachtet werden.

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. Sie 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 verschiedenen Schutzgütern und an den Lebensbedingungen der zu untersuchenden Organismen und deren Aufnahmemechanismen orientieren. Diese Anforderung ist bereits in der vorliegenden BBodSchV zumindest teilweise realisiert wie die folgende Übersichtstabelle verdeutlicht.

Schutzziel	Bestimmungsmethode	zusätzlich betrachtet.
menschliche Gesundheit	Gesamtgehalte	resorbierbare Schadstoffanteile
Grundwasser (Sickerwasserprognose)	Elutionsversuche (Säulen- oder Schüttelversuch) zur Bestimmung der mobilen bzw. mobilisierbaren Schadstoffanteile	Modellierung des Stofftransportes zum Grundwasserleiter
Nutzpflanzen	NH ₄ NO ₃ -Extraktion für mobile Metalle Gesamtgehalte für stärker sorbierende Metalle	

Einige der für die Gefährdungsabschätzung für die einzelnen Schutzziele benötigten Verfahren befinden sich derzeit noch in der Erarbeitung bzw. Validierung. Das Vorhaben soll somit für den FBU eine Diskussionsgrundlage erarbeiten, um zielgerichtet die Arbeiten zu begleiten und im Hinblick auf die Novellierung des BBodSchG und der BBodSchV Impulse und Anregungen an die Normung zu geben.

3 ZIELSTELLUNG

Unter Zugrundelegung des aktuellen Kenntnisstandes erfolgt eine Zusammenstellung und Bewertung der Extraktionsverfahren zur Beurteilung der Verfügbarkeit von Schadstoffen im Boden. Das Gutachten ist somit eine konsequente Weiterführung des F+E Vorhabens Nr. 3708 72 200 „Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit“. Methoden, die dort als geeignet herausgestellt wurden und deren Standardisierung und Validierung vorangetrieben werden sollten, werden vertieft betrachtet. Dazu gehört insbesondere die Auflistung fehlender Untersuchungen:

- hinsichtlich des Einsatzes für alle in der BBodSchV – einschließlich der geplanten überarbeiteten Fassung – aufgeführten anorganischen und organischen Schadstoffgruppen
- hinsichtlich der Robustheit gegenüber wesentlicher Parameter bei der Durchführung.

Ferner werden in die Beurteilung einbezogen:

- die Validierung durch Ringtests – welche Materialien, welche Stoffgruppen bzw. Einzelsubstanzen und
- deren Einbeziehung/Einbindung in die internationale Normung, sowie
- vorliegende Praxiserfahrungen und die Akzeptanz durch Anwender und Behörden

Ziel und Aufgabe des Gutachtens ist es, konkrete Vorschläge zur Schließung der Kenntnislücken zu machen.

4 UNTERSUCHUNGSSTRATEGIE

Schwerpunkte bei der Erstellung des Gutachtens sind die Zusammenstellung und Bewertung der Extraktionsverfahren zur Beurteilung der Verfügbarkeit von Schadstoffen in Böden hinsichtlich der folgenden Transferpfade:

Transferpfad Boden-Grundwasser

- Erfassung des potentiell verfügbaren Anteils anorganischer Kontaminanten durch
 - Extraktion mit 0,43 M HNO₃
 - Extraktion mit Komplexbildner einschließlich der sequentiellen Extraktion nach Zeien und Brümmer
- Erfassung des potentiell verfügbaren Anteils organischer Kontaminanten durch
 - 3-Phasen-Extraktion mit TENAX
 - 3-Phasen-Extraktion mit Cyclodextrin
 - sowie Vergleich dieser Verfahren mit Gesamtgehaltsbestimmungen.
- Erfassung des aktuell verfügbaren Anteils anorganischer Kontaminanten durch

- Schüttelversuch (DIN 19529)
- Säulenversuch (DIN 19528)
- Erfassung des aktuell verfügbaren Anteils organischer Kontaminanten durch
 - Schüttelversuch (E DIN 19527)
 - Säulenversuch (DIN 19528)
 - SPM/SPME

Transferpfad Boden-Mensch

- Erfassung resorbierbarer Anteile (DIN 19738)
 - Validierung und vorliegende Erfahrungen hinsichtlich Metallen
 - Validierung und vorliegende Erfahrungen hinsichtlich organischer Kontaminanten
 - notwendige Absicherung der Methode (Robustheitstests) und fehlende Validierung über Ringtests

Die Ausarbeitungen des Gutachtens stützen sich insbesondere auf die folgenden Veröffentlichungen und Berichte:

- F+E Vorhaben Nr. 3708 72 200 „Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit“

In diesem Projekt wird ein Überblick erarbeitet, welche Extraktionsmethoden zur Erfassung verfügbarer bzw. bioverfügbarer Schadstoffanteile für die unterschiedlichen Transferpfade entwickelt, welche bisher in der Wissenschaft und Forschung eingesetzt und welche bereits für die Standardisierung vorgeschlagen bzw. standardisiert wurden. Die Literaturstudie gibt somit einen detaillierten Überblick über das vorliegende Methodenspektrum und gibt grundlegende Aussagen hinsichtlich der Nutzung in Verordnungen.

- BMBF- Verbundvorhaben „Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit (BioRefine)“ (FKZ: 0330765)

In diesem Verbundvorhaben wurden ausgewählte Methoden zur Erfassung der verfügbaren/bioverfügbaren Schadstoffanteile bei der Beurteilung großflächiger Altlasten im Hinblick auf mögliche Nachnutzungen eingesetzt. Wesentliche Literatur hierzu ist neben dem Abschlußbericht die im Entwurf vorliegende Handlungsanleitung sowie die Veröffentlichungsserie im Altlastenspektrum 02/10.

- Ergebnisse des BMBF-Verbundvorhabens „Sickerwasserprognose
- Derzeit laufende Arbeiten an Elutionsverfahren in DIN UA5 Eluierungsverfahren, im CEN/TC 292 und in ISO TC 190 SC7 WG6.
- Derzeit laufende Arbeiten hinsichtlich der Entwicklung von Methoden und Strategien zur Erfassung bioverfügbarer Schadstoffanteile in ISO TC 190 SC7 WG8.
- „Anwendertreffen“:

- Workshop für Praxisvertreter zum Thema „Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit bei der Untersuchung und Bewertung von Böden und Altlasten“ am 18.10.2010 in der Landesvertretung Sachsen-Anhalt beim Bund in Berlin
- Workshop zum Thema „Praktische Erfahrung mit der Durchführung von Elutionsversuchen – Kurzbeiträge und Diskussionen“ am 09.11.2010 in der BAM, Berlin
- Der aktuelle Übersichtsartikel „Extraction and Fractionation Methods for Exposure Assessment Related to Trace Metals, Metalloids and Hazardous Organic Compounds in Terrestrial Environments“ (Fedotov et. al., 2010)
- Das UBA-Vorhaben Nr. 3709 74 223 „Evaluierung des Schüttelverfahrens E DIN 19527 und des Säulenverfahrens DIN 19528 für ausgewählte Böden und Bodenmaterialien verschiedener Gehalte für prioritäre organische Schadstoffe“
- Die Arbeitshilfe Sickerwasseruntersuchungen bei Detailuntersuchungen der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), sowie des Altlastenausschusses (ALA) und des Unterausschusses Sickerwasserprognose (Stand 12/2008)

5 TRANSFER BODEN GRUNDWASSER

In der BBodSchV (§4, Abs.3) wird ausgeführt: „Zur Bewertung der von Verdachtsflächen oder altlastverdächtigen Flächen ausgehenden Gefahren für das Grundwasser ist eine Sickerwasserprognose zu erstellen. Wird eine Sickerwasserprognose auf Untersuchungen nach Anhang 1 Nr. 3.3 gestützt, ist im Einzelfall insbesondere abzuschätzen und zu bewerten, inwieweit zu erwarten ist, dass die Schadstoffkonzentration im Sickerwasser den Prüfwert am Ort der Beurteilung überschreitet. Ort der Beurteilung ist der Bereich des Übergangs von der ungesättigten in die gesättigte Zone“.

In der Verordnung wird Sickerwasserprognose wie folgt definiert: „Abschätzung der von einer Verdachtsfläche, altlastverdächtigen Fläche, schädlichen Bodenveränderung oder Altlast ausgehenden oder in überschaubarer Zukunft zu erwartenden Schadstoffeinträge über das Sickerwasser in das Grundwasser, unter Berücksichtigung von Konzentrationen und Frachten und bezogen auf den Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Zone“. Die Sickerwasserprognose beginnt mit der Ermittlung der Quellstärke aus belastetem Bodenmaterial einer Verdachtsfläche bzw. eines Altlastenstandortes oder eines zu verwertenden Materials. Wesentliche Größen hierbei sind die Schadstoffkonzentration im Sickerwasser (Porenwasser), der für eine Auslaugung über das Porenwasser verfügbare Schadstoffanteil und die Elutionskinetik. Betrachtet werden im Folgenden die Elutionsverfahren zur Bestimmung dieser Größen.

5.1 Wesentliche Prozesse - Metalle

In der Literatur und ebenso in CEN und ISO Arbeitsgruppen besteht weitgehend Konsens darüber, dass Gesamtgehalte nicht mit den eluierbaren Schadstoffgehalten korreliert werden können, sofern man eine Palette an Böden mit unterschiedlichen Eigenschaften betrachtet. Wesentlich ist der Anteil, der an die verschiedenen Komponenten der Bodenmatrix, wie verschiedene Metallhydroxide und Oxide, Tonminerale und Humus, gebunden (sorbiert)

vorliegt und somit mit der Konzentration im Porenwasser im Gleichgewicht steht, bzw. bei Ungleichgewichten nachgelöst werden kann. Das Porenwasser selbst stellt in der Regel eine komplexe Lösung dar, in der die betrachteten Metalle sowohl in frei gelöster, als auch in komplexierter Form vorliegen. Die Abbildung 1 verdeutlicht, dass die dynamischen Gleichgewichte zwischen Bodenfestphase und Porenwasser durch pH-Wert und Änderungen in der Zusammensetzung des Porenwassers (z.B. DOC-Konzentration) stark verändert werden können. Wesentliche Prozesse werden im Folgenden kurz erläutert.

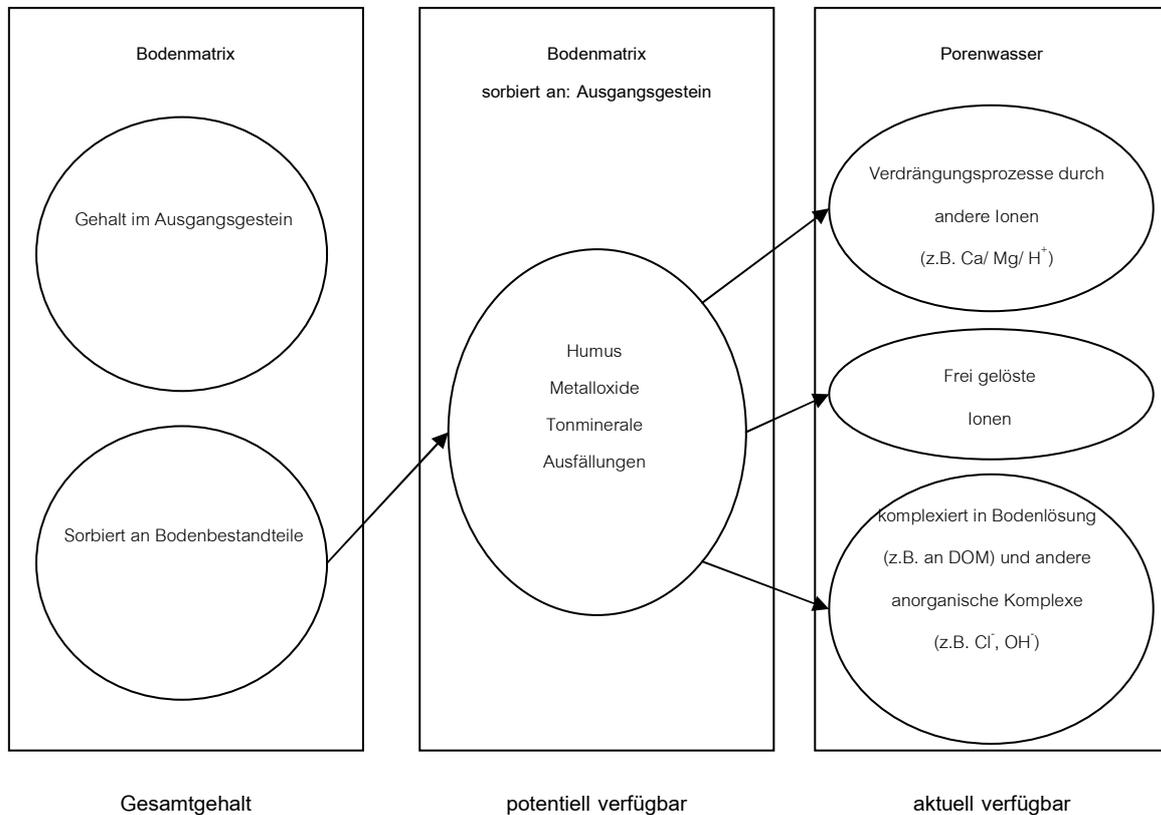


Abbildung 1: Verteilungsprozesse im Boden – Metalle

5.1.1 pH-Abhängigkeit der Elution von Metallen aus Böden

Die pH-Abhängigkeit der Elution von Metallen aus Böden zeigt Abbildung 2, die aus der Veröffentlichung von Dijkstra et al. (2004) entnommen wurde. Sie verdeutlicht eindrucksvoll die starke Abhängigkeit der Metallkonzentration in der Bodenlösung vom pH-Wert. Für natürliche Böden ist der alkalische pH-Bereich oberhalb von pH 8.0 von geringerem Interesse. Hohe pH-Werte können z.B. in Deponien und bei der Verwendung von Zement auftreten. Für die Bewertung des Stofftransportes zum Grundwasserleiter hin ist vielmehr die starke Mobilisierung im pH-Bereich zwischen pH 6.0 und pH 4,0 bzw. pH 3,5 von Interesse, da z.B. in Unterböden von versauerten Waldstandorten der pH-Wert bis auf einen Wert von 3,5 absinken kann.

Die Abbildung verdeutlicht des Weiteren, dass der Gesamtgehalt an Metallen je nach Boden und Ausgangsgestein um mehr als den Faktor 10 höher liegen kann als die Konzentration, die mit Säuren (z.B. bei pH 0,5) eluiert wird.

Model performance for metals with intermediate mobility

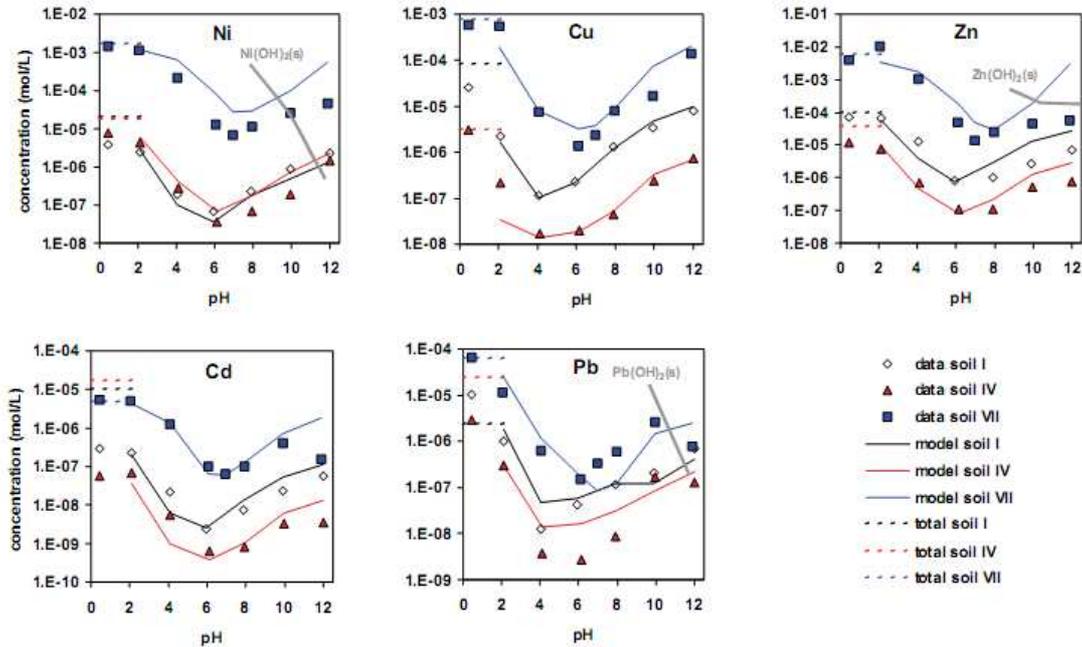


Abbildung 2: Abhängigkeit der Metallkonzentration im Boden vom pH-Wert

5.1.2 Einfluss von gelösten Humin- und Fulvosäuren (DOM)

Der Komplexierung von Metallen durch DOM wird in den letzten Jahren zunehmend Bedeutung geschenkt.

Dijkstra et al. (2004) berechneten z.B. mit der geochemischen Modellierung die frei gelösten und über Fulvo- und Huminsäuren komplexierten Anteile in Bodenlösung. Als exemplarische Beispiele sind hier die Berechnungen für Cu und Pb gezeigt.

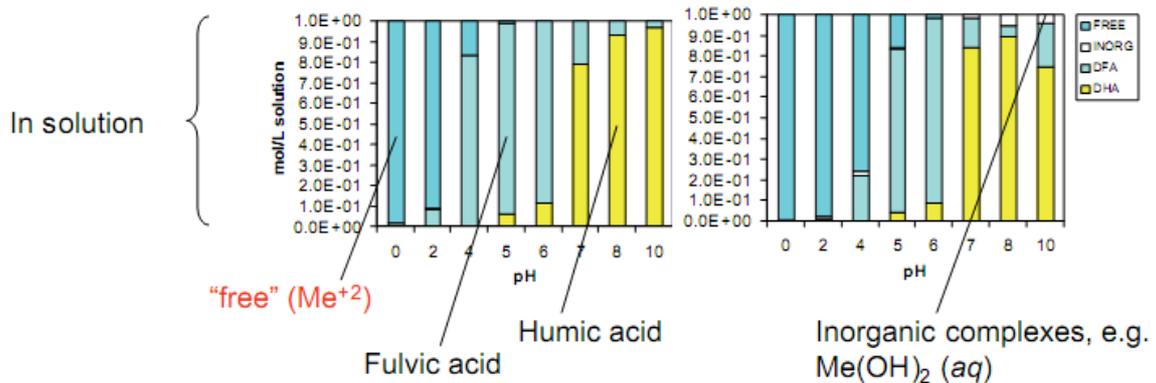


Abbildung 3: Calculated metal speciation in contaminated soil

Die Grafiken (Abbildung 3) verdeutlichen die starke Komplexbildung von beiden Metallen in Lösung. Nach der Grafik sind unterhalb von pH 7,0 die bei sauren pH-Werten besser löslichen Fulvosäuren entscheidend für die Bindung. Senkt man den pH-Wert auf etwa 4,0 ab, so verlieren die Fulvosäuren ihre Bindungsfähigkeit, da zunehmend die für die Bindung entscheidenden negativen Ladungen protoniert werden. Bei einem pH-Wert von 2,0 liegen dementsprechend beide Metalle fast ausschließlich als freie Ionen in der Bodenlösung vor.

Die Tendenz zur Komplexbildung von Metallionen durch Humin- und Fulvosäuren ist metallspezifisch und insbesondere bei Cu stark ausgeprägt. Sie führt zur Konzentrationserhöhung in der Bodenlösung. Wie stark dies ausgeprägt sein kann, zeigen exemplarisch die Ergebnisse (Tabelle 1) von Herrn Dr. Albrich, die er auf dem Anwendertreffen in Berlin vorgestellt hat. Die Konsequenz ist, dass Bodenaufarbeitung und Lagerung neu überdacht werden muss. Die Ergebnisse belegen eindeutig, dass das Arbeiten mit feldfrischen und getrockneten Böden nicht zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

Parameter	Bodenprobe 1 Einbauweise		Bodenprobe 2 Einbauweise		Bodenprobe 3 Einbauweise	
	feldfrisch	lufttrocken	feldfrisch	lufttrocken	feldfrisch	lufttrocken
Trübung [FNU]	31,3	10,5	13,0	7,3	13,5	1,6
DOC [mg/l]	6,1	20,8	7,7	40,2	5,6	14,0
Cl ⁻ [mg/l]	1,8	2,0	3,1	4,4	1,3	1,9
Cu [mg/l]	4,0	18,2	6,4	35,0	9,1	28,3

Tabelle 1: Einfluss der Bodenvorbehandlung auf DOC und Cu-Gehalte im Eluat. Daten aus dem Vortrag von Hans Albrich gehalten auf dem Workshop/Anwendertreffen "Elutionsverfahren im Boden- und Abfallbereich" am 09.11.2010 in der BAM.

Auch Grathwohl und Susset (2008) weisen bei den von ihnen verfassten Erläuterungen zu DIN 19528 auf die Bedeutung des DOM bei Säulenelutionen hin. Sie bringen Beispiele, die sehr eindrucksvoll die parallele Abnahme der DOC-Konzentration und der Cu-Konzentration im Säuleneluat aufzeigen. Keine Parallelität wird hingegen bei DOC-Abnahme und Leitfähigkeit im Eluat bzw. leicht eluierbarer Salze erhalten. Die Autoren formulieren: "Manche Schwermetalle binden z.B. an den gelösten organischen Kohlenstoff und werden mit diesem verstärkt eluiert. Die DOC-Konzentrationen im Eluat nehmen meist relativ schnell ab und damit auch der Austrag von daran komplexierten Stoffen, wie z.B. Kupfer, d.h., dass abnehmende Stoffkonzentrationen im Eluat auftreten können, ohne dass eine signifikante Abreicherung des betreffenden Stoffes im Material eingetreten wäre. Daher ist der DOC ein wichtiger Parameter zur Interpretation der Elutionsdaten". Susset und Leuchs (2008b) zeigen in ihren Arbeiten des Weiteren, dass kein statistischer Zusammenhang zwischen Trübe und DOC im Säuleneluat besteht.

H. Slama vom Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft vergleicht die eluierbaren Metallgehalte aus anthropogen unbelasteten Böden hinsichtlich der Extraktionsverfahren DEV S4 und pH-stat-Verfahren. Zunächst verweist er auf die unterschiedlichen Zielsetzungen der Verfahren:

- mit Hilfe der Elution ohne pH-Wert Veränderung soll der mobile Stoffanteil abgeschätzt werden.

- das pH-stat-Verfahren soll Rückschlüsse auf den „ungünstigen Fall“, also auf den langfristig mobilisierbaren Stoffanteil ermöglichen, da sich in Porenwässern von Unterböden und durch Versauerungsprozesse pH-Werte bis 4,0 und darunter einstellen können.

Untersucht wurden: Pb, Cd, Ni, Cr, Zn, As und Cu.

Der Autor fasst die Ergebnisse wie folgt zusammen (Die Ausführungen werden in gekürzter Form wiedergegeben):

Fast alle Proben wiesen für Blei, Cadmium und Nickel eine bessere Löslichkeit bei der pH-stat- als bei der S4-Elution auf. Chrom, Zink und Arsen wurden je nach Probe z.T. beim pH-stat-Verfahren und z.T. bei der S4-Elution stärker gelöst. Die Eluatgehalte von Quecksilber lagen für die meisten der Bodenproben an der Nachweisgrenze von 0,1 µg/l (Maximalwert 0,3 µg/l). Antimon konnte nur im Eluat einer Bodenprobe nachgewiesen werden. Deshalb erübrigte sich für diese beiden Metalle ein Vergleich der Elutionsverfahren.

Das Verhalten von Metallen in einer Boden/Wassersuspension wird von zahlreichen Bindungs-, Adsorptions-, Desorptions-, Ionenaustausch-, Redox- und Lösungsreaktionen bestimmt. Der tatsächlich in Wasser gelöste Metallanteil wird durch eine Überlagerung der verschiedenen Reaktionen bestimmt. Der pH-Wert spielt beim Lösungsverhalten der Metalle eine zentrale Rolle. Da die oben genannten Gleichgewichtsreaktionen in unterschiedlicher - z.T. gegenläufiger - Weise vom pH-Wert beeinflusst werden, besteht zwischen der Konzentration an gelöstem Metall in einer Boden/Wassersuspension und dem pH-Wert ein komplexer metallspezifischer Zusammenhang. So führt eine pH-Absenkung zu Prozessen, die den Gehalt an gelöstem Metall sowohl erhöhen (vgl. a und b) als auch erniedrigen (vgl. c und d) können:

- a) Die Zahl der negativen Ladungen des Tons, der organischen Bodensubstanz, der Sesquioxide bzw. der entsprechenden Hydroxide sinkt mit abnehmendem pH-Wert, wodurch positiv geladene Metallionen von den Bodenpartikeln desorbiert und verstärkt gelöst werden.
- b) Bei niedrigem pH-Wert werden einige Feststoffe (z.B. Sesquioxide, Carbonate) aufgelöst, wodurch die an Feststoffe gebundenen Metalle in Lösung gehen.
- c) Mit abnehmendem pH-Wert sinken die Stabilitätskonstanten von metallorganischen Komplexen. Eine Absenkung des pH-Wertes führt ferner zur Protonierung von Huminstoffen, so dass das Angebot an komplexierenden Liganden und damit die gelösten Metallanteile sinken.
- d) Anionisch vorliegende Metalle wie As werden bei einer pH-Absenkung zunehmend gegen OH⁻ bzw. OH₂-Liganden im Ton bzw. Sesquioxiden ausgetauscht (d.h. verstärkt sorbiert) und damit schlechter gelöst.

Je nachdem welche Reaktionen dominieren, kann eine pH-Absenkung zu einer Zunahme oder Abnahme der gelösten Metallanteile führen. Meistens überwiegen die unter a) und b) genannten Effekte, so dass die Löslichkeit von Metallen aus Böden mit sinkendem pH-Wert des Eluenten zunimmt. Ein solches Verhalten wurde auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen für Blei, Cadmium und Nickel festgestellt. Diese drei Metalle zeigten fast für alle Proben eine bessere Löslichkeit bei der pHstat- (pH = 4) als bei der S4-Elution.

Bei einigen Metallen können je nach Bindungsverhältnissen und Zusammensetzung der Probe die löslichkeitssteigernden (a, b) oder löslichkeitsmindernden (c, d) Effekte überwiegen. Ein solches Verhalten findet man häufig bei anionisch gebundenen Metallen (z.B. Chrom und Arsen) und bei Metallen, die sehr stabile organische Komplexe bilden (z.B. Kupfer, Quecksilber, Zink).

Der Autor weist darauf hin, dass verschiedenen Untersuchungen zufolge Kupfer aus anthropogen belasteten Proben beim pH = 4 deutlich besser gelöst wird als bei der S4-Elution. Es ist davon auszugehen, dass in anthropogen belasteten Proben der Metallgehalt die zur Verfügung stehenden Komplexierungsstellen der organischen Substanz übersteigt, so dass nur ein geringer Anteil des gesamten im Boden vorhandenen Kupfers als metallorganischer Komplex vorliegt. In diesem Fall dominieren die unter a und b beschriebenen Reaktionen das Lösungsverhalten des Kupfers und die Löslichkeit nimmt mit sinkendem pH-Wert zu.

5.2 Wesentliche Prozesse – organische Kontaminanten

Der weitaus größte Teil der prioritären organischen Bodenkontaminanten wie Dioxine, PCB, PAK und Chloraromaten sind wenig löslich in Wasser. Für diese Stoffe ist der dominierende Prozess die Sorption an organischen Kohlenstoff. Hierbei erfolgt die Bindung nicht wie bei Metallen über funktionelle Gruppen von Humin- und Fulvosäuren, sondern entscheidend für die Bindung sind die hydrophoben Bereiche des Humus. Daher lässt sich die Adsorptionskonstante auf den Humusgehalt von Böden normieren. dies gilt umso mehr, wenn die Humusform vergleichbar ist, wie z.B. bei Ackerböden.

Neben der Sorption an/in apolare Bereiche des Humus findet insbesondere bei kationischen, organischen Verbindungen (z.B. Verbindungen mit Aminogruppen) auch eine Bindung über Ionen-Ionen Wechselwirkungen statt, die ebenfalls zu einer starken Sorption führen kann. (v.Oepen et al., 1991).

Für dissoziierende Stoffe, wie z.B. Pentachlorphenol muss des Weiteren berücksichtigt werden, dass beim aktuellen Boden-pH-Wert die Substanz gegebenenfalls dissoziiert vorliegt. Hydrophobe organische Bodenkontaminanten binden an die hydrophoben Bereiche der Humine. Dies erklärt, dass die in der Bodenlösung vorliegenden polaren Fulvosäuren nur eine geringe Bindungsstärke für die hydrophoben organischen Kontaminanten haben. Daher ist die Bindung an kleine Partikel (particular matter), die in Bodenlösung vorliegen, weit aus wichtiger.

5.3 Bestimmung aktuell verfügbarer Metallgehalte

5.3.1 Säulenversuch

Das in CEN/TC 292/WG6 erarbeitete Dokument: „Evaluation of ruggedness testing needs for the percolation test, pH dependence leaching test and monolith leaching tests based on existing information“ betont, dass für die meisten Substanzen keine Korrelationen zwischen den Gesamtgehalten an Schadstoffen und deren Freisetzung in Leaching-Versuchen bestehen. Daher kann die Quellstärke nicht aus den Gesamtgehalten abgeleitet werden. Der Perkolationsstest mit mehreren Probenahmen bis zu einem LS-Verhältnis von 10/1 versucht die Zeitabhängigkeit des Leachingverhaltens im Zeitraffer abzubilden. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die Konzentration der Analyten im Eluat jedoch von verschiedenen Faktoren abhängt, wie:

- Kontaktzeit bis zur Gleichgewichtseinstellung
- Konzentration von Bestandteilen des Porenwassers wie DOM, anorganischen Komplexbildnern wie Cl^- und anderen Ionen, die das Verteilungsgleichgewicht beeinflussen können.

- Unterschiedliche Elutionskinetiken, z.B. von DOM und untersuchten Kontaminanten
- Veränderungen des pH-Wertes während der Elution
- Elutionskinetik von Feinpartikeln (Trübung)
- Änderung des Durchflusses während des Versuchs
- Bildung präferentieller Fließwege in der Säule

All diese Punkte werden auch in dem genannten CEN-Dokument aufgeführt und betrachtet.

Wesentliche Punkte, die auch im DIN Unterausschuss Eluierungsverfahren diskutiert wurden und aus Sicht der Autoren primär abgeklärt werden sollten, sind:

- Die Diskrepanz der Kontaktzeiten (beim Säulenversuch 5 Stunden und beim Schüttelversuch 24 Stunden)
- Die Notwendigkeit der Zentrifugation/Filtration von trüben Eluaten
- Die Untermischung von Sand bei wenig permeablen Böden. Werden mit und ohne Sandzusatz vergleichbare Ergebnisse erhalten? Gibt es „einfache“ Kriterien zur Entscheidung, ob Sand zugesetzt werden muss?
- Befüllen und Verdichten der Säule bei Verwendung von feuchten, nicht getrockneten Böden (Änderung des DOC-Gehaltes bei Trocknung der Böden)
- Festlegung des Vorgehens, wenn die Permeabilität während des Versuchs deutlich abnimmt.

Wie bereits ausgeführt, ist die Validierung des Säulenversuchs ein Arbeitsschwerpunkt in CEN/TC 292/WG6. Dabei bleibt abzuwarten, ob es zu einer Vereinheitlichung des Testverfahrens kommt und das DIN-Verfahren (DIN 19528) als Grundlage der Harmonisierung dienen kann.

Neben der vollen Testdurchführung ermöglicht DIN 19528 auch den Kurzttest mit nur einer Probenahme bei einem WF-Verhältnis von 2/1, der im Wesentlichen analog DIN 19529 als Übereinstimmungsuntersuchungen (compliance test) einzustufen ist.

Wesentlich ist, dass auf der letzten Sitzung des DIN Unterausschusses „Elutionsverfahren“ eine Arbeitsgruppe eingerichtet wurde, die anhand vorliegender Datensätze die Gleichwertigkeit des Säulen- und Schüttelverfahrens (DIN 19528 mit einem WF-Verhältnis von 2/1 und DIN 19529) untersuchen soll.

Wie auf den Workshop/Anwendertreffen „Elutionsverfahren im Boden und Abfallbereich“ am 09.11.2010 bei der BAM in Vorträgen angeklungen, ist davon auszugehen, dass einige divergierende Ergebnisse nochmals überprüft und die Gründe für die Abweichungen erforscht werden müssen.

5.3.2 Schüttelversuch

In Deutschland wurde DIN 19529 entwickelt und validiert. Dabei wurde auf Grundlage von DIN ISO/FS 21 268-1 die Methode so modifiziert, dass aktuelle Forschungsergebnisse berücksichtigt und das Vorgehen exakter beschrieben wurde. Die gute, reproduzierbare Durchführbarkeit des Verfahrens wurde auf dem Workshop/Anwendertreffen bei der BAM von Vortragenden bestätigt.

Die anstehende Überprüfung der Gleichwertigkeit mit den Säulenverfahren wurde bereits in Kap. 5.3.1 ausgeführt.

5.3.3 Schlussfolgerung

Säulen- und Schüttelversuch liegen als DIN Normen (DIN 19528 und DIN 19529) für die Bestimmung des Elutionsverhaltens von Metallen aus Böden und weiteren Materialien vor und können somit bei der Novellierung der BBodSchV verwendet werden. Es ist zu begrüßen, dass innerhalb der CEN-Normungsarbeit insbesondere die Robustheit des Säulenversuchs weiter bearbeitet werden wird. Ein wesentlicher Punkt, der bereits in die Wege geleitet wurde, ist die Auswertung vorliegender Daten hinsichtlich der Gleichwertigkeit der Verfahren. Hier sollten vor allem die unterschiedlichen Kontaktzeiten (5 h beim Säulenversuch und 24 h beim Schüttelversuch) und die Abtrennung von Feinpartikeln beim Säulenversuch (Triggerwerte 100 FNU bzw. 20 FNU) genauer betrachtet werden. Wenn 5 Stunden im Säulenversuch reichen, kann der Schüttelversuch dementsprechend verkürzt werden. Des Weiteren sollte das Vorgehen bei trüben Eluatn zwischen beiden Verfahren vereinheitlicht werden.

Elutionsversuche dienen dazu, die Konzentration im belasteten Boden bzw. im Material, das verwertet wird, abzuschätzen. Dazu gehört auch die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen im Porenwasser. Jedes Labormodell, wie der Säulenversuch, hat seine Grenzen. Diese müssen in einer Bewertung berücksichtigt und gegebenenfalls durch weitere Versuche oder Modellierung kompensiert werden. Hierzu gehören z.B.

- unterschiedliche Redoxbedingungen im Säulenversuch und am Standort
- pH-Verschiebungen über die Zeit, z.B. durch Versauerungsprozesse oder durch Nutzungsänderung (Brachfläche --> nachwachsende Rohstoffe).

5.4 Bestimmung potentiell verfügbarer Metallgehalte

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 Extraktionsmittel“.

Zeien und Brümmer (1989) haben von der Bodenkunde her kommend eine sequentielle Extraktion entwickelt, die es in sieben Stufen erlaubt, die Bindung der Metalle an einzelne Bodenbestandteile abzuschätzen (Tabelle 2). Für eine Anwendung in der Routine ist die sequentielle Extraktion jedoch zu aufwändig und hat von daher keinen Eingang in die tägliche Praxis gefunden.

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, okkl. 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 - Oxalpuffer 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

Tabelle 2: Sequentielles Extraktionsschema (nach Zeien und Brümmer)

Groenenberg et al. (2009) betonen in ihrem Übersichtsartikel „transfer functions for solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb und Zn in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data“, dass nur ein Teil der Metallgesamtgehalte in einem überschaubaren Zeitrahmen an den Verteilungsprozessen zwischen Bodenfestphase und Porenwasser beteiligt ist. Diesen Anteil nennen sie die „reaktive Fraktion“. Vorzugsweise wird diese Fraktion durch Extraktion mit 0,43 M HNO₃ oder mit EDTA-Lösung bestimmt. Dabei konnten Tipping et al. (2003), Groenenberg et al. (2003) und de Vries et al. (2005) für einen großen Satz an Böden unter landwirtschaftlicher und forstwirtschaftlicher Nutzung eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren aufzeigen. Dennoch ist der verfügbare Datensatz noch beschränkt, der belegt, dass eine einmalige Extraktion mit 0,43 M HNO₃ für die Vielzahl der Böden ausreichend ist.

Tipping et al. (2003) extrahieren 98 englische humusreiche Böden und vergleichen dabei eine Bodenextraktion mit 0,43 M HNO₃ und 0,1 mol/L EDTA-Lösung. Angaben, ob bei der EDTA-Extraktion ein bestimmter pH-Wert eingestellt wurde, fehlen.

Die folgende Tabelle 3 zeigt, dass beide Extraktionsverfahren zu vergleichbaren Metallkonzentrationen in den Eluatn führen.

Y	x	Slope	Intercept	r ²
log Cu _{EDTA}	log Cu _{HNO₃}	0.99	-0.17	0.86
log Zn _{EDTA}	log Zn _{HNO₃}	1.01	-0.03	0.86
log Cd _{EDTA}	log Cd _{HNO₃}	0.99	-0.10	0.85
log Pb _{EDTA}	log Pb _{HNO₃}	0.97	-0.09	0.83

Tabelle 3: Korrelation zwischen der Bodenextraktion mit EDTA und 0,43 M HNO₃

De Vries et al. (2005) untersuchen 72 Bodenproben (Oberböden) aus Ungarn und der Slowakei, die einen breiten Bereich an Bodeneigenschaften abdecken. Ein Ziel der Arbeit ist es, verschiedene Extraktionsverfahren (Königswasser, 0,43 M HNO₃ und 0,05 M EDTA) miteinander zu vergleichen. Beim Vergleich Königswasser mit 0,43 M HNO₃-Extraktion wurden die folgenden Verhältnisse gefunden:

Cd: 0,05 – 1,0
 Cu: 0,01 – 0,9
 Pb: 0,04 – 0,7
 Zn: 0,01 – 0,6

Ein weites Verhältnis wird insbesondere bei weniger belasteten Böden beobachtet. Der Vergleich der Konzentrationen im HNO₃- und im EDTA-Extrakt zeigt recht gute Übereinstimmung, wie Abbildung 4 verdeutlicht.

Die Autoren kommen zu dem Schluss: "This study shows that a considerable part of the metals are present in a rather unavailable form in soils. This implies the possibility of large errors when predicting leaching and (plant) uptake using the total metal concentration in soils. [...] The results of this study underline the need to determine the reactive metal pool with a suitable extractant."

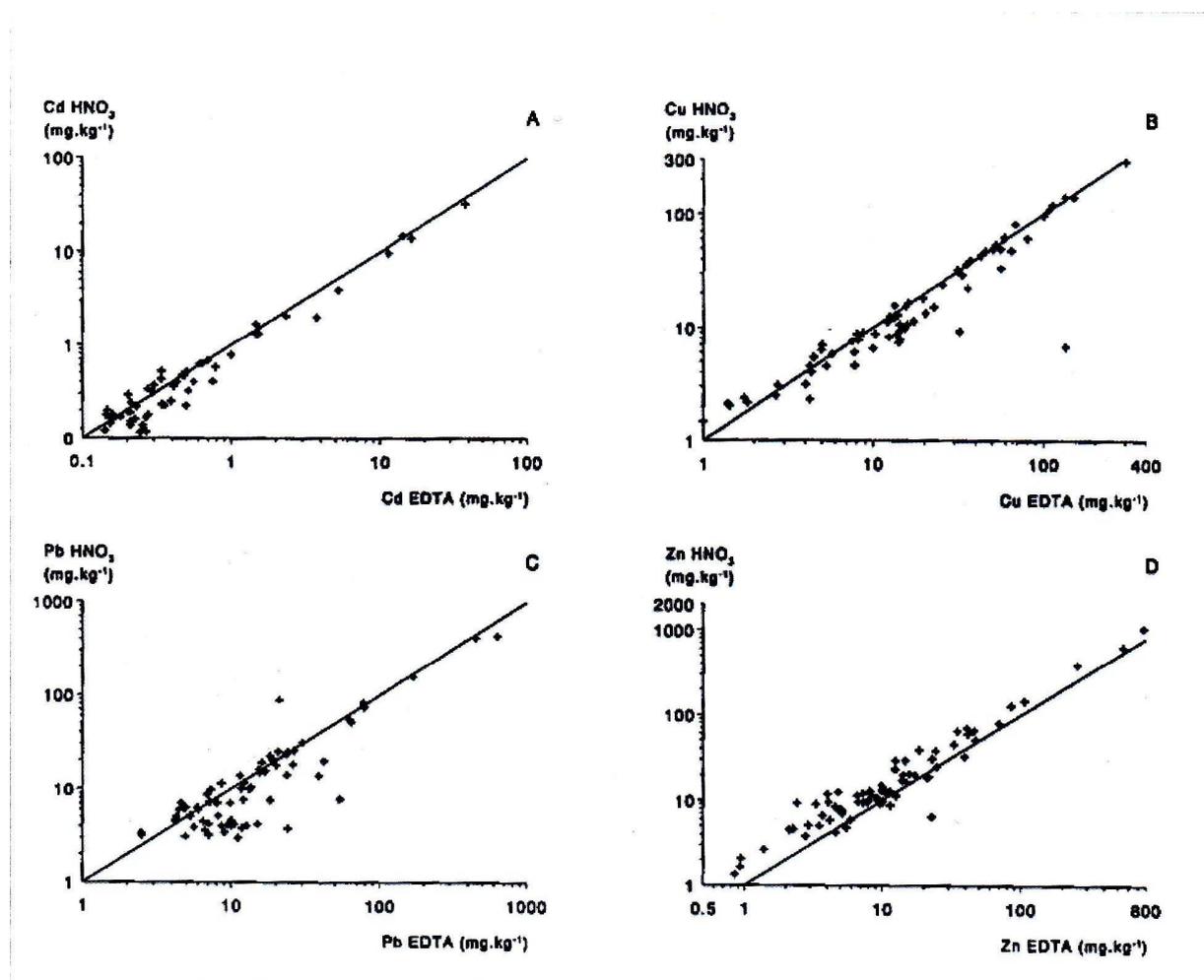


Abbildung 4: Vergleich der 0,43 M HNO₃- mit der EDTA-Extraktion (De Vries et al., 2005)

Von Seiten der ISO TC 190 SC7 WG 6 die sich mit Elutionsverfahren von Boden beschäftigt, wird vorgeschlagen, das Extraktionsverfahren mit 0,43 M HNO₃ zu standardisieren. Wie die Abbildungen in Kapitel 1.1 und 1.2 belegen, liegen die desorbierbaren Anteile der Metalle bei einem pH-Wert von 0,5 bis 1,0 weitestgehend gelöst im Eluat vor. Die Methode verzichtet jedoch auf Komplexbildner wie EDTA oder DTPA. Diese haben allerdings wiederum den Nachteil, dass ihre Komplexbildungskonstante metallspezifisch ist.

Aufgrund der vorliegenden Veröffentlichungen ist abzuklären, ob eine einfache und schnell durchführbare Bodenextraktion mit 0.43 M HNO₃ den potentiell verfügbaren Metallgehalt von Böden erfasst. Dazu sind die folgenden Punkte abzuklären:

- Einfluss der Bodeneigenschaften auf die Extraktionsausbeute
 - reicht die Säuremenge bei kalkhaltigen Böden aus
 - reicht die Säuremenge bei humusreichen Böden aus
 - kommt es zu Störungen bei der Abtrennung und Analytik
 - Abtrennung der Bodenmatrix analog DIN 19529?
- Vergleich der Säureextraktion mit einer Extraktion mit Komplexbildnern
 - Sequentielle Extraktion – Extraktionsschritte 1-6
 - Extraktion mit EDTA und/oder DTPA
- Anwendbarkeit für alle in der überarbeiteten BBodSchV aufgeführten Metalle
 - Exemplarische Untersuchungen mit einem Satz an Böden, der so ausgewählt wurde, dass jedes Metall zumindest in drei Böden vorkommt.
- Vergleich bei allen verwendeten Böden:
Gesamtgehalte (Königswasser), potentiell verfügbar, aktuell verfügbar (DIN 19529)

5.5 Bestimmung aktuell verfügbarer Gehalte organischer Kontaminanten

5.5.1 Säulenversuche

DIN 19528 „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“ ist wie der Titel bereits sagt für anorganische und organische Bodenkontaminanten geeignet. Von daher gelten die bereits in Kapitel 5.3.1 aufgeführten Bemerkungen. Im Gegensatz zu Metallen ist die Einsatzbreite bei organischen Kontaminanten stark eingeschränkt. Überwiegend wurde nur mit PAK belasteten Böden und Materialien gearbeitet. Auch beim Ringversuch zur Validierung des Verfahrens wurde nur ein mit PAK belastetes Bodenmaterial eingesetzt. Daher sollten vordringlich für organische Kontaminanten noch die folgenden Fragen abgeklärt werden:

- Eignung für schwerlösliche Stoffe wie PCB und Dioxine
 - Reicht eine Kontaktzeit von 5 Stunden?
 - Einfluss von Trübung und DOC auf Elutionskinetik.
 - Hat eine Veränderung der Zusammensetzung des Eluats hinsichtlich lösungsvermittelnder Stoffe Einfluss auf die Konzentration im Eluat? Da der

Stoffaustrag über das Eluat nur sehr gering ist, erfolgt keine Substanzanreicherung von der Festphase.

- Hat eine mögliche Änderung von bevorzugten Fließwegen durch Materialsetzungen in der Säule Einfluss auf die Elutionskinetik?
- Überprüfung der Eignung für weitere Stoffe wie Phenole und persistente Pestizide.

Da im Forschungsvorhaben zur Durchführung von Robustheitstests für E DIN 19527 (siehe Kap. 5.5.2) gezeigt wurde, dass insbesondere für schwerlösliche, stark sorbierende Stoffe eine Erhöhung der Trübung im Eluat auch zu signifikant erhöhten Substanzkonzentrationen führte, sollte nochmals diskutiert werden, ob trübe Eluate beim Säulenversuch über Zentrifugation und Filtration aufzuarbeiten sind und ob der Triggerwert der Trübe nicht für beide Verfahren angeglichen werden sollte.

Es ist geplant in Kombination mit der Validierung von E DIN 19527 einen Ringtest mit verschiedenen organischen Kontaminanten durchzuführen. Im Vorfeld des Ringtests sollte zumindest von der BAM als Ringtestorganisator die prinzipielle Eignung des Säulenversuchs für die ausgewählten Kontaminantengruppen überprüft werden.

5.5.2 Schüttelversuche

Zur Weiterentwicklung von E DIN 19527 „Elution von Feststoffen- Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg“ wurde von BMU/UBA ein Vorhaben hinsichtlich Robustheitstests für die Methodvalidierung (FKZ 3709 74 223) vergeben, das von der BAM in Zusammenarbeit mit Fh-IME bearbeitet wird. Arbeitsschwerpunkte sind:

- Bereitstellung eines Satzes an Testböden mit unterschiedlichen Bodeneigenschaften und Kontaminanten.
- Erweiterung des Kontaminantenspektrums auf PAK, PCB, MKW und Phenole.
- Einfluss von Zentrifugation und Filtration auf Trübung und Substanzkonzentration im Eluat.
- Einfluss der Schüttelintensität und der Schüttelzeit.

Die auf dem „Workshop/Anwendertreffen Elutionsverfahren im Boden und Abfallbereich“ am 09.11.2010 bei der BAM vorgestellten Ergebnisse zeigen die Bedeutung der Abtrennung von Feinpartikeln. In der Regel führt – wie in der Richtlinie vorgesehen – eine Kombination aus Zentrifugation und Filtration zum Erfolg. Insbesondere bei schwerlöslichen, stark sorbierenden Kontaminanten, wie PCB, konnte eine deutliche Zunahme der Analytenkonzentration im Eluat bei zunehmender Trübe beobachtet werden. Diesen Zusammenhang verdeutlichte Herr Scheithauer ebenfalls in seinem Beitrag. Der geplante Laborvergleichstest zu E DIN 19527 wird im Frühjahr 2011 erfolgen.

Des Weiteren wurde vom BMU/UBA ein Folgevorhaben vergeben, in dem ein Ringversuch mit wichtigen organischen Altlastenkontaminanten (z.B. PAK, PCB, MKW) durchgeführt werden soll. In diesem Ringtest wird mit dem gleichen Satz an Testböden der Schüttelversuch (E DIN 19527) und der Säulenversuch als Kurzzeittest mit einem W/F-Verhältnis von 2/1 (DIN 19528) validiert.

Von Seiten des mechanistischen Verständnisses der Leaching-Prozesse fehlt eine vertiefende Untersuchung und Charakterisierung der Qualität des DOM in der Bodenlösung. Anders als bei Metallen, wo eine signifikante Bindung an Fulvosäuren erfolgt, ist für apolare organische Kontaminanten nicht die Ladungsdichte, sondern die Hydrophobizität von Bereichen im DOM-Molekül bzw. Molekülverbund wichtig. Durch solche Zusatzuntersuchungen könnte eine vergleichende Bewertung der Bedeutung von

Feinpartikeln und DOM (bzw. DOM-Fractionen) für die Konzentrationserhöhung von Kontaminanten im Eluat aufgrund homogener experimenteller Datensätze stattfinden.

5.5.3 Schlussfolgerung

Beide Verfahren (Schüttel- und Säulenversuch) liegen als DIN-Normen vor und können somit bei der Novellierung der BBodSchV verwendet werden. Im Gegensatz zu Metallen sind die vorliegenden Datensätze für organische Kontaminanten deutlich geringer und beschränken sich weitgehend auf die Stoffgruppe der PAK. Von daher ist das vom BMU/UBA geförderte Forschungsvorhaben zur Überprüfung der Robustheit des Schüttelverfahrens sehr hilfreich und für die anstehende Validierung notwendig. Der gemeinsame Ringtest für den Säulen- und den Schüttelversuch wird zeigen, mit welcher Präzision Daten generiert werden können. In dem Laborvergleichstest zur Entwicklung von DIN 19527 wurden 5 Böden eingesetzt, bei denen der BaP-Gehalt im Bereich des Vorsorgewertes lag (0,34 mg/kg bis 0,49 mg/kg). Der Eluatwert für \sum PAK betrug zwischen 78 $\mu\text{g/l}$ und 412 $\mu\text{g/l}$ und liegt somit um Faktoren oberhalb des GFS-Wertes. Dies verdeutlicht, dass für organische Kontaminanten noch dringender als für Metalle methodenspezifische Prüfwerte abgeleitet werden müssen.

5.6 Bestimmung potentiell verfügbarer Gehalte organischer Kontaminanten - 3-Phasen-Extraktion

5.6.1 Vorstellung der Methoden

Legt man die wissenschaftlich breit akzeptierte Hypothese zugrunde, dass die Exposition von Mikroorganismen über das Porenwasser erfolgt, so sollte eine Extraktion des Bodens mit Wasser bzw. schwacher Salzlösung, um einer Entsalzung des Bodens und der damit verbundenen Verminderung der Aggregatstabilität vorzubeugen, der geeignete Weg sein. Hier stellt sich jedoch das Problem, dass viele der prioritären organischen Kontaminanten in Altlasten schwer wasserlöslich sind. Mit einer einfachen wässrigen Elution des Bodens kann zwar die aktuell verfügbare Konzentration im Porenwasser bestimmt werden, es fehlt jedoch die zur Entwicklung einer Sanierungsstrategie essentielle Angabe, welche Schadstoffmenge prinzipiell für einen biologischen Abbau noch verfügbar ist. Hier bedarf es eines analytischen Tricks mit Zeiträffereffekt, der letztendlich Abbauprozessen abgeschaut ist. Während des Abbaus verschwindet die mineralisierte Schadstoffmenge aus der Bodenlösung und aus dem potentiell verfügbaren Schadstoffvorrat wird wieder ein neuer Anteil nachgelöst. Im Simulationsverfahren wird nun der im Porenwasser gelöste Schadstoffanteil durch eine dritte hochsorptive Phase der Wasserphase permanent entzogen, bis der gesamte für Abbauprozesse verfügbare Anteil von der Bodenmatrix zur Sorptionsphase gewandert ist. Die dritte Phase symbolisiert den Mikroorganismus, der den Schadstoff potentiell abbauen kann.

Nach dem oben beschriebenen Prinzip arbeitet die sogenannte 3-Phasen- Extraktion. Feststoffe, z.B. hydrophobe polymere Adsorberharze wie Tenax (Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid), die den im Wasser gelösten Schadstoffen eine Adsorptionsfläche bieten, dienen als dritte Phase (Abbildung 5). Der Altlastenboden wird mit einer wässrigen Phase und dem Adsorberharz versetzt und geschüttelt. Im Anschluss an die Extraktion wird

das Adsorberharz abgetrennt und mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. Im so erhaltenen Extrakt werden die verfügbaren Schadstoffgehalte quantifiziert.

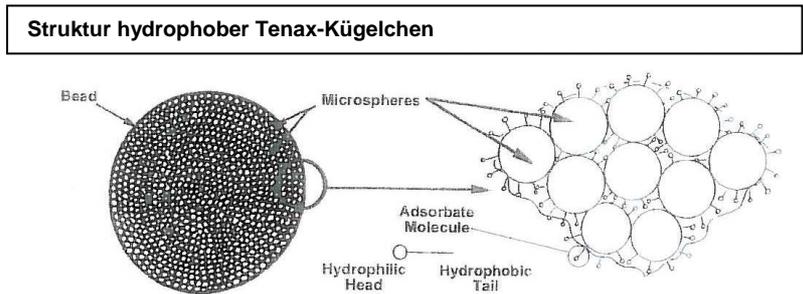


Abbildung 5: Anlagerung hydrophober Substanzen an Tenax-Kügelchen

Ebenso werden auch Makromoleküle, wie Cyclodextrin-Derivate als dritte hochsorptive Phase eingesetzt. Bei den Cyclodextrinen handelt es sich um zyklische Polymere der α -D-Glucopyranose, die sich in der Anzahl der Glucoseeinheiten unterscheiden. In der Regel wird das 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (HPCD) mit 7 Glucosemolekülen eingesetzt. Cyclodextrine besitzen aufgrund ihrer Molekülstruktur zum einen eine hydrophobe Höhle, in welche hydrophobe unpolare organische Substanzen unter Bildung von 1:1 oder 1:2 Einschlussverbindungen eingelagert und auf diese Weise aus der Boden-Wasser-Suspension extrahiert werden können, und zum anderen ein hydrophiles Äußeres, wodurch sie sehr gut wasserlöslich sind. Dieser Vorgang ist in Abbildung 6 schematisch skizziert.

Wassermolekül:

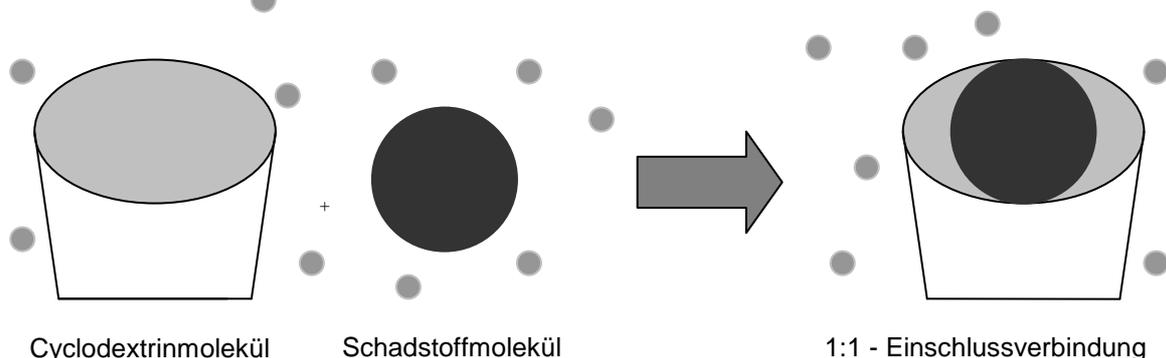


Abbildung 6: Schematische Darstellung der HPCD-Extraktion (Bernhardt et al., 2010)

Adsorberharz oder Makromolekül verschieben durch das „Wegfangen“ der Kontaminanten aus der Wasserphase permanent das Gleichgewicht und beschleunigen auf diese Weise das Nachlösen der Schadstoffe in die Wasserphase. Die so extrahierbare Schadstofffraktion soll mit der für Mikroorganismen prinzipiell verfügbaren Fraktion übereinstimmen.

5.6.2 Kurze Literaturübersicht

Diese beiden Verfahren wurden in einer Reihe von Studien bereits erprobt. In untenstehender Tabelle 4 sind die wichtigsten Studien aufgelistet.

Tabelle 4: Zusammenstellung wichtiger Studien zur TENAX- und HPCD-Extraktion

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
¹⁴ C-Phenanthren 100 mg/kg, ¹⁴ C-Pyren 50mg/kg ¹⁴ C-Benzo(a)pyren 50mg/kg	3 Böden, gespikt und 1, 40, 80 Tage gealtert, <2mm	1.: 88% Sand, 10% Schluff, 2% Lehm pH 7,1 2.: 47% Sand, 44% Schluff, 9% Lehm pH 7,2 3.: 53% Sand, 27% Schluff, 20% Lehm pH 4,7	HPCD- Lsg., 60 mM	1,5 g Boden, 25 ml 60 mM HPCD-Lsg., 20h schütteln	LSC	Vergleich mit Butanol- Extraktion; Effekte der Alterung auf Extrahierbarkeit	eventuell	Swindell et al., 2006
¹⁴ C-Phenanthren, ¹⁴ C-Cresol 100 mg/kg	4 Böden, gespikt, gealtert 20, 50, 100 Tage	1.: 50,4% Sand, 37,7% Schluff, 9,0% Lehm, 2,9% OM, pH 7,2 2.: 90,3% Sand, 3,5% Schluff, 3,7% Lehm, 2,5% OM, pH 7,1 3.: 6,5% Sand, 12,1% Schluff, 14,7% Lehm, 69,8% OM, pH 4,7 4.: 31,5% Sand, 17,6% Schluff, 14,1% Lehm, 4,8% OM, pH 7,8	HPCD- Lsg., 60 mM	1,5 g Boden, 25 ml 60 mM HPCD-Lsg., 20h schütteln	LSC	Vergleich der HPCD- und der Wasser- Extraktion mit der Mineralisation <i>Phenanthren-, Cresol- Abbauer</i>	1:1-Korrelation zwischen HPCD-extrahierbarer und mineralisierbarer Fraktion	Alan et al., 2006
PAK 5,6-44,4mg/kg (Referenzböden), 877-2620 mg/kg (Gaswerk) Mineralöl- kohlenwasserstoffe bis 2520 mg/kg und Cyanide als Cokontaminanten	4 Referenz- böden, gespikt und Altlasten aus Gaswerk		HPCD- Lsg., 60mM	3 g Boden, 30 ml 60 mM HPCD-Lsg., 24h schütteln, filtrieren; Schüttelextraktion des Bodens mit Hexan/Aceton =1/1	GC-FID, GC-MS	Vergleich der HPCD- Extraktion mit dem biologischen Abbau <i>Kohlenwasser- stoff-Abbauer</i>	Referenzböden: 1:1-Korrelation zwischen HPCD-extrahierbarer und abbaubarer Fraktion für alle PAK; Altlasten: gut geeignet für 2/3-Ring- PAK, Überbewertung für 4-6-Ring-PAK	Hickman et al., 2008

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
PAK 27,2-53,2 mg/kg	6 Altlasten aus Gaswerk	1.: 56,9% Sand, 29,5% Schluff, 13,6% Lehm, 9,4% OM, pH 6,5 2.: 38,1% Sand, 42,4% Schluff, 19,5% Lehm, 9,6% OM, pH 7,4 3.: 41,3% Sand, 36,2% Schluff, 22,5% Lehm, 10,2% OM, pH 7,2 4.: 58,0% Sand, 31,5% Schluff, 10,5% Lehm, 10,2% OM, pH 6,4 5.: 42,8% Sand, 29,7% Schluff, 27,5% Lehm, 11,7% OM, pH 7,1 6.: 46,6% Sand, 31,9% Schluff, 21,5% Lehm, 12,6% OM, pH 7,5	HPCD- Lsg., 50 mM	1,5 g Boden, 20 ml 50 mM HPCD-Lsg, 24h schütteln zentrifugieren; Schüttelextraktion des Bodens mit DCM	HPLC	Vergleich der HPCD-Extraktion mit dem biologischen Abbau <i>Bodenmikroflora</i>	gut geeignet für 2/3-Ring-PAK, Überbewertung für 4-6-Ring-PAK	Papadopoulos et al., 2007
Naphthalin 100 mg/kg bzw. ¹⁴ C-Naphthalin 100 mg/kg	5 Böden	Schluffiger Lehm Boden; Tonboden; lehmiger Sandboden; sandiger Lehm Boden; Sandboden	HPCD- Lsg., 50 mM	1 g Boden, 20 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20h schütteln zentrifugieren	HPLC	Vergleich der HPCD- und der Wasser-Extraktion mit der Mineralisation	Streng lineare Korrelation zwischen mineralisierter und HPCD-extrahierter Fraktion	Patterson et al., 2004

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
PAK	2 Sedimente 1.: 122mg PAK/kg 2.: 2036mg PAK/kg (13600mg Mineralöl/kg – NAPL)	Sediment 1: 79% Sand, 11% Schluff, 10% Lehm, 13,3% OM, pH 7,1 Sediment 2.: 64% Sand, 15% Schluff, 21% Lehm, 9,7% OM, pH 7,8	Tenax 20-35 mesh	2,5 g Boden, 40 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg, 20 mg NaN ₃ ,, 0,5 g Tenax-TA, schütteln, Probenahme nach 1, 3, 6, 24, 48, 72, 98 und 192 h und Erneuerung des Tenax; Extraktion mit Aceton	HPLC	<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
PAK	2 Sedimente 1.: 122mg PAK/kg 2.: 2036mg PAK/kg (13600mg Mineralöl/kg – NAPL)	Sediment 1: 79% Sand, 11% Schluff, 10% Lehm, 13,3% OM, pH 7,1 Sediment 2.: 64% Sand, 15% Schluff, 21% Lehm, 9,7% OM, pH 7,8	HPCD- Lsg. (20fach größer als OM)	2,5 g Boden, 50 ml 0,5 g/l NaN ₃ - Lösung, 7,26 bzw 5,28 g HPCD, schütteln, Probenahme nach 2, 6, 12, 24, 48, 72 und 120 h und Erneuerung des HPCD; Extraktion des Bodens mit Aceton	HPLC	<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
15 PAK 40-1000 mg/kg	3 Sedimente Benzinhafen		Tenax 60-80 mesh	1 g Boden, 70 ml UHQ- Wasser, 1 mg HgCl ₂ , 0,6 g Tenax-TA, schütteln, 10 Probenahmen und Erneuerung des Tenax; Extraktion mit Hexan	HPLC	Vergleich der Tenax- extrahierbaren Fraktion mit der im Bioreaktor bzw Landfarming abbaubaren Fraktion Bodenmikroflora	Schnell desorbierbare PAK werden bevorzugt abgebaut. Grad der biologischen Sanierung über schnell desorbierbare Fraktion bestimmbar	Cornelissen et al. , 1998

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
10 PAK (3-5-Ring) 4 PCB (101, 138, 153), 9 CB	6 Fluss-Sedimente	1.: PCB, CB 300µg/kg 2.: PAK 2400µg/kg 3.: PAK 400 µg/kg 4.: PAK 2000 µg/kg 5.: PAK 600 µg/kg 6.: PCB, CB 250 µg/kg	Tenax 60-80 mesh	1 g Boden, 70 ml UHQ-Wasser, 5 mg HgCl ₂ , 32 mg NaN ₃ , 0,6 g Tenax-TA, schütteln, 10 Probenahmen und Erneuerung des Tenax; Einzelextraktionen nach 6 und 30 h mit 1,5 g Tenax Extraktion mit Hexan	GC-ECD	Vergleich 6 h und 30 h Extraktion mit schnell desorbierbarem Schadstoffanteil	Tenax- Extraktion korreliert mit schnell desorbierbarer Fraktion, Extraktion nach 30 h Stunden extrahiert zu viel; Extraktion von 6 h extrahiert die Hälfte der schnell desorbierbaren Fraktion	Cornelissen et al., 2000
PAK, Mineralölkohlenwasserstoffe	Altlasten Sediment: 13640 mg/kg MKW, 2036 mg/kg PAK und 2 Böden: 8420 mg/kg MKW und 34100 mg/kg MKW und 40 mg/kg PAK	Sediment: 64% Sand, 15% Schluff, 21% Lehm, 9% OM, pH 7,1 Boden 1: 3,5% OM, pH 7,2 Boden 2: 9,5% OM, pH 7,3	Tenax 20-35 mesh	3 g Boden, 40 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg, 1g HgCl ₂ , 2g Tenax-TA, schütteln, 9 Probenahmen (bis 264 h) und Erneuerung des Tenax; Extraktion mit Aceton und Petrolether	MKW. GC	Vergleich mit Bodenabbau mit Zusatz von Kohlenwasserstoff-Abbauern	Abbau von Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht wird von 168 h-Tenax-Extraktion etwas unterbewertet, Abbau von Substanzen mit höherem Molekulargewicht wird etwas überbewertet	Cuypers et al., 2001

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
PBDE, DDT, DDT-Metabolite, 10µg/kg	gespiktes Sediment	Keine Angaben	Tenax 20-35 mesh	2 g Boden, 40 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg, 0,5ml 10g/l HgCl ₂ , 2g Tenax-TA, schütteln, Probenahme nach 1, 3, 6, 19, 30, 72, 144, 288 und 432h und Erneuerung des Tenax; Extraktion mit Aceton/Petrolether = 1/1	GC-MS	Extraktions- kinetik und Einzelextraktion nach 6 und 24 Stunden	Tenax- Extraktion korreliert mit schnell desorbierbarer Fraktion, Extraktion nach 24 Stunden geringe Unterbewertung	De la Cal et al., 2008
Phenanthren, [9- ¹⁴ C]Phenanthren	15 Böden, gespikt, <2mm,	Corg.: 0,07 – 43,9 % Sand: 22,4 – 89,5% Schluff: 4,1 – 67,7% Ton: 3,3 – 38,9%	Tenax 20-35 mesh	200 mg Tenax (entspricht dem 15-80-fachen OM- Gehalts im Boden), Salzlösung, keine näheren Angaben	LSC	Vergleich der Phenanthren- Desorption in sterilen Bodensuspensionen, denen Tenax zugesetzt ist mit der Transformations- und Mineralisationsrate <i>Mineralisation Phenanthren, [9-¹⁴C]Phenanthren</i>	Korrelation der Fraktion, die nach Desorption übrig bleibt mit der, die sich der Biotransformation widersetzt.	Braida et al., 2004

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren	Gespikt 10 mg/kg	OM 3,74%	HPCD 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 mM	1.: 1,25 g Boden, 25 ml 0-60 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln zentrifugieren; 2.: 1,25 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 3, 6, 12, 18, 24h schütteln;	LSC	Optimierung der HPCD-Extraktion über Konzentrationsbereich, verschiedene Böden, Extraktionszeit etc. Vergleich der HPCD-extrahierbaren Fraktion mit der Mineralisation.	Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem Phenanthrenabbau. => optimale Extraktion: > 6 h, >40 mM HPCD => Robust hinsichtlich Konzentration und Bodenart	Reid et al., 2000
Phenanthren + ¹⁴ C-Phenanthren Pyren + ¹⁴ C-Pyren Benzo[a]pyren + ¹⁴ C-Benzo[a]pyren	25, 50, 100, 200 mg/kg 12,5, 25, 50, 100 mg/kg 6,25, 12,5, 25, 50 mg/kg			3.: 1,25g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20h				
Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren		1.: 69,9% Sand, 9,8% Schluff, 16,2% Lehm, 3,8% OC, pH 5,9 2.: 52,1% Sand, 43,2% Schluff, 4,7% Lehm, 24,5% OC, pH 7,8 3.: 57,7% Sand, 18,9% Schluff, 20,6% Lehm, 2,9% OC, pH 6,4		4.: 1,25 g Boden, 25 ml 50, 70, 90 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln zentrifugieren;				
Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren	25, 50 mg/kg gealtert 1, 42, 84, 322 Tage			5.: 1,25 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg., 20 h schütteln, zentrifugieren; Mineralisation: 10 d, 10 g Boden, 25 ml Mineralmedium, 5ml MO-Suspension				

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
PAK 122-2036 mg/kg	2 Sedimente	OM 13,3 und 9,7% PAK 122 und 2036 mg/kg	Tenax 20-35 mesh	1,5-2,5 g Boden, 40 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg, 20mg NaN ₃ , 0,5g Tenax-TA, schütteln, Probenahme nach 1, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 120, 192 und 264 h und Erneuerung des Tenax; Extraktion mit Aceton	HPLC	Vergleich der Tenax- Extraktion mit dem biologischen Abbau <i>Bodenmikroflora</i>	Gute Korrelation mit Abbau	Cuypers et al., 2000
Phenanthren 5-100 mg/kg und ¹⁴ C-Phenanthren und Pyren als Co- Kontaminant	2 gespikte sandige Lehmböden: Weide und Wald; 0, 7, 14, 21, 28d Alterung	Weide: 58,5% Sand, 26,2% Schluff, 15,4% Lehm, 5,7% OM, pH 4,8 Wald: 53,3% Sand, 30,6% Schluff, 16,1% Lehm, 10,8% OM, pH 3,7	HPCD- Lsg., 50 mM	1,25 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln, zentrifugieren	LSC	Vergleich der HPCD- Extraktion mit der Mineralisation Pseudomonas	Methode robust hinsichtlich unterschiedlicher Schadstoffgehalte und unterschiedlicher Alterung. 1:1 Korrelation des Phenanthren- Extrahierbaren mit Mineralisation. Einmalige Extraktion geeignet Verfügbarkeit vorherzusagen. Pyren- Mineralisation wird etwas unterschätzt.	Doick et al., 2006

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren 10 mg/kg und Transformatoröl; PAK	Gespikter Weideboden, 54 d Alterung; Altlast aus Kokerei	OM 2,7%, pH 6,5 OM 34,9%	HPCD- Lsg., 50 mM	1,3 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln zentrifugieren	LSC	Vergleich der HPCD- Extraktion mit der Minerali- sation (1. bodeneigene Mikroflora, 2. Phenanthren- Abbauer Pseudomonas) und Vergleich mit dem Abbau (Kokerei)	Gute Korrelation mit Mineralisation sowohl bei Abbau durch boden- eigene Mikroflora, als auch durch Inokulum. Transformatoröl hat keinen Einfluss auf Grad des Abbaus. Methode kann Endpunkte des biologischen Abbaus vorhersagen.	Doick et al., 2005
Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren, Pyren, Benzo[g,h,i]- perylen, 16 EPA-PAK, MKW	3 RefeSol- Böden, gespikt, gealtert 1, 21, 56, 266 Tage 11 Altlasten, z.B. Teer- pappenfabrik, Tanklager etc.	RefeSol 01A: 71 % Sand, 24% Schluff, 5% Ton, pH 5,67, 0,93% Corg RefeSol 03G: 21 % Sand, 52% Schluff, 27% Ton, pH 5,64, 3,85% Corg RefeSol 06A: 9 % Sand, 55% Schluff, 36% Ton, pH 6,78, 2,46% Corg hauptsächlich reine Sandböden	Tenax 60-80 mesh	PAK: 20 g Boden, 400 ml 0,01 m CaCl ₂ -Lösung, 20 g Tenax, 24 h schütteln, zentrifugieren, Tenax mit n-Hexan ausschütteln MKW: 20g Boden, 400 ml 0,01 m CaCl ₂ -Lösung, 20 g Tenax, 24 h schütteln, zentrifugieren, Tenax mit n- Heptan (siehe DIN ISO 16703) aus- schütteln	LSC, HPLC HPLC, GC-AED	Vergleich der Ergebnisse der Extraktionen mit Ergebnis aus Bodenabbau (mit Zusatz von Mikroorganismen- suspension, N- und P-Salzen, biologisch aktivem Boden und ohne Zusätze)	PAK: 1:1-Korrelation zwischen Ergebnissen aus Extraktion und Bodenabbau MKW: gute Übereinstimmung (bei Einhaltung des optimalen Tenax/Boden- Verhältnisses)	Bernhardt et al., 2010 im Rahmen einer Doktorarbeit

Schadstoff	Boden	Bodeneigenschaften	Extraktionsmittel	Aufarbeitung	Nachweis	Vergleich mit	Eignung	Referenz
Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren, Pyren, Benzo[g,h,i]perylen, 16 EPA-PAK, MKW	3 RefeSol-Böden, gespikt, gealtert 1, 21, 56, 266d 11 Altlasten, z.B. Teerpappenfabrik, Tanklager, etc.	RefeSol 01A: 71 % Sand, 24% Schluff, 5% Ton, pH 5,67, 0,93% Corg RefeSol 03G: 21 % Sand, 52% Schluff, 27% Ton, pH 5,64, 3,85% Corg RefeSol 06A: 9 % Sand, 55% Schluff, 36% Ton, pH 6,78, 2,46% Corg hauptsächlich reine Sandböden	HPCD- Lsg., 50 mM	PAK: 25 g Boden, 500 ml 50 mM HPCD-Lösung, 24 h schütteln, zentrifugieren, HPCD mit n-Hexan ausschütteln MKW: 25 g Boden, 500 ml 50 mM HPCD-Lösung, 24 h schütteln, zentrifugieren, HPCD mit n-Heptan (siehe DIN ISO 16703) ausschütteln	LSC, HPLC PAK: HPLC, MKW: GC-AED	Vergleich der Ergebnisse der Extraktionen mit Ergebnis aus Bodenabbau (mit Zusatz von Mikroorganismensuspension, N- und P-Salzen, biologisch aktivem Boden und ohne Zusätze)	PAK: 1:1-Korrelation zwischen Ergebnissen aus Extraktion und Bodenabbau MKW: gute Übereinstimmung	Bernhardt et al., 2010 im Rahmen einer Doktorarbeit

5.6.3 Einsatzfähigkeit und Robustheit der Methoden – Vorliegende Untersuchungen

Die **HPCD-Extraktion** ist sehr umfangreich getestet worden. Studien liegen über Versuche an laborgespickten sowie an Altlasten-Böden in einem weiten Konzentrationsbereich und an einer Vielzahl Böden mit unterschiedlichen Eigenschaften vor. Als Kontaminanten dienten aber hauptsächlich einzelne PAK und PAK-Gemische.

In umfangreichen Studien (Reid et al., 2000 und Bernhardt et al., 2010) wurden Versuche zur Optimierung der HPCD-Extraktion durchgeführt. Folgende Aussagen wurden gemacht:

- Ab einer HPCD-Konzentration von 40 mM wurden keine Unterschiede im Extraktionsergebnis festgestellt. Als optimal wurde eine 50 mM HPCD-Lösung angesehen.
- Nach einer Extraktionszeit von 6 Stunden war das Gleichgewicht erreicht (z.B. Abbildung 7). Eine Verlängerung der Extraktionszeit veränderte das Ergebnis nicht. Als ausreichend wird eine Extraktionszeit von 20 Stunden angesehen.
- Die Extraktionsmethode zeigt sich robust hinsichtlich unterschiedlicher Bodentypen.
- Die Extraktionsmethode zeigt sich robust hinsichtlich unterschiedlicher PAK und PAK-Gemische.
- Die Extraktionsmethode zeigt sich über einen weiten Schadstoffkonzentrationsbereich robust.
- Der mittels HPCD extrahierbare Schadstoffanteil korreliert mit dem mineralisierbaren bzw. abbaubaren Schadstoffanteil.

Die Robustheit der HPCD-Methode hinsichtlich unterschiedlicher Bodentypen ist hinlänglich bewiesen, da in den hier vorgestellten Studien sehr viele Bodentypen zum Einsatz kamen (siehe Auflistung in Tabelle 4).

Die Robustheit der Methode hinsichtlich verschiedener Schadstoffgruppen muss noch weiter abgeklärt werden, da hauptsächlich die Gruppe der PAK in die Untersuchungen einbezogen wurden. Hier wurden die Ergebnisse jedoch zum Teil unterschiedlich diskutiert. Als übereinstimmend wurde festgestellt, dass für die 2-3-Ring- und eingeschränkt für die 4-Ring-PAK eine 1:1-Korrelation zwischen HPCD-extrahierbarer und abbaubarer Fraktion resultiert. Die HPCD-Methode bewertet die Abbaubarkeit der 5 und 6-Ring PAK etwas über. Dies kann damit erklärt werden, dass die 5 und 6-Ring PAK zwar begrenzt verfügbar, also begrenzt mobilisierbar, aber nicht oder nur cometabolisch abbaubar sind. Dieses Ergebnis schränkt aber die Einsatzfähigkeit der Methode keinesfalls ein. Zusätzlich wurde die Methode an mit MKW (eigene Ergebnisse) und Cresol (Alan et al., 2006) kontaminierten Böden erprobt. Auch hier zeigte sich, dass die HPCD-extrahierbare mit der abbaubaren Fraktion korreliert.

Die Methode muss folglich noch für weitere Schadstoffgruppen wie PCB, Chlorbenzole, Dioxine und persistente Pflanzenschutzmittel, auf Einsatzfähigkeit überprüft werden. Für die Schadstoffgruppen der PAK und MKW ist die Extraktionszeit von 20 bzw. 24 h in eigenen Studien ebenfalls bestätigt worden. Für die Extraktion der erwähnten übrigen Schadstoffgruppen sollten zur Bestätigung die Extraktionskinetiken ermittelt werden.

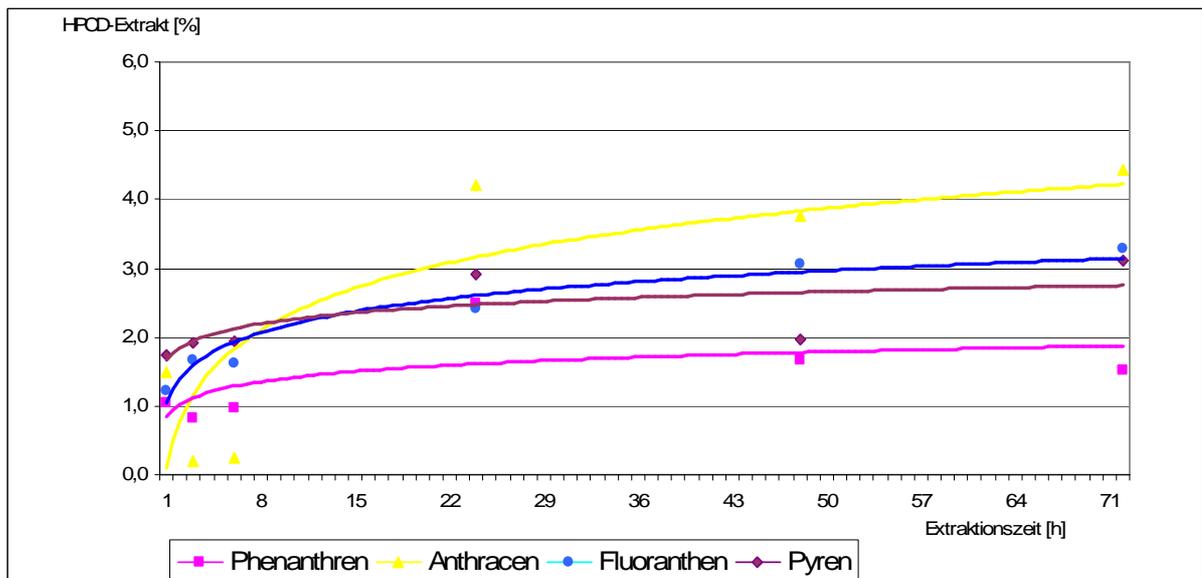


Abbildung 7: Innerstädtische Industriebrache: HPCD-Extraktion

Ferner kann gesagt werden, dass eine unterschiedliche Alterung der Kontaminationen auch zu entsprechend unterschiedlichen Extraktionsergebnissen führt, was ja auch in Abbauversuchen bestätigt wird. Die Methode bildet somit die über längere Zeiträume ablaufenden Festlegungsprozesse von Schadstoffen in Böden ab. Ferner ist die Methode auch in Böden mit Mischkontaminationen einsetzbar und robust.

Die Methode liefert über einen weiten Konzentrationsbereich reproduzierbare Werte (PAK 0-2600 mg/kg und MKW 0-5000 mg/kg). Wie eigene Ergebnisse zeigen ist die Methode auch robust hinsichtlich der eingesetzten Bodenmenge. So haben wir Ansätze mit 25 g Boden, abweichend von den in den zitierten Studien eingesetzten 1-3 g, mit positiven Ergebnissen durchgeführt.

Im Gegensatz zur SPME-Extraktion wird bei der HPCD-Extraktion auch der an DOM (dissolved organic matter) gebundene Schadstoffanteil mitbestimmt. Da die Schadstoffe an DOM jedoch im Gegensatz zur Bindung an Humuspartikel reversibel gebunden sind und somit auch vom Porenwasser abgelöst werden können, stehen sie folglich Mikroorganismen potentiell für Abbauprozesse zur Verfügung und müssen somit auch von der Extraktionsmethode mit erfasst werden.

Die **Tenax-Extraktionsmethode** ist bisher nicht so detailliert erprobt worden, wie die HPCD-Extraktion. So bestehen bei der Tenax-Extraktion, wie die Literatur zeigt, noch Uneinigigkeiten bzgl. der Extraktionsdauer. Hier liegen widersprüchliche Ergebnisse vor (siehe Tabelle 4). In einer Vielzahl der vorliegenden Studien wird das Ergebnis der Tenax-Extraktion mit dem schnell vom Boden desorbierbaren Schadstoffanteil positiv korreliert, welcher, wie Studien belegen, mit dem abbaubaren Anteil übereinstimmen soll. Zum Beleg wurden in diesen Studien jeweils die Extraktionskinetiken aufgezeichnet. Die Ermittlung der Kinetiken ist in der Routine bei einem hohen Probenaufkommen jedoch aus Zeit- und Kostengründen nicht realisierbar. Somit ist es notwendig, eine einmalige Extraktion durchführen zu können. Eine einheitliche Extraktionszeit muss folglich resultieren. Extraktionszeiten von 6 bzw. 24 Stunden werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Laut Cornelissen et al. (2001) entspricht eine Extraktionszeit von 6 Stunden der Hälfte der schnell desorbierbaren Fraktion für PAK, PCB und CB. De la Cal et al. (2008) und Kukkonen et al. (2004) widerlegen dies jedoch für PAK, PCB und PBDE. Beide Forschungsgruppen erkennen auch keine Korrelation bei einer Extraktionszeit von 24 Stunden,

wobei Shor et al. (2003) eine Korrelation der extrahierten mit der schnell desorbierbaren Fraktion für die PAK erkennen. Eigene Studien an den Schadstoffgruppen der PAK und der MKW lassen folgende Aussagen zu:

- Die Tenax-Extraktion erreicht keinen Gleichgewichtszustand (Abbildung 8). Dies ist mit der starken Adsorptionsfähigkeit des Tenax erklärbar. Nachdem die frei gelösten und schnell desorbierbaren Schadstoffe sorbiert wurden, werden im Verlaufe der Extraktion auch Bodenbestandteile mit anhaftenden Schadstoffen an das Tenax angelagert. In langsamen Diffusionsprozessen tritt das Schadstoffmolekül direkt vom Bodenpartikeln zum Tenax über ohne den Transport über die Wasserphase. Diese Schadstoffmenge entspricht aber nicht der potentiell verfügbaren, über das Porenwasser ablösbaren Schadstofffraktion und darf folglich nicht zum potentiell Verfügbaren hinzuaddiert werden.
- Auch Braida et al. (2004) erreichen bei der Desorption von Phenanthren mit Tenax keinen Gleichgewichtszustand, kommentieren diesen Umstand jedoch nicht.

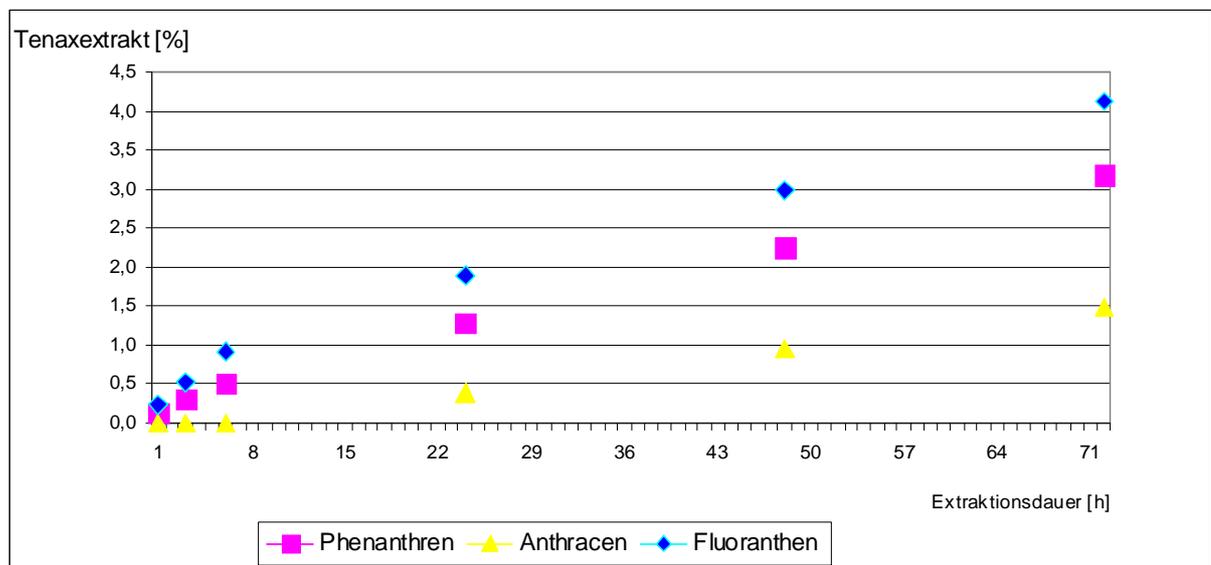


Abbildung 8: Innerstädtische Industriebrache: Tenax-Extraktion; keine Gleichgewichtseinstellung

- Nach Aufzeichnen der Extraktionskinetiken erscheint eine Extraktionszeit von 20-24 Stunden unter Beachtung der oben gemachten Aussagen als sinnvoll, da innerhalb dieser Zeitspanne der schnell desorbierbare Anteil extrahiert wird und der erwähnte langsame Substanzübertritt vom Bodenpartikel zum Tenax noch nicht bzw. nur in vernachlässigbarem Umfang stattgefunden hat.

Ferner wurde in eigenen Arbeiten an stark MKW-belasteten Böden gezeigt, dass das Tenax/Boden-Verhältnis einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis hat. Da Tenax als sehr starker Adsorber alle im Testansatz vorliegenden hydrophoben Substanzen adsorbiert, wie oben bereits erwähnt, kann sich seine Kapazität noch vor der Einstellung des Gleichgewichtes für Schadstoff und Tenax-Material erschöpfen. Ein Überschuss an Tenax muss folglich vorliegen, damit die Verfügbarkeit des zu bestimmenden Schadstoffes nicht unterschätzt wird und korrekte Ergebnisse geliefert werden. In eigenen Studien wurde gezeigt, dass dieses

Boden/Tenax-Verhältnis 1:1 oder besser 1:1,5 betragen sollte. Laut Cornelissen et al. (1997) ist die Adsorptionskapazität von Tenax in etwa gleich der von organischem Kohlenstoff ($K_{PTenax} = \pm 10^5$ L/kg) und sollte daher den organisch C-Anteil um das zehnfache übersteigen. Dies sollte abgeklärt werden.

Die Tenax-Methode ist bereits für PAK, MKW (eigene Arbeiten), PBDE, PCB und CB durchgeführt worden, jedoch mit unterschiedlicher Interpretation der Ergebnisse, was hauptsächlich auf die unterschiedliche Extraktionszeit zurückzuführen ist. Zur Klärung der Robustheit der Methode sollten diese Arbeiten mit einheitlichen Bedingungen wiederholt und die fehlenden Schadstoffgruppen (z.B. Phenole und persistente Pestizide) in die Untersuchungen mit eingebunden werden.

Ferner wurde die Methode hauptsächlich an Sedimenten erprobt. Aussagen über die Robustheit der Methode hinsichtlich Böden unterschiedlicher Eigenschaften können nur aufgrund eigener Arbeiten gemacht werden. So zeigte sich die Methode robust hinsichtlich drei gespickter RefeSol-Standardböden (siehe Tabelle 4) und bei der Extraktion von Altlasten. Auch ein sehr breites Konzentrationsspektrum konnte unter Beachtung eines ausreichenden Tenax/Boden-Verhältnisses korrekt abgebildet werden. Ebenso ist die Übertragung der Methode auf größere Testansätze mit Bodenmengen von 20 g (vorher 1-2 g) möglich. Somit kann einer inhomogenen Schadstoffverteilung in Altlasten Rechnung getragen werden.

Diese Methode scheint nach einer geeigneten Validierung zur Vorhersage des biologisch verfügbaren Schadstoffanteils geeignet zu sein.

5.6.4 Einsatzfähigkeit und Robustheit der Methode – noch fehlende Untersuchungen

HPCD-Methode

- Für die noch durchzuführenden Untersuchungen sollte der Methodenentwurf der ISO-Arbeitsgruppe als Grundlage dienen.
- Folgende Punkte müssen jedoch noch kritisch betrachtet werden:
 - Bodenmenge – Reichen 10 g Boden, wie in ISO TS 190 SC7 WG8 vorgesehen, aus?
 - Reicht eine Schüttelzeit von 20 Stunden auch für schwerlösliche Schadstoffe wie PCB oder Dioxine aus oder ist hier bedingt durch die extrem geringe Löslichkeit die Zeitspanne zu erhöhen?
- Die HPCD-Methode ist für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und für Mineralölkohlenwasserstoffe schon weit überprüft und validiert. Sie muss jedoch noch für die weiteren Schadstoffe überprüft werden, für die in der BBodSchV Prüf- oder Maßnahmewerte festgelegt sind.

Kommentar:

Die hier gemachten Angaben zur Bodeneinwaage, Extraktionszeit und HPCD-Menge, stützen sich hauptsächlich auf die in eigenen Studien und von Reid et al. (2000) gemachten Erfahrungen. Zur Bestätigung der ausreichenden Extraktionszeit von 20 Stunden sollten für die

noch fehlenden Schadstoffgruppen die Kinetiken aufgezeichnet werden. Ferner sollte an stark kontaminierten Altlasten geklärt werden, ob die HPCD-Menge ausreichend ist. So sollten Versuche mit 50, 70 und 90 mM HPCD-Lösung durchgeführt werden, da es – wie eigene Studien zeigten - bei einem mit MKW und PAK belasteten und mit Teerpartikeln verunreinigten Boden aus einer Teerpappenfabrik hinsichtlich der Korrelation mit dem Ergebnis eines Bodenabbaus zu geringfügigen Abweichungen kam, was eventuell auf eine zu geringe Menge an HPCD zurückzuführen ist.

Tenax-Methode

- Da die bisher vorliegenden Studien (Ausnahme Bernhardt et al., 2010) mit unterschiedlichen Versuchsbedingungen und ohne Einigung auf eine Extraktionszeit durchgeführt wurden, sollte das Tenax-Verfahren nun auf Robustheit hinsichtlich aller für Altlasten relevanter Schadstoffgruppen nach dem Methodenvorschlag der ISO-Arbeitsgruppe geprüft werden.
- Folgende Punkte müssen jedoch noch kritisch betrachtet werden:
 - Bodenmenge – Reichen 10g Boden, wie in ISO TS 190 SC7 WG8 vorgesehen, aus?
 - Reicht eine Schüttelzeit von 20 Stunden auch für schwerlösliche Schadstoffe wie PCB oder Dioxine aus oder ist hier bedingt durch die extrem geringe Löslichkeit die Zeitspanne zu erhöhen?
 - Welche Bedingungen sind für das Waschen des Tenax einzuhalten?
 - Wie sieht das optimale Tenax/Boden-Verhältnis aus?

Kommentar:

Tenax-Menge und Extraktionszeit ergeben sich aus den oben gemachten Anmerkungen. So wird ein Tenax-Boden-Verhältnis von 1,5-2:1 vorgeschlagen. Das Ausreichen dieses Verhältnisses sollte an einer Reihe stark kontaminierter Proben bestätigt werden. Auch sollte durch die Aufnahme weiterer Extraktionskinetiken die Extraktionszeit von 20 Stunden bestätigt werden. Entgegen den Angaben der in der Tabelle aufgeführten Studien wird mit einer Bodenmenge von mindestens 10 g gearbeitet, um der inhomogenen Schadstoffverteilung in Altlasten Rechnung zu tragen. Die Robustheit des Verfahrens hinsichtlich der erhöhten Bodenmenge wurde in eigenen Studien eindrucksvoll bestätigt.

5.6.5 Schlussfolgerung

Die Bestimmung der potentiell verfügbaren Gehalte organischer Kontaminanten in belasteten Böden und Materialien ist eine essentielle Größe für die Bewertung des Ausmaßes der Kontamination. Dieses gilt gleichermaßen für die Abschätzung, welcher Schadstoffanteil im Boden bzw. Material festgelegt ist, so dass er für Verteilungsprozesse zwischen Bodenfestphase und Porenwasser nicht mehr für Verlagerungs- und Abbauprozesse zur Verfügung steht.

Es ist absehbar, dass sich aus Praktikabilitätsgründen das HPCD-Verfahren durchsetzen wird. Dieses ist vom Arbeits- und Zeitaufwand vergleichbar mit der erschöpfenden Extraktion zur Bestimmung sogenannter Gesamtgehalte. Als „junges“ Verfahren liegen bereits belastbare Ergebnisse vor. Diese bedürfen jedoch noch weiterhin der Abklärung der Robustheit des Verfahrens und der Validierung durch Ringtests.

Es wäre begrüßenswert, wenn parallel das Tenax-Verfahren weiter entwickelt und validiert würde. Von einer allerdings noch experimentell zu belegenden Gleichwertigkeit beider Verfahren kann jedoch auf Grundlage der vorliegenden Daten ausgegangen werden.

5.7 Solid-phase microextraction (SPME) – Festphasenmikroextraktion

5.7.1 Vorstellung der Methode

Zurzeit werden wässrige Proben, Sedimente und Böden an Hand ihres Schadstoffgesamtgehaltes hinsichtlich ihres Umweltrisikos beurteilt. Zur Ermittlung des Gesamtgehaltes dienen erschöpfende Extraktionsverfahren, wie die Flüssig-flüssig-Extraktion für wässrige Proben und z.B. die Soxhlet-Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln für feste Proben. Unter den Wissenschaftlern wird das Bodenporenwasser als der wichtigste Expositionspfad für Bodenorganismen angesehen. Der frei im Porenwasser gelöste Schadstoffanteil kann somit realistischere Hinweise auf mögliche Umweltgefährdungen liefern, als der Schadstoffgesamtgehalt der vorliegenden Probe.

Mittels der SPME (solid-phase microextraction)-Methode, einer Festphasenmikroextraktion, wird der in einer wässrigen Lösung frei gelöste Schadstoffanteil ermittelt. Die Messung erfolgt nach Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Bodenmatrix, wässriger Phase und in die wässrige Phase eingetauchte SPME-Faser (Matrix-SPME). Ein Teil der frei in der Lösung vorliegenden Substanz wird in das Fasermaterial absorbiert (Abbildung 10). An Bodenpartikel oder DOM gebundene Substanzen werden somit nicht erfasst. Es wird folglich ein Teil des aktuell in der Wasserphase frei gelösten Schadstoffanteils in die Faser absorbiert, sofern die Sorptionskapazität der Faser unter der des Bodens liegt und somit das Gleichgewicht zwischen der an die Bodenmatrix gebundenen, im Porenwasser gelösten und an DOM gebundenen Schadstoffe nicht beeinflusst wird. Ist die Sorptionskapazität zu hoch werden größere Anteile an locker an die Bodenmatrix gebundenen Substanzen extrahiert (siehe 3-Phasen-Extraktion) und damit wird mehr als der aktuell vom Porenwasser extrahierbare Anteil ermittelt. Es handelt sich hier folglich um eine nicht erschöpfende Methode.

Die im Gleichgewicht (steady state Konzentration) in die SPME-Faser absorbierte Menge organischer Schadstoffe soll, wie van der Waal et al. (2004) und Jonker et al. (2007) berichten, mit der in die Lipid-Membranen von Bodenorganismen akkumulierten Menge organischer Schadstoffe korrelieren.

Ferner wird die Beziehung des Biokonzentrationsfaktors (BCF) zum K_{OW} -Wert diskutiert. So soll der BCF-Wert über den K_{OW} -Wert mittels folgender Gleichung abgeschätzt werden können:

$$\log BCF = \log K_{OW}.$$

Relevant für die Bestimmung des im Porenwasser frei gelösten Schadstoffanteils ist die Verteilungskonstante zwischen Wasserphase und Fasermaterial. Mittels des

Verteilungskoeffizienten $K_{\text{SPME-Wasser}}$ kann dann über den in die Faser absorbierten Schadstoffanteil der frei gelöste Schadstoffanteil in der Probe ermittelt werden. Folgende Beziehung gilt:

$$C_{\text{PW}} = C_{\text{SPME}} / K_{\text{SPME-Wasser}}$$

- C_{PW} = frei im Porenwasser gelöste Schadstoffkonzentration [mg/l]
 C_{SPME} = Konzentration des Kontaminanten in der Faser nach Erreichen des Gleichgewichtes [mg/l]
 $K_{\text{SPME-Wasser}}$ = Verteilungskoeffizient: Verteilung des Analyten zwischen Faser und Wasser

Der Verteilungskoeffizient ist abhängig vom zu bestimmenden Analyten und von der eingesetzten Faser und muss daher für jeden Schadstoff experimentell ermittelt werden. Dies geschieht meist in wässrigen Proben. Für einige Schadstoffe liegen bereits entsprechende Koeffizienten-Daten vor (z.B. Mayer et al., 2000). In komplexen Proben ist eine Quantifizierung über das Standardadditionsverfahren, wodurch Matrixeffekte berücksichtigt werden, anderen Quantifizierungsmethoden, wie externer Kalibrierung, vorzuziehen.

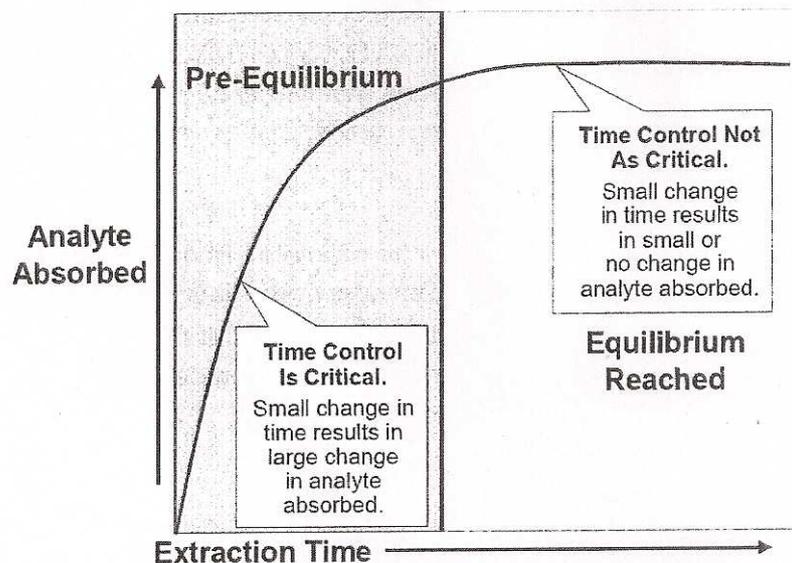


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Absorption des Schadstoffes in die SPME-Faser

Die Gleichgewichtseinstellung ist abhängig von der Extraktionstemperatur, vom Fasermaterial und der Faserdicke und -länge. Je nach Polarität und Molekülgröße der zu bestimmenden Substanz müssen unterschiedliche Fasermaterialien eingesetzt werden, was eventuell die gleichzeitige Bestimmung verschieden polarer Kontaminanten unmöglich macht. Ferner beeinflussen die Faserposition in der Probe, also die Absorption im Medium bzw. bei flüchtigen Substanzen im Gasraum der Probe, die Bewegung des Mediums, eventuelles Rühren oder Schütteln der Probe, der pH-Wert, der Salzgehalt und die Extraktionszeit die Einstellung und Lage des Gleichgewichtes.

Als SPME-Fasern kommen mit verschiedenen organischen Polymeren beschichtete Quarzfasern zum Einsatz (siehe dazu Kapitel 5.7.5). Hauptsächlich werden mit Polydimethylsiloxan (PDMS) belegte Fasern verwendet. Diese Fasern unterscheiden sich im

Volumen des Polymermaterials. Auch die Länge und die Anzahl der Fasern variieren in der Anwendung. Je nach Wahl des Coatingmaterials können auch polarere Stoffe extrahiert werden. Studien liegen bereits für eine Vielzahl von organischen Schadstoffen vor. So wurden mittels SPME von van der Waal et al. (2004) PAK, PCB, Telodrin und Dieldrin und von Jonker et al. (2007) PAK aus Altlasten extrahiert. Diese und andere Studien sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Für den Einsatz in wässrigen Proben wie Trink-, Brauch und Oberflächenwässern zur Bestimmung von Pestiziden und Bioziden ist die SPME-Methode bereits normiert (DIN 38407-34: Mai 2006).

Alternativ wird die SBSE (**stir bar sorptive extraction**)-Methode diskutiert (van Pinxteren et al. 2010). Hier werden die zu bestimmenden Stoffe mittels eines mit einer Extraktionsphase beschichteten Magnetrührers aus der Probe extrahiert. Als Coatingmaterial kommen Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyacrylate und Polyurethane zum Einsatz, wobei letztere zur Extraktion polarerer Analyten verwendet werden. Ebenso werden in diesem Übersichtsartikel Silikonröhren oder Silikonstäbe als Absorbermaterialien propagiert. Da aber bei diesen Extraktionsverfahren deutlich mehr Extraktionsmaterial, das Volumen des Coatingmaterials ist deutlich größer als bei den SPME-Fasern, eingesetzt wird, wird das Gleichgewicht zwischen Boden und Flüssigphase nachhaltig beeinflusst. So werden auch Schadstoffe aus der Bodenmatrix gelöst und mit bestimmt. Hier wird folglich nicht nur der frei im Porenwasser gelöste Schadstoffanteil ermittelt, sondern auch ein unbestimmter Anteil des aus der Bodenmatrix Nachlösbaren. Womit man mit dem erhaltenen Wert zwischen den aus der SPME-Extraktion und der 3-Phasen-Extraktion resultierenden Werten liegt. Der über die SBSE-Methode erhaltene Gehalt lässt sich somit weder mit dem aktuell verfügbaren noch mit dem potentiell verfügbaren Schadstoffanteil korrelieren. Aus diesen Gründen scheidet die Methode zur Ermittlung aussagekräftiger Werte zur Einschätzung eines Umweltrisikos aus.

5.7.2 Einsatz der SPME-Methoden:

Die SPME-Methode wird bereits zur Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln in Trink-, Grund- und Oberflächenwässern eingesetzt. Die Durchführung ist in DIN 38407-34 geregelt. In einigen wenigen weiteren Studien wurde die Einsetzbarkeit der SPME-Methode zur Bestimmung der über Bodenorganismen akkumulierbaren Schadstoffanteile in Böden diskutiert (van der Waal, 2004; Jonker et al., 2007). Eine weitere Studie vergleicht die durch die SPME-Extraktion erhaltene Schadstofffraktion mit dem durch Mikroorganismen abbaubaren Schadstoffanteil in Böden (de Cesare et al., 2008). Siehe dazu Tabelle 6, in der die einzelnen Studien näher erläutert sind.

Aufgrund der Matrixeffekte auf die Handhabbarkeit der SPME-Methode ist es sinnvoll, die einzelnen Extraktionsmedien getrennt zu betrachten. Folgende Tabelle 5 soll einen kurzen Überblick verschaffen.

Probe	Extraktionszeit	Bemerkung	Stoffgruppen
Wasserproben, z.B. Trink-, Grund- und Oberflächenwässer	60 min	Messung vor Erreichen des Gleichgewichtes durch Automatisierung möglich	Biozide und ausgewählte Pflanzenbehandlungsmittel DIN 38407-34
Bodenuerate	evtl. >60 Minuten, aber << 21d	siehe oben	
Bodensuspension	mindestens 21 – 28 Tage	sehr langwierige Gleichgewichtseinstellung, Automatisierung nicht möglich	PAK, PCB, CB, Telodrien, Dieldrin, DDE

Tabelle 5: SPME-Methode in unterschiedlichen Extraktionsmedien

5.7.3 Einsatzfähigkeit und Robustheit der Methode – Vorliegende Untersuchungen

Wasserproben

Die SPME-Methode wird bereits zur Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel und Biozide in Trink-, Grund- und Oberflächenwässern eingesetzt und ist für eben diese Stoffe mit $\log K_{OW}$ -Werten zwischen 1,5 und 7,5 und die oben genannten Probenmatrices bereits normiert (DIN 38407-34). Bei Automatisierung der Extraktion und unter genauester Einhaltung der Extraktionsbedingungen, wie Extraktionszeit, -Temperatur, Fasermaterial und Faserlänge, ist hier ein Arbeiten außerhalb des Gleichgewichtes möglich (Abbildung 9). Dies reduziert die Extraktionszeit um ein Vielfaches. So reicht zur Ermittlung der im Wasser frei gelösten Pflanzenbehandlungsmittel und Biozide eine Extraktionszeit von nur 60 Minuten. Im Weiteren sollte die Methode hinsichtlich ihrer Eignung zur Bestimmung der frei gelösten Anteile weiterer Schadstoffgruppen in diesen Wässern überprüft werden. Alle Schadstoffgruppen, für die Geringfügigkeitsschwellenwerte im Grundwasser festgelegt sind, sind hier betroffen. Zu nennen sind PAK, LHKW, PCB, Alkylbenzole, MTBE, Chlorphenole, sprengstofftypische Verbindungen und die bereits erwähnten Pflanzenschutzmittel und Biozide. So sollte ermittelt werden, ob und unter welchen Arbeitsbedingungen diese Methode auf die oben genannten Stoffgruppen mit stark unterschiedlichen Polaritäten erweiternd angewendet werden kann und wo die Grenzen dieser Methode liegen. So wird von van Pinxteren et al. (2010) das aufgrund des geringen PDMS-Volumens (0,5 μ l) stark begrenzte Extraktionsvermögen und die geringe Ausbeute für Substanzen mit $\log K_{OW} < 5$ kritisiert. Alle die Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes beeinflussenden Bedingungen müssen genau definiert und auf Robustheit überprüft werden. Zu Beginn der Untersuchungen sollten die Extraktionsbedingungen der DIN ohne Änderungen, z.B. der Extraktionszeit, -Temperatur und des Fasermaterials übernommen werden, um zu sehen ob der Geltungsbereich dieser DIN um die erwähnten Schadstoffgruppen erweitert werden kann. In einem weiteren Schritt können dann, falls erforderlich, zum Beispiel Varianten im Fasermaterial überdacht werden, um eventuell den unterschiedlichen Polaritäten der Schadstoffgruppen Rechnung zu tragen.

Bodeneluat

Die SPME-Methode eignet sich wie oben beschrieben zur Bestimmung frei gelöster Schadstoffe in relativ matrixfreien (wenig Huminstoffe), wasser-ähnlichen Proben. Bei Bodeneluaten handelt es sich jedoch um matrix-behaftete, wässrige Bodenauszüge. In diesen Proben sind Einflüsse von DOM (**d**issolved **o**rganic **m**atter = gelöstes organisches Material) und POM (**p**articulate **o**rganic **m**atter = organische Feinpartikel) sowohl auf die Extrahierfähigkeit und die Faserrobustheit als auch auf die zu extrahierende Schadstoffmenge zu beachten. Die Schadstoffe liegen in den Bodeneluaten frei gelöst und assoziiert an DOM und Feinpartikel vor (Abbildung 10). Vor allem sehr hydrophobe Stoffe mit $\log K_{OW} > 5$ neigen zur Bindung an organisches Material. Nach Marschner et al. (1999) werden jedoch nur frei gelöste Substanzen in die Faser absorbiert. An der Faser haftende Matrixpartikel werden in einem Spülschritt nach erfolgter Extraktion von der Faser entfernt. An Bodenpartikel haftende Schadstoffe werden folglich nicht mit analysiert. Bei sehr hydrophoben Schadstoffen, die aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit nur in Spuren frei gelöst vorliegen, reichen jedoch kleinste Mengen noch an der Faser anhaftender Matrixpartikel – an welchen hydrophobe Schadstoffe adsorbiert sind-, um das Ergebnis an frei gelöst vorliegendem Schadstoff zu verfälschen. Gerade für stark hydrophobe Substanzen werden sich, aufgrund der Sorption an DOM und POM, der Gesamtgehalt und der mittels SPME-Extraktion ermittelte Gehalt stark unterscheiden. Dies ist bei der Beurteilung der Extraktionsergebnisse zu beachten. Die Zentrifugation des Bodeneluates zur Minimierung der Feinpartikel im Eluat sollte zur Schonung des Fasermaterials

in Erwägung gezogen werden. Laut DIN 38407-34 können die Proben auch zur Entfernung von Schwebeteilchen über einen Glasfaserfilter filtriert werden.

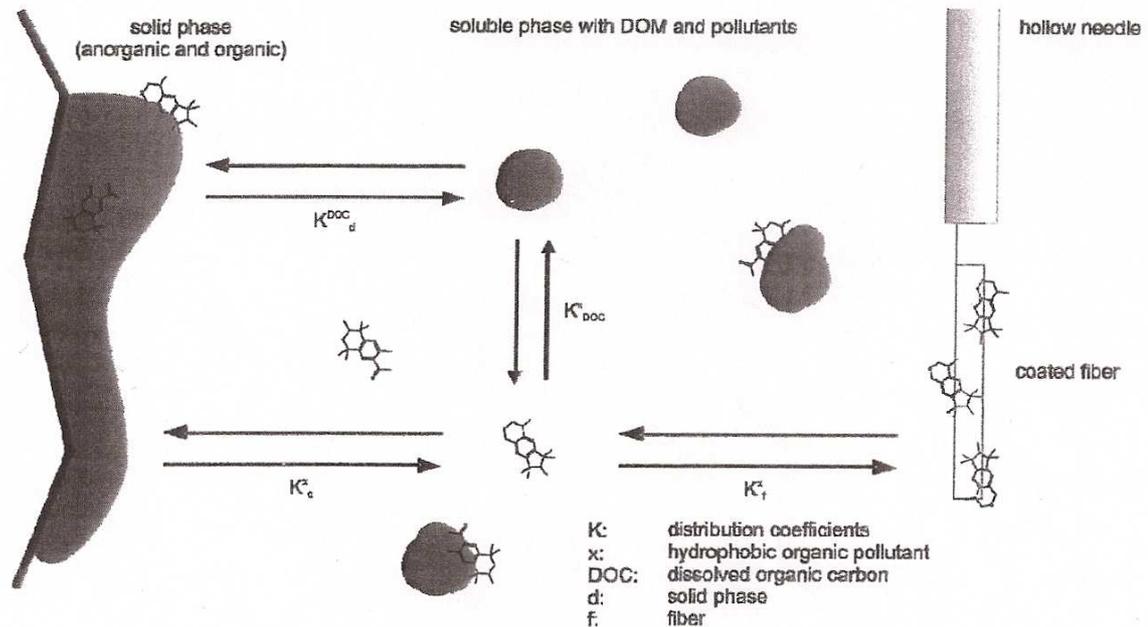


Abbildung 10: SPME-Extraktion hydrophober organischer Schadstoffe aus einem 3-Phasen-System (nach Schlechtriem et al. 2010)

Verschiedene Studien, in denen die SPME-Methode zur Extraktion frei gelöster Schadstoffe aus Bodensuspensionen eingesetzt wurde (van der Waal, Jonker et al., Bergknut et al.), schließt ebenfalls lediglich einen Spülschritt an die Extraktion an. Eine Beeinflussung des Ergebnisses durch DOM und POM ist nach diesen Überlegungen auszuschließen. Dies sollte jedoch noch genauer abgeklärt werden.

In DIN 38407-34 ist eine Automatisierung des Extraktionsverfahrens und eine damit einhergehende Reduzierung der Extraktionszeit auf 60 Minuten durch Arbeiten außerhalb des Gleichgewichtszustandes möglich. Durch Ermittlung der Extraktionskinetiken der relevanten Bodenkontaminanten (PAK, PCB, CB etc.) sollte überprüft werden, ob auch hier eine Kurzzeitkalibrierung möglich ist oder ob Matrixeffekte dies verhindern. Eventuell ist eine längere Extraktionszeit sinnvoll. Bestätigt sich die Machbarkeit der Methode muss die Robustheit der Methode hinsichtlich aller bodentypischen Schadstoffe, für die Prüfwerte existieren (MKW, BTEX, Benzol, LHKW, Aldrin, DDT, Phenole, PCB, PAK) ermittelt werden. Auch hier ist zu überprüfen, ob die eingesetzte Faser mit definierter Anzahl, Länge und Volumen des Polymermaterials, zur Extraktion aller Schadstoffgruppen ausnahmslos geeignet ist, oder ob alternative Fasermaterialien zu verwenden sind. Bei der Durchführung der Robustheitsprüfungen sollte die DIN 38407-34 als Grundlage dienen.

Bodensuspension

Die Vorhersage des Grades der Akkumulation hydrophober organischer Stoffe in die Lipidmembrane von Bodenorganismen scheint über die SPME-Extraktion mit PDMS-gecoateten Fasern (solid phase microextraction mit Polydimethylsiloxan gecoateten Fasern) möglich zu

sein. 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 hinsichtlich der PAK-Akkumulation stehen allerdings im Widerspruch zu denen eines weiteren Autors, der ebenfalls PAK untersuchte. 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. Aus der Zusammenstellung (Tabelle 6) wird deutlich, dass die meisten Untersuchungen zur Akkumulation mit Regenwürmern durchgeführt wurden. Das Schadstoffspektrum ist nur eingeschränkt. Primär wurden PAK betrachtet. Die Datengrundlage hinsichtlich der Eignung des SPME-Extraktionsverfahrens ist somit sehr schmal und eine Aussage daher nur eingeschränkt möglich. Auffallend ist, dass die Versuchsbedingungen in allen vorliegenden Studien stark variieren. So werden zwar hauptsächlich PDMS gecoatete Fasern eingesetzt, doch unterscheiden sich diese im Durchmesser, in der Schichtdicke des Materials und in der Anzahl und Länge der eingesetzten Fasern. Auch weichen die Extraktionszeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes stark voneinander ab, wobei sie zum Teil willkürlich festgesetzt und zum Teil richtigerweise mittels Kinetik ermittelt wurden. Gezeigt hat es sich aber, dass die Extraktionszeit bis zum Erreichen des steady state Zustandes stark vom Boden, der zu extrahierenden Substanz und von der eingesetzten Faser abhängt. Ein Vergleich der einzelnen Studien ist somit nicht möglich. Vielmehr müssen einheitliche Versuchsbedingungen festgesetzt werden, die ein vergleichendes Arbeiten ermöglichen. Dies ist aber kaum möglich, da

- die Extraktionszeit bis zum Erreichen des steady state Zustandes stark vom Boden, der zu extrahierenden Substanz und von der eingesetzten Faser abhängt => keine einheitliche Extraktionszeit festlegbar (=> vielleicht für einzelne Stoffgruppen möglich?)
- die Extrahierbarkeit des organischen Schadstoffes von dem eingesetzten Fasermaterial abhängt. So eignet sich PDMS hauptsächlich für Schadstoffe mit $\log K_{OW} > 5-7,5$ (siehe Kap. 5.7.5). Es ist folglich abzuklären, ob ein universeller Einsatz möglich ist oder ob alternative Materialien einzusetzen sind.

Folgende Aussagen über die Robustheit des Verfahrens können aus den Ergebnissen der vorliegenden Studien gemacht werden:

- Es sind eine Reihe Böden mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Variationen im OM-Gehalt) eingesetzt worden. Studien zeigen, dass vor allem der OM-Gehalt Einfluss auf die extrahierbare Schadstoffmenge hat. Es wird nur der frei gelöste Schadstoffanteil bestimmt.
- Die Extraktionszeiten variieren stark und hängen von der Bodenmatrix, dem zu extrahierenden Schadstoff und der Extraktionsfaser ab. Eine Einigung auf eine Extraktionszeit für alle Schadstoffe und Böden sollte sich nach sehr stark hydrophoben Substanzen (höhermolekulare PCB) richten. So erreicht das PCB 180 innerhalb einer Extraktionszeit von 20 Tagen nur 87% des steady state. Eine Abweichung vom Gleichgewichtszustand führt zu großen Fehlern in der Analytik (siehe Absorptionskurve Abbildung 9). Hier besteht folglich Klärungsbedarf.
- Die eingesetzten SPME-Fasern unterscheiden sich hinsichtlich der eingesetzten Anzahl, der Länge der Faser und des Materialvolumens. Wie Studien belegen, sind diese Werte jedoch entscheidend für das Erreichen des Gleichgewichtszustandes, für die Absorbierfähigkeit der einzelnen Schadstoffgruppen (eine Faserart für alle

Schadstoffgruppen?) und für die absorbierte Menge. Im Gegensatz zur 3-Phasen-Extraktion bei der die gesamte ins Porenwasser lösliche Schadstofffraktion adsorbiert wird, soll sich bei der SPME-Methode ein Gleichgewicht zwischen Bodenmatrix, Wasserphase und Faser einstellen und der aktuell frei gelöste Schadstoffanteil soll erfasst werden (Abbildung 10). Ist die Sorptionsfähigkeit der Faser zu hoch wird das Gleichgewicht auf die Seite der Schadstoffablösung von der Bodenmatrix verschoben, was zu anderen Ergebnissen und Aussagen führen wird. (Kapazität der Faser ausreichend oder zu hoch?).

- In den vorliegenden Studien wurden Ansätze mit Bodenmengen von 1 bis 5 g und einem Boden/Flüssigkeitsverhältnis von 2,5:1 bis 1:5 durchgeführt. Hier besteht Klärungsbedarf in wie weit das Ergebnis der Methode durch Variation des Boden-Flüssigkeitsverhältnis beeinflusst wird. Eine Erhöhung der Bodenmenge auf 20 g, um einer inhomogenen Schadstoffverteilung im Boden Rechnung zu tragen, und eine Anpassung der übrigen Werte sollten zeigen, ob das Verfahren hinsichtlich der Bodenmenge robust ist.
- Die Quantifizierung der Ergebnisse wurde in einigen Studien über einen internen Standard durchgeführt. In komplexen Medien bietet sich das Additionsverfahren zur Quantifizierung an. Dies ist für die Routineanalytik jedoch zu arbeitsaufwändig (mehrere Ansätze sind für jeden einzelnen Boden durchzuführen).

5.7.4 Einsatzfähigkeit und Robustheit der Methode – notwendige Untersuchungen

Wasserproben

DIN 38407-34 findet bereits für die Bestimmung des frei in Wasserproben gelösten Anteils einer Auswahl an Pflanzenbehandlungsmitteln und Bioziden Anwendung. Das Verfahren muss nun für die noch fehlenden für Grundwässer relevanten Schadstoffgruppen auf Robustheit geprüft werden (Stoffliste mit Angaben zu GFS-Werten).

Laut DIN 38407-34 eignet sich das Verfahren für Stoffe mit $\log K_{OW}$ -Werten $< 7,5$. Stark hydrophoben Substanzen, wie PCB mit $\log K_{OW}$ -Werten $> 7,5$, muss folglich besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Folgende Versuchsbedingungen sollten vorerst den Robustheitsprüfungen zugrunde liegen:

- Fasermaterial:
 - vorkonditioniert
 - unpolare Polyacrylatphasen (z.B. 85 μm) oder Polydimethylsiloxan/Divenylbenzolphasen (z.B. 65 μm)
 - 1 cm Länge
- Probenvorbereitung
 - Proben eventuell durch Glasfaserfilter (0,75-1,5 μm) filtrieren, um Schwebstoffe zu entfernen
 - Wasserproben bei höchstens 6 °C nicht länger als 7 Tage im Dunkeln aufbewahren
 - pH-Wert sollte zwischen $6 \pm 0,2$ und $8 \pm 0,2$ liegen, sonst mit Salzsäure oder Natriumhydroxidlösung einstellen
 - 8 bzw. 16 ml Probe
 - Natriumchlorid bis fast zur Sättigung zufügen
- Extraktionszeit: 60 Minuten
- Extraktionstemperatur: 30°C

- Desorption: 10 Minuten bei 280°C
 - GC-MS
- (Bedingungen in Anlehnung an DIN 38407-34).

Für leichtflüchtige Schadstoffgruppen, wie z.B. LHKW, sollte die Extraktion aus dem Dampfraum (Headspace) erprobt werden. Die in der DIN vorgeschriebene Salzzugabe zur Verbesserung der Extraktionsausbeute sollte ebenfalls für jede Schadstoffgruppe auf Notwendigkeit hin überprüft werden, da die Salzzugabe auch zur Verschlechterung der Reproduzierbarkeit führen kann. Ferner sollte die Anzahl der minimal bzw. maximal einzusetzenden Fasern ermittelt werden. Angaben hierzu fehlen in DIN 38407-34. Eventuell müssen noch weitere Fasermaterialien, z.B. reine PDMS-Fasern, in die Untersuchungen mit einbezogen werden, um den unterschiedlichen Polaritäten der zu extrahierenden Schadstoffe Rechnung zu tragen. Ebenso müssen die Konzentrationsbereiche, innerhalb derer die Methode robust ist, für jede Schadstoffgruppe bestimmt werden.

Bodeneluat

Grundsätzlich muss bemerkt werden, dass mittels des SPME-Verfahrens nur der frei gelöste Schadstoffanteil ermittelt wird, während durch beschichtete Magnetrührer oder Silikonröhren bzw. Silikonstäbe auch ein nicht definierbarer Anteil der schwach und mäßig stark gebundenen Schadstofffraktion, also mehr als der im Porenwasser gelöste Anteil, extrahiert wird. Die SPME ist somit nicht gleichwertig mit der konventionellen Analytik, bei der alle Stoffe in der nach Zentrifugation und Filtration enthaltenen Probe analytisch erfasst werden. Die Bodenaufarbeitung sollte gemäß DIN 19527 durchgeführt werden. Nach einer Vereinheitlichung der Versuchsbedingungen (in Anlehnung an DIN 38407-34) hinsichtlich:

- Fasermaterial
- Faserlänge, -Anzahl, Materialdicke
- Extraktionszeit
- Extraktionsbedingungen (Temperatur, pH, Salzgehalt, Schütteln, Rühren, etc.)
- Aufarbeitung

sollten Extraktionen mit allen organischen Kontaminanten, für die in der BBodSchV Werte vorliegen, durchgeführt werden.

Die Robustheit des Verfahrens sollte für ein breites Konzentrationsspektrum der einzelnen Schadstoffgruppen, welches sich nach realistischen Werten aus Altlasten richten sollte, überprüft werden.

Die Robustheit des Verfahrens sollte hinsichtlich der Alterung der Kontaminationen überprüft werden. Die vorzunehmenden Robustheitsprüfungen können den für Wasserproben gemachten Äußerungen angeglichen werden.

Bodensuspension

Aufgrund der sehr langen Gleichgewichtseinstellungen von 14 bis 28 Tagen erweist sich das SPME-Verfahren zur routinemäßigen Ermittlung des frei gelösten Schadstoffanteils in Bodensuspensionen als hinderlich. Zudem kann es während dieses langen Zeitraumes zu nicht unerheblichen Abbauprozessen kommen, wodurch das Ergebnis sehr stark verfälscht wird. Erfolgsversprechende Entwicklungsarbeiten zur Reduzierung der Extraktionszeit (Arbeiten außerhalb des Gleichgewichtes) werden derzeit durchgeführt (Böhm, Düring, 2010). Ferner werden die eingesetzten Fasern während der sehr langen Extraktionszeiten sehr stark mechanisch beansprucht. So wurden Faserbrüche in einigen Studien dokumentiert.

Folgende Tabelle 6 listet einige wesentliche Studien zum Einsatz der SPME-Methode auf.

Schadstoff	Boden	Boden-eigenschaften	SPME	Aufarbeitung	Nachweis		Vergleich mit	Ergebnis	Referenz
PAK, Telodrin, Dieldrin, PCB (0,3 - 38000 µg/kg)	Mit Klärschlamm kontaminierter gealterter Boden	Corg 4,37, 6,57, 8,53% pH 7,71, 7,70, 7,51	PDMS-Faser 30µm (1,3µl), 10cm lang, 3 Fasern pro Ansatz	5g (TM) Boden 100% WHK _{max} , 5ml 10 mM NaN ₃ , 20d, 20°C rock+roll	GC Thermodesorption bei 275°C mit internem Standard (PAK wurden nicht bestimmt)	frei gelöste Konzentration im Porenwasser, Konzentration in Faser $C_{\text{Porenwasser}}=C_{\text{Faser}}/K_{\text{FaserWasser}}$ $C_{\text{Wurm}}=C_{\text{wasser}}*BCF$ (mit $BCF=K_{\text{OW}}$)	Akkumulation Eisenia andrei, Aporrectodea caliginosa	PCB Konzentration im Regenwurm (Lipide) korreliert mit frei gelöster Konzentration im Porenwasser bestimmt mit SPME-Faser	Van der Waal et al. (2004)
PAK 150-40.000 mg/kg	Altlast Gaswerk 15 Böden	Corg 2 - 87%	PDMS-Faser 110 µm, 28,5µm Filmdicke, 5cm lang	Equilibrierung der Faser 16h bei 275°C; 1-2g Boden, 5ml 0,01M CaCl ₂ mit 25mg/l NaN ₃ ; 1-2 5cm lange Fasern, 672 h rock+roll	HPLC: Faser mit Acetonitril extrahieren, interner Standard	$C_{\text{Porenwasser}}=C_{\text{Faser}}/K_{\text{FaserWasser}}$ $C_{\text{Wurm}}=C_{\text{wasser}}*BCF$ (mit $BCF=K_{\text{OW}}$)	Akkumulation Eisenia fetida 14d	Konzentration im Regenwurm (Lipide) korreliert mit Konzentration in SPME-Faser (Faktor 10)	Jonker et al (2007)
PAK Σ1615 mg/kg	Altlast Gaswerk	pH 7,07; 0,08kg OM/Kg; <2mm	PDMS-Faser 40µm, 250µm Durchmesser, 10cm lang	Equilibrierung der Faser 24h in Acetonitril; 2g Boden, 5ml 0,01M CaCl ₂ mit 25mg/l NaN ₃ ; 10cm lange Fasern, 21d rock+roll	GC/MS: Faser mit Acetonitril extrahieren, interner Standard	Konzentration in Faser	Akkumulation Eisenia fetida	PAK-Zusammensetzung im Regenwurm unterscheidet sich von der im Boden => keine Korrelation, vermutlich werden PAK mit geringen K _{OW} Werten eliminiert und die mit hohen K _{OW} Werten akkumuliert	Bergknut et al. (2007)
Alpha-Cypermethrin 10-1000 mg/kg	Waldboden, Ackerboden gespikt mit alpha-Cypermethrin, gealtert 42, 183, 365 d bei 5°C	Waldboden OM 11,5% (54,2% Sand, 9,6% Lehm, 36,2% Schluff) Ackerboden OM 4,0% (63% Sand, 19% Lehm, 18% Schluff)	PDMS-Faser 110µm Durchmesser, 28,5µm Filmdicke, 12,4µ 7/m, 5cm lang	5 g Boden, 2 ml 10 mM NaN ₃ , 14d, 20°C rock+roll	GC/ECD: Faser mit 200µl Cyclohexan extrahieren	$C_{\text{Porenwasser}}=C_{\text{Faser}}/K_{\text{FaserWasser}}$	Akkumulation Springschwanz Folsomia candida (ISO 11267:1999)	Korrelation der Akkumulation mit Porenwasserkonzentration besser als über Gesamtgehalt im Boden	Styrishave et al. (2010)

Tabelle 6: Zusammenstellung wichtiger Studien zum Einsatz der SPME-Methode

5.7.5 Kurzübersicht zu den Methoden

Anlage zu SPME

LLE – liquid liquid extraction **Flüssig-flüssig-Extraktion**

- erschöpfend

Nachteile

- zeitaufwändig
- arbeitsintensiv
- große Lösungsmittelmengen
- Viele Arbeitsschritte
 - Verluste durch Verflüchtigung
 - Verluste durch Adsorptionen
- Emulsionsbildung möglich

SPE – solid phase extraction **Festphasenextraktion**

- nicht erschöpfend
- Aus der wässrigen Phase Extrahierbares, zusätzlich Nachlösen aus der Bodenmatrix

Nachteile

- zeitaufwändig
- arbeitsintensiv
- größere Lösungsmittelmengen
- Viele Arbeitsschritte
- Verluste beim Abdampfen

SPME – solid phase micro extraction **Festphasen-mikro-Extraktion**

- nicht erschöpfend
- Extrahiert wird in der wässrigen Phase frei Gelöstes nach Gleichgewichtseinstellung.

Material

Faser belegt mit Extraktionsphase, flüssig oder fest oder Kombination beider

PDMS: Polydimethylsiloxan (verschiedene Dicken: 7, 30, 100 µm)

Polyacrylat (85µm)

PDMS-Divinylbenzol

Prinzip

Verteilung des Analyten zwischen Probe und polymerer Phase, Adsorption des Analyten in die polymere Phase

Vorteile

- schnell
- vielseitig
- Fasern wieder verwendbar
- sensitiv (Spurenbereich) und selektiv bei Kopplung mit GC-MS
- Automatisierung möglich
- zur Extraktion organischer Schadstoffe
- thermische Desorption in Kombinationen mit GC
- oder Desorption mittels Lösungsmittel und Kombination mit HPLC
- Extraktion direkt aus der Lösung oder aus dem Kopfraum (Headspace)
- Headspace:
 - Keine Beeinträchtigung durch Matrixpartikel, Makromoleküle (Proteine, Lipide), stark verunreinigte Proben
- direkt aus der Lösung
 - Membrangeschützt bei stark verunreinigten Proben
- gute Wiederfindungen für Substanzen mit $\log K_{OW} > 4$
- sehr geringe Probenvolumina möglich
- PDMS sehr stabil gegenüber hohen Temperaturen und gegenüber Lösungsmitteln
- Thermische Abbauprodukte des PDMS sind sehr spezifisch und können leicht bestimmt werden => kein Nachteil bei Bestimmung des Analyten
- Desorption unter sanften Bedingungen möglich (geringe Temperatur) => geringer Abbau instabiler Analyten
- DIN für Pestizide in Wasser
- Es existieren Methoden für PAK, PBDE, PCB, Phthalate
- gute Wiederfindungen für Substanzen mit $\log K_{OW} > 5$

Nachteile

- Faser zerbrechlich
- Komplexe Matrices komplizieren die Quantifizierung (hoher Gehalt an organischem Kohlenstoff)
- Bei unterschiedlichen Polaritäten der Analyten müssen verschieden gecoatete Fasern eingesetzt werden.
- Extraktionsbedingungen bei Arbeit unter Ungleichgewicht müssen genau eingehalten werden:
 - Temperatur
 - Extraktionszeit
 - Faserposition
 - Rühren ja/nein
 - Salzgehalt
 - pH-Wert
- => Automatisierung zur besseren Einhaltung der Bedingungen
- begrenztes Extraktionsvermögen aufgrund des geringen PDMS-Volumens (0,5 µl)
- geringe Ausbeute für $\log K_{OW} < 5$
- laut DIN nicht für sehr stark hydrophobe Substanzen
- Abnahme der Leistungsfähigkeit der Faser bei mehrmaligem Gebrauch => Bezugslösungen messen

- Schwankungen in Selektivität der Materialien haben abweichende Extraktionsausbeuten und Nachweisgrenzen zur Folge.
- Vorkonditionierung nötig, sonst geringere Extraktionsausbeute und schlechte Reproduzierbarkeit

matrix-SPME – matrix solid phase micro extraction **Matrix-Festphasen-mikro-Extraktion**

- nicht erschöpfend
- Extrahiert wird in der wässrigen Phase frei Gelöstes nach Gleichgewichtseinstellung.

Material

Siehe SPME

Prinzip

Gleichgewichtseinstellung zwischen (Sediment-)Matrix und Polymerfaser

SBSE – stir bar sorptive extraction **Extraktion mit gecoatetem Rührfisch**

- nicht erschöpfend
- Extrahiert wird in der wässrigen Phase frei Gelöstes nach Gleichgewichtseinstellung.

Material

Glasbeschichteter Rührfisch belegt mit Extraktionsphase

- PDMS: Polydimethylsiloxan
- Polyacrylat (für polare Komponenten)
- Polyurethan (resistent und stabil gegenüber organischen Lösungsmitteln, für polare Komponenten)

Prinzip

Verteilung des Analyten zwischen Probe und polymerer Phase, Absorption des Analyten in die polymere Phase

Vorteile

- schnell
- vielseitig
- PDMS-Volumen größer (24, 63, 74, 126 µl)
- sensitiv und selektiv bei Kopplung mit GC-MS
- Automatisierung möglich
- zur Extraktion organischer Schadstoffe
- thermische Desorption in Kombinationen mit GC
- oder Desorption mittels Lösungsmittel und Kombination mit HPLC
- Extraktion direkt aus der Lösung oder aus dem Dampfraum (Headspace)
- Headspace:

- Keine Beeinträchtigung durch Matrixpartikel, Makromoleküle (Proteine, Lipide), stark verunreinigte Proben
- direkt aus der Lösung
 - Membrangeschützt bei stark verunreinigten Proben
- Höhere Empfindlichkeit im Vergleich mit SPME für Substanzen mit $\log K_{OW} < 5$
- Empfindliche Bestimmung für Analyten mit großem Polaritätsbereich $\log K_{OW} </> 4$
- sehr geringe Probenvolumina möglich
- PDMS sehr stabil gegenüber hohen Temperaturen und gegenüber Lösungsmitteln
- Thermische Abbauprodukte des PDMS sind sehr spezifisch und können leicht bestimmt werden => kein Nachteil bei Bestimmung des Analyten
- Desorption unter sanften Bedingungen möglich (geringe Temperatur) => geringer Abbau instabiler Analyten
- Anpassung durch Länge und Dicke an Probenvolumen und Analytenkonzentration, z.B. PAK 8 μ l, PCB, Chlorbenzole 250 μ l

Nachteile

- Extraktionsbedingungen bei Arbeit unter Ungleichgewicht müssen genau eingehalten werden:
 - Temperatur
 - Extraktionszeit
 - Faserposition
 - Rühren ja/nein
 - Salzgehalt
 - pH-Wert
- ⇒ Automatisierung zur besseren Einhaltung der Bedingungen
- Aparativer Aufwand (GC-Umbau für Magnetrührer) ist zu groß.

SR/ST – silicone rods/silicone tubes

Extraktion mit Silikonröhren/-stäben

- nicht erschöpfend
- Extrahiert wird in der wässrigen Phase frei Gelöstes nach Gleichgewichtseinstellung.

Vorteile

- günstig
- flexibel
- robustes Material
- verschiedene Größen und Volumina an Silikon möglich (8-635 μ l)
- zur Extraktion organischer Schadstoffe
- Kombinationen mit GC oder HPLC möglich
- unterschiedliche Materialien möglich, abgestimmt auf zu extrahierende Substanzen
 - Polydimethylsiloxan mit Additiven
 - Phenyl-vinyl-methyl-Polysiloxan
 - Kieselsäureester als Füllmaterial
- gute Wiederfindungen für Substanzen mit $\log K_{OW} </> 4$
- sehr geringe Probenvolumina möglich

Nachteile

- Silikonabschnitte müssen genau abgewogen werden, um reproduzierbar zu arbeiten
- bei anschließender Thermodesorption werden Silikonabbauprodukte im Chromatogramm beobachtet (z.B. Phthalate, Alkane)
- bei anschließender Lösungsmittelextraktion quillt das Silikon je nach eingesetztem Lösungsmittel mehr oder weniger, was zur Porosität des Silikonmaterials führt
- weniger Silikonabbauprodukte bei Extraktion mit Lösungsmittel als bei Thermodesorption
- Extraktionszeit bis zum Gleichgewicht abhängig von
 - Silikonvolumen
 - Probe
 - Analyt
- nur nicht dissoziierte Form wird absorbiert => pH-Abhängigkeit

5.7.6 Schlussfolgerung

Der aktuell frei im Porenwasser gelöste Gehalt organischer Kontaminanten ist eine wesentliche Größe zur Abschätzung des mobilen und bioverfügbaren Schadstoffanteils. Die SPME-Methode ist ein probates Mittel zur Ermittlung eben dieses frei gelösten Schadstoffgehaltes. Für die Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln und Bioziden in matrixfreien Wässern, für Stoffe mit $\log K_{OW}$ - Werten von 1,5 bis 7,5 ist diese Methode bereits normiert (DIN 38407-34). Die Bestimmung des im Porenwasser frei gelösten Schadstoffanteils aus Bodensuspensionen muss derzeit aufgrund der sehr langwierigen Gleichgewichtseinstellung von bis zu 4 Wochen als sehr kritisch betrachtet werden. Jedoch laufen bereits Studien zur Reduzierung der Extraktionszeit, deren Ergebnisse abzuwarten sind. Auch die Bestimmung stark hydrophober Stoffe mit $\log K_{OW}$ -Werten $>7,5$, welche nur sehr gering wasserlöslich sind, muss noch kritisch hinterfragt werden, da hier eventuell sehr lange Extraktionszeiten resultieren können. Gerade bei stark hydrophoben Schadstoffen, die nur in Spuren im Porenwasser gelöst, aber an DOM und POM gebunden vorliegen, werden noch an der Faser haftende Matrixbestandteile zu überhöhten Messergebnissen führen. Hier besteht folglich Klärungsbedarf, ob für eben diese Stoffe die Methode sinnvoll ist.

6 TRANSFERPFAD BODEN-MENSCH

6.1 Erfahrungen mit Methoden

6.1.1 Vorhandene Methoden

Zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen existiert im internationalen Vergleich eine Vielzahl von in-vitro-Verfahren, die überwiegend in 1990er Jahren entwickelt wurden.

Die Tabelle 7 gibt einen Überblick zu den entwickelten und angewandten Methoden.

Auf internationaler Ebene werden mit der Richtlinie DIN ISO/TS 17924:2008 – Anleitung zur Anwendung und Auswahl von physiologienahen Extraktionsverfahren für die Abschätzung

der Resorptionsverfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit von Metallen im Boden die geeigneten Methoden aufgeführt.

Auf nationaler Ebene ist die DIN 19738:2004 zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von anorganischen und organischen Substanzen maßgebend. Das Verfahren ist standardisiert und validiert für die Stoffe As, Pb, Cd und Ni.

Alle in-vitro-Methoden sind eine sehr gute Alternative (kostengünstiger und ohne ethische Probleme) zu Tierversuchen (in-vivo-Tests). Wobei die Validität einer Methode über Vergleichsuntersuchungen mit in-vivo-Tests nachgewiesen wird, z.B. Untersuchungen mit Minischweinen durch Hack et al. (2002). Die Vergleichsuntersuchungen erfolgen unter Verwendung identischer, homogenisierter Proben für die in-vitro- und in-vivo-Tests, mit dem Ziel, dass alle in-vitro ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten stets höher sind als die in-vivo-Untersuchungsergebnisse, um mit einer Abschätzung „auf der sicheren Seite zu sein“. Somit besteht keine Gefahr, dass das Digestionsmodell die Resorptionsverfügbarkeit unterschätzt. Neben dem Vergleich mit Ergebnissen aus Tierversuchen werden epidemiologische Studien herangezogen (z.B. für Pb).

Tabelle 7: In-vitro-Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit

Methode	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 **	Rotard et al., Hack et al.
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.

* validiert nach DIN ISO/TS 17924:2008 für die jeweiligen Schadstoffe (Ausnahme: PAK bei der DIN-Methode)

** 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

Den Zusammenhang zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und der tatsächlichen Resorption oral aufgenommener Schadstoffe aus Böden zeigt die Abbildung 11.

Die Resorptionsverfügbarkeit ergibt sich aus der Summe beider Gleichgewichte: ① von der Bindungsform abhängiges Gleichgewicht und ② Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht

(abhängig von den Materialeigenschaften). Durch die Resorption (irreversibler Prozess) wird den Gleichgewichten Cd^{2+} entzogen.

Den bioverfügbaren Anteil von Schadstoffen, also die Konzentration, die zur Wirkung im Organismus führt, kann mit den verschiedenen in-vitro-Digestionsmodellen nicht ermittelt werden. Dafür kann aber der resorptionsverfügbare Anteil aus Bodenmaterialien ermittelt werden, wodurch eine realitätsnähere Risikobewertung im Gegensatz zur Gefahrenbeurteilung anhand von Gesamtgehalten möglich ist.

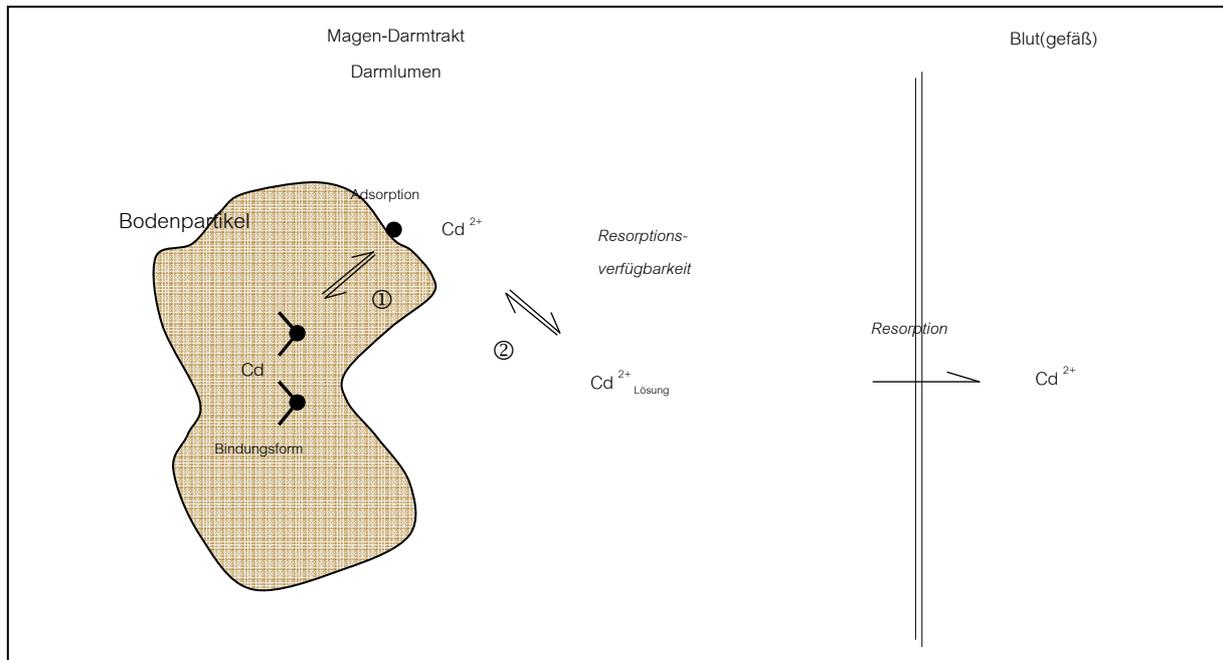


Abbildung 11: Der Resorption vorgelagerter Prozess am Beispiel cadmiumverunreinigter Bodenpartikel (Quelle: Barkowski et al., 2003)

Ein wesentlicher Unterschied der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe im Gegensatz zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus der Nahrung besteht darin, dass Nahrungsmittel fast vollständig durch die Magensäure und die Verdauungsenzyme in ihre wesentlichen Komponenten (z.B. Eiweiße und Fette) gespalten werden können und somit dem Organismus zur Aufnahme durch die Darmmembran zur Verfügung stehen. Hingegen können im menschlichen Verdauungstrakt nur geringe Anteile der Bodenpartikel in Lösung gebracht werden und somit überwiegend unverdaut wieder ausgeschieden werden. Deshalb eignet sich das Digestionsmodell nach DIN 19738 hervorragend zur Simulation der sequentiellen Extraktion der bodengebundenen Substanzen.

Die Methoden in der Tabelle 7 unterscheiden sich in den Extraktionsprinzipien. Es wird differenziert in einfache Verfahren und Verfahren, die der menschlichen Physiologie entsprechen, sowie in dynamische oder statische Verfahren. Weitere Unterschiede in den experimentellen Details sind:

- die Zusammensetzung und Menge der synthetischen Verdauungssäfte (Speichel, Gallensaft, Magensaft, Darmsaft),
- Wasser/Feststoff-Verhältnis,
- die Mischungs- und Rührdauer,
- pH-Wert der Verdauungsstufen,

- die optionale Zugabe und Zusammensetzung der Nahrungsmittelkomponenten,
- das Abtrennungsverfahren (Zentrifugation und ggf. Filtration) von festen und gelösten Bestandteilen der Testlösungen.

Die in unterschiedlichen Böden gemessene Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe unterliegt einer z.T. erheblichen Streubreite. Die Angabe eines pauschalen Wertes für die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen bzw. Schadstoffgruppen in Böden ist deshalb anscheinend nicht möglich. Damit sind analog zu den Anforderungen der BBodSchV nach Prüfwertüberschreitung immer experimentelle Einzelfalluntersuchungen gerechtfertigt, um mit einem geeigneten Verfahren die Risikoabschätzung zu präzisieren.

Für welche Schadstoffe die Verfahren gemäß der DIN ISO/TS 17924:2008 bereits validiert sind, ist der Tabelle 7 zu entnehmen.

Der durch das Umweltbundesamt veranstaltete Workshop am 18.10.2010 in Berlin beinhaltete Erfahrungsberichte von Anwendern aus Laboratorien und den Unteren Bodenschutzbehörden zum Umgang mit der Methode DIN 19738. Die Praxistauglichkeit und Akzeptanz der Methode wurden in den Vorträgen dargestellt. Einschränkungen der Methode wurden ebenfalls erörtert (die Veröffentlichung der Vorträge erfolgt zeitnah durch das UBA auf deren Internetseite).

Im Weiteren wird die Betrachtung in Metalle und organische Kontaminanten gegliedert. Die hierfür recherchierten Untersuchungsergebnisse stammen aus diversen publizierten Vorhaben sowie aus nicht veröffentlichten und anonymisierten Untersuchungen, die vorwiegend dem Vollzug zuzuordnen sind.

6.1.2 Metalle

Die Erprobung der oralen Resorptionsverfügbarkeit von Metallen erfolgte bisher für folgende Stoffe:

- As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg (anorg.), Mn, Ni, Pb, U und Zn

Somit stehen für die prioritären anorganischen Schadstoffe nach der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden-Mensch erste Untersuchungsergebnisse zur Verfügung. Eine sehr solide Datenmenge zur Resorptionsverfügbarkeit existiert für die anorganischen Kontaminanten As, Cd und Pb. Dies bestätigen die Ergebnisse einer vom UBA beauftragten Befragung der Unteren Bodenschutzbehörden, in der As, Pb und Cd als die prioritären anorganischen Schadstoffe angegeben werden und zu denen am häufigsten Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit veranlasst wurden (Macholz, 2010b). Die ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten nach DIN 19738 mit dem Zusatz von Vollmilchpulver betragen gerundet für die folgenden Metalle: As (1-25 %), Cd (<1-69 %), Cr (3 %), Ni (6 %), Pb (3-57 %).

Die grundlegenden Untersuchungen für die Metalle stammen auf nationaler Ebene von der AG Hack & Selenka (Ruhr-Universität Bochum) analog zu der AG Rotard (UBA Berlin). Insbesondere hervorzuheben ist die vom UBA geförderte Studie durch Hack et al. (2002) zum Vergleich der Bilanzierung (Bioverfügbarkeit) ausgewählter Bodenkontaminanten im Tiermodell mit der nach DIN 19738 bestimmten Resorptionsverfügbarkeit. Darin sind umfangreiche Erfahrungen zur Resorptions- und Bioverfügbarkeit der bodengebundenen

Metalle As, Cd, Cr, Ni, Hg und Pb aufgeführt. Die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit aus 22 real kontaminierten Böden nach E DIN 19738:1999 mit einem Zusatz von Vollmilchpulver beträgt für die folgenden Metalle: As (5-60 %), Cd (35-83 %), Cr (4-54 %), Hg (7-52 %), Ni (8-54 %), Pb (11-70 %).

Weitere wesentliche Ergebnisse stammen aus den Arbeiten der IFUA-Projekt GmbH (Barkowski et al., 2003), die in verschiedenen Praxisfällen die Risikoabschätzung von anorganischen Bodenkontaminanten unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 durchführten. Es wurden hauptsächlich Bodenverunreinigungen mit As, Cd und Pb bezüglich ihrer Resorptionsverfügbarkeit bewertet.

Ebenso die BERGHOF Analytik + Umweltengineering GmbH & Co. KG, die im Laufe der letzten Jahre viele Untersuchungen zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von anorganischen und organischen Schadstoffen durchführte.

In einem aktuellen Forschungsvorhaben durch das Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie im Freistaat Sachsen (Büschel et al., 2010) wurden erstmalig Untersuchungen angestellt, ob und in welchem Umfang Unterschiede bzw. Zusammenhänge hinsichtlich der Resorptionsverfügbarkeit der Stoffe As, Cd und Pb zwischen erzgebirgischen Teilregionen bestehen. Zusätzlich wurde erstmalig zu den Gesamtgehalten auch die Resorptionsverfügbarkeit von Uran untersucht. Die durchschnittliche Resorptionsverfügbarkeit für verschiedene Regionen des Erzgebirges beträgt für die Metalle: As (13-30 %), Cd (35-59 %), Pb (15-33 %), U (25-31 %).

Auf internationaler Ebene sei zunächst die Bioaccessibility Research Group of Europe (BARGE) zu nennen analog zu den organischen Kontaminanten. Das europäische Netzwerk zwischen internationalen Instituten und Forschungsgruppen zur Erforschung der Resorptionsverfügbarkeit bodenassoziierter Schadstoffe hat zum Ziel, geeignete Verfahren auf ihre Robustheit und Validität der erhobenen Daten für den Einsatz in der Risikoabschätzung und in Regularien zu evaluieren.

In Europa werden Resorptionsverfügbarkeitsverfahren verstärkt in den Niederlanden, England und Dänemark angewandt. In Frankreich, Italien und Portugal werden ebenfalls Untersuchungen durchgeführt. In den Niederlanden sind umfangreiche Untersuchungen durch das National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), in England durch das British Geological Survey (BGS) und in Dänemark durch das Danish Hydraulic Institute (DHI Group) durchgeführt worden. Die prioritären anorganischen Schadstoffe der Untersuchungen sind As und Pb.

In den USA wurden grundlegende Untersuchungen für die Stoffe As und Pb durch die Arbeitsgruppen Ruby et al. (1996) sowie Basta et al. (Rodriguez et al., 1999/2003; Schroder et al., 2004) durchgeführt. In Australien hat sich die Arbeitsgruppe Juhasz et al. (2007, 2008a, 2009, 2010) sowie Rees et al. (2009) mit dem Vergleich zwischen der Resorptionsverfügbarkeit (in-vitro) und der Bioverfügbarkeit (in-vivo) für As, Cd und Pb beschäftigt.

Die OECD hat verschiedene Handlungsempfehlungen veröffentlicht für akute orale Toxizitätstests von Chemikalien. Die Dokumente beziehen sich aber auf die Bewertung von Reinsubstanzen nach oraler Aufnahme durch Tiere (z.B. Nagetiere und Vögel) und nicht auf bodenassoziierte Substanzen. Die entsprechenden Guidance Documents sind die No. 24,

407, 408, 420 und 423. Diese Guidelines werden für die Fragestellung analog für die organischen Kontaminanten als nicht relevant betrachtet.

Die recherchierten Resorptionsverfügbarkeiten für Metalle sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

6.1.3 Organische Kontaminanten

Bisher erfolgten Untersuchungen zur Erprobung der Resorptionsverfügbarkeit von organischen Kontaminanten für folgende Stoffe bzw. Stoffgruppen:

- BaP, HCH, MKW, PAK, PCB, PCDD/F und PCP

Die recherchierte Datenmenge für diese Stoffe ist klein. Die Ausnahme bilden die PAK und deren Leitsubstanz BaP. Es wurden bereits mehrfach Untersuchungen zu PAK bzw. BaP durch die Unteren Bodenschutzbehörden veranlasst (Macholz, 2010b).

Analog zu den Metallen stammen die grundlegenden Arbeiten zur Resorptionsverfügbarkeit für die PAK von der AG Hack & Selenka sowie der IFUA-Projekt GmbH (Barkowski et al., 1998). Es wurden ebenfalls Vergleichsuntersuchungen mit Minischweinen durchgeführt. Die Ergebnisse führten zu keiner zufriedenstellenden Übereinstimmung zwischen den in-vitro- und in-vivo-Ergebnissen, da nicht festgestellt werden konnte, ob die Methode DIN 19738 realistische oder zu niedrige Werte für den resorptionsverfügbaren Anteil angibt.

Die grundlegenden Untersuchungen zu PCDD/F stammen von Rotard et al. (1995), die die resorptionsverfügbare Menge von PCDD/F im s.g. Kieselrot aus Marsberg (Nordrhein-Westfalen) untersuchten. Der resorptionsverfügbare Anteil im Kieselrot nach einer der DIN 19738 sehr ähnlichen Methode beträgt ca. 2 %.

Die Resorptionsverfügbarkeit von PCB untersuchte die IFUA-Projekt GmbH (Barkowski et al., 2000) an frisch kontaminierten (43-85 %) und real kontaminierten Bodenmaterial (32-83 %).

Aktuelle Ergebnisse zur Resorptionsverfügbarkeit von PAK und MKW stammen aus dem Verbundvorhaben BioRefine (Suschke et al., 2010). Die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit von gealterten Bodenkontaminanten beträgt für die folgenden Organika: BaP (3-12 %), MKW (10-45 %).

Sehr interessante Untersuchungen praktizierte Ertl (2006), in denen die Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 an Hausstaub gebundener organischer Schadstoffe ermittelte wurde. Im Ergebnis wurde folgende Resorptionsverfügbarkeit nachgewiesen: DDT (33 %), HCH (56 %), PCB (63 %), PCP (31 %), Permethrin (49 %).

Auf europäischer Ebene wurden Untersuchungen in den Niederlanden durch Oomen et al. (2002) für die Stoffgruppen PAK und HCH durchgeführt. In England wurde die Resorptionsverfügbarkeit von PAK durch Cave et al. (2010) erprobt. Ebenfalls Untersuchungen mit PAK stellten van de Wiele et al. (2004) aus Belgien sowie Gron & Andersen (2003) aus Dänemark an.

International wurden Ergebnisse zur Resorptionsverfügbarkeit von PAK (4-60 %) durch Tang et al. (2006) erzielt. Aus den USA haben Ruby et al. (2002) die Resorptionsverfügbarkeit von

PCDD/F (19-34 %) untersucht und mit in-vivo-Studien verglichen. Die Resorptionsverfügbarkeit von MKW (2-31 %) wurden durch Holmann et al. (2002) erprobt, ebenfalls aus den USA.

Die recherchierten Resorptionsverfügbarkeiten für organische Kontaminanten sind in der Tabelle 10 zusammengefasst.

6.2 Abklärung der Robustheit

6.2.1 Variationen von experimentellen Details

Zur Abklärung der Robustheit des Verfahrens zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 werden die folgenden Variationen in den verschiedenen Versuchsdurchführungen überprüft:

- Extraktionsverfahren
- Elutionsmittel (Art, Menge, Zusammensetzung)
- Extraktionszeiten
- Böden
- Probenaufbereitung
- Siebfraction bzw. Korngrößenfraction
- Eingesetzte Probemenge
- Abtrennungsvorgang (Zentrifugation und ggf. Filtration)
- Ermittlung bzw. Berechnung des resorptionsverfügbaren Anteils

Extraktionsverfahren

Zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die überwiegend auf einer sequentiellen Extraktion beruhen. Dadurch werden die verschiedenen Digestionsstufen im Verdauungstrakt berücksichtigt. Die beiden Verdauungsstufen Magen und Darm sind der Mindestumfang der Untersuchungen. Die Zugabe von künstlichem Speichel ist optional und vernachlässigbar, weil der Effekt des künstlichen Speichels auf die Mobilisierung sehr gering ist (DIN 19738). Wesentlich für die Versuchsdurchführung bei Metallen und organischen Kontaminanten ist der Übergang von einem sauren Milieu (künstliche Magensäure) in ein neutrales Milieu (künstliche Darmlösung); nach DIN 19738 von pH 2,0 auf pH 7,5. Dabei finden wechselseitige Mobilisierungs- und Demobilisierungsprozesse statt. In den erprobten Digestionsmodellen werden pH-Werte angesetzt, die nur geringfügig voneinander abweichen und dem Ansatz der DIN 19738 entsprechen.

Gemäß der Versuchsdurchführung nach DIN 19738 ist der Zeitpunkt der Zugabe von Verdauungsenzymen in Form von synthetischer Darmlösung wahrscheinlich unsachgemäß vorgeschrieben. Denn nach DIN 19738 ist nach 2 h der Magensimulation die synthetische Darmlösung hinzuzufügen und anschließend der pH-Wert mittels NaHCO_3 -Lösung auf pH 7,5 einzustellen. Im Vergleich mit den realen physiologischen Abläufen wird dem Umstand, dass weitere Verdauungsenzyme im Darmtrakt erst im neutralen Bereich aktiv sind, nicht ausreichend berücksichtigt.

Verfahren, die nicht den physiologischen Bedingungen des menschlichen Verdauungstraktes entsprechen, also bspw. nur den Magen simulieren (z.B. DIN EN 71-3:2002), werden nicht empfohlen. Die Interpretation der Untersuchungsergebnisse ist schwierig, wenn bspw. nur die Magenstufe erprobt wird, wodurch mögliche Fällungsreaktionen im Darm und somit die potentielle Demobilisierung der Substanzen unberücksichtigt bleiben.

Die Anwendung des künstlichen Speichels wird im Folgenden weitestgehend nicht berücksichtigt, da die Effekte auf die Mobilisierung vernachlässigbar sind (Barkowski et al., 2000; Hack et al., 2002).

Extraktionsmittel

Die Zusammensetzungen der verwendeten Extraktionsmittel, also der künstlichen Speichel-, Magen- bzw. Darmsäfte, sind zwischen den unterschiedlichen Versuchsansätzen z.T. sehr verschieden, wie die Mengenverteilungen der jeweiligen Reagenzien. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass Pepsin im künstlichen Magensaft und Pankreatin im künstlichen Darmsaft grundsätzlich als Verdauungsenzym hinzugefügt werden.

In der DIN-Methode wird der Probenlösung 10 g Vollmilchpulver hinzugesetzt. Das Vollmilchpulver dient als Surrogat der menschlichen Nahrung und simuliert den Einfluss fett- und eiweißreicher Bestandteile auf die Mobilisierung von Schadstoffen im Verdauungstrakt. Der Zusatz von Vollmilchpulver bewirkt in fast allen Untersuchungen eine Erhöhung der Resorptionsverfügbarkeit (Barkowski et al.; Hack et al., 2002; Rotard et al., 1999).

Extraktionszeiten

Die jeweiligen Verweilzeiten der Probenlösung im sequentiellen Extraktionsverfahren sollen im besten Fall den tatsächlichen Verweilzeiten im menschlichen Verdauungstrakt entsprechen. Für die Simulation des Magentraktes wird zwischen 1-2 h inkubiert und für den Darmtrakt zwischen 1-6 h. Mit einer Inkubationszeit von 6 h im Darmbereich hat die DIN-Methode im Vergleich die längste Mischdauer. Die RIVM-Methode, welche ein optimiertes Versuchsdesign in Anlehnung an das DIN-Verfahren darstellt (Sips et al., 2001), arbeitet mit einer Inkubationszeit von jeweils 2 h für die Magen- und Darmstufe.

Boden/Bodenmaterialien

Bei den eingesetzten Böden bzw. Bodenmaterialien wurden real kontaminierte oder gespickte Böden, Bodenmaterialien (z.B. Aufschüttungen) oder Referenzmaterialien (siehe Oomen et al., 2002) genutzt. Detaillierte Informationen zu den verwendeten Materialien können der Tabelle 9 und der Tabelle 10 entnommen werden. Zusätzlich wurden Untersuchungen durch Ertl (2006) mit Hausstaub durchgeführt und vergleichbare Ergebnisse ermittelt.

Untersuchungen zu den Effekten der Bodeneigenschaften auf die nach DIN 19738 ermittelte Resorptionsverfügbarkeiten liegen bisher nicht vor. Hingegen wurden die Effekte der chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften (pH, TM, TOC, TIC sowie Korngrößenverhältnis als Wesentliche) auf internationaler Ebene von verschiedenen Gruppen untersucht. Erste Untersuchungen zum Effekt der Bodenart auf die Resorptionsverfügbarkeit stammen von Sips et al. (2001) mit der RIVM-Methode. Es konnten Effekte durch verschiedene Bodenarten für Pb und BaP nachgewiesen werden. Die nachgewiesene Resorptionsverfügbarkeit von Pb war in sandigen Böden deutlich höher als in schluffigen und tonigen Böden. Die Resorptionsverfügbarkeit von BaP hingegen war in schluffigen und sandigen Böden deutlich höher gegenüber lehmig tonigen Böden. Weitere Untersuchungen (Heuscher et al., 2004; Stewart et al., 2003a und 2003b; Yang et al., 2002 und 2003) zum Einfluss der Bodeneigenschaften wurden neben Pb für die prioritären Schadstoffe As (V) und Cr (III + VI) durchgeführt.

Im Kapitel 6.2.4 ist die statistische Auswertung zum Einfluss der Bodenart auf die Resorptionsverfügbarkeit aufgeführt. Die wenigen Daten für die Analyse stammen ausschließlich aus Untersuchungen nach DIN 19738 unter Zusatz von Vollmilchpulver.

Probenaufbereitung

Das Probenmaterial wird in sämtlichen Verfahren luftgetrocknet. Neueste Empfehlungen legen die Trocknung des Probenmaterials bis zu ihrer guten Siebfähigkeit nahe. Der Grund ist der Einfluss der Bodenfeuchte auf die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe. Hierzu liegen bislang keine soliden Untersuchungsergebnisse vor.

Siebfraktion bzw. Korngrößenfraktion

Das Probematerial wird in allen Untersuchungen gesiebt. Zumeist erfolgt die Siebung auf < 2 mm, wobei auch Erprobungen zur Feinkornfraktion < 250 µm durchgeführt wurden. Die DIN 19738 schreibt für das verwendete Bodenmaterial eine Korngrößenfraktion von 1 mm vor, da vom Menschen eher klein- als großkörniges Bodenmaterial oral aufgenommen wird.

Eingesetzte Probemenge

Es werden nach DIN 19738 in der Regel 2 g Probenmaterial eingesetzt, wobei eine höhere Menge die Mobilisierung beeinträchtigt insbesondere bei organischen Schadstoffen durch Inaktivierung von Verdauungskomponenten. Analog hierzu wurden Untersuchungen durch Hack et al. (2002) und Barkowski et al. (2003) mit 2 g Probenmaterial durchgeführt. In weiteren Untersuchungsverfahren wurden hingegen nur 0,4 g verwendet (Ruby et al., 1996), was mit einer Abschätzung zur täglichen Aufnahmemenge gleichzusetzen ist.

Neben unterschiedlich eingesetzten Probemengen ist die Menge an Extraktionsmitteln wesentlich. Aus beiden Faktoren ergibt sich das W/F-Verhältnis, dass in den bisher recherchierten Methoden nicht einheitlich ist. Bis auf eine Ausnahme sind sich die verschiedenen W/F-Verhältnisse aber relativ ähnlich. Gemäß DIN 19738 beträgt das W/F-Verhältnis 50:1, d.h. 2 g Probe mit 100 ml Magensaft und im Anschluss 100:1 mit nochmals 100 ml Darmsaft.

Abtrennungsverfahren (Zentrifugation und ggf. Filtration)

Die Dauer und Intensität der Zentrifugation unterscheiden sich voneinander. Die Filtration ist ebenfalls nicht einheitlich.

Ermittlung bzw. Berechnung des resorptionsverfügbaren Anteils

Die Berechnung der Resorptionsverfügbarkeit (in %) ist einheitlich (gemäß DIN 19738):

$$\text{Resorptionsverfügbarkeit [\%]} = \frac{\text{mobilisierter Gehalt des Stoffes } [\mu\text{g}]}{\text{Gesamtgehalt der festen Probe } [\mu\text{g}]} \times 100 \%$$

$$\begin{aligned} \text{mobilisierter Gehalt} &= \frac{\text{gemessene Konzentration des Stoffes } [\mu\text{g/l}] \times \text{Gesamtvolumen [l]}}{\text{des Stoffes}} \\ &= \frac{\text{Einwaage der festen Probe [g]} \end{aligned}$$

Eine Übersicht zu den experimentellen Details der nach ISO 17924 validierten Modelle gibt die Tabelle 8.

Tabelle 8: Vergleich der Digestionsmodelle, die nach DIN ISO/TS 17924:2008 validiert sind

		PBET- Methode	DIN- Methode	RIVM- Methode	IVG- Methode	SBET- Methode
		USA	Deutschland	Niederlande	USA	Australien
Referenz		Ruby et al., 1996	DIN 19738:2004	Sips et al., 2001	Rodriguez et al., 1999	Juhasz et al., 2008
Input	Menge des zugeführten Bodens	0,4 g trockener Boden	2,0 g trockener Boden	0,6 g trockener Boden	4 g trockener Boden	1 g trockener Boden
	Fraktion	< 250 µm	< 2 mm	< 2 mm / < 250 µm	< 250 µm	< 2mm
Allgemein	Modelltyp	Magen-Darm (statisch)	Magen-Darm (statisch)	Magen-Darm (statisch)	Magen-Darm (statisch)	Magen (statisch)
	Temperatur und mechanische Behandlung	37 °C Dispersion mittels Argongas (1 l/min)	37 °C Rührapparat (200 U/min)	37 °C Kopfüber-Schüttler (>55 U/min)	37 °C Dispersion mittels Argongas (1 l/min)	37°C Suspensions-Mischer
	Nahrungsmittelzugabe	Nein	Optional (Milchpulver, 50 g/l)	Optional (für organische Kontaminanten; nach Gron, 2005)	Ja	Nein
Mund	Speichelbereich	Nein	Optional	Ja	Nein	Nein
	Speichelmenge		30 ml	9,0 ml		
	pH		6,4	6,5		
	Inkubationszeit		30 min	5 min		
Magen	Magenbereich	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
	Magensaftmenge	40 ml	100 ml (70 ml, wenn Speichel berücksichtigt)	13,5 ml	600 ml	100 ml
	pH	2,5	2	1,1	1,8	1,5
	Inkubationszeit	1 h	2 h	2 h	1 h	1 h
	Magensekrete	Pepsin	Pepsin, Mucin	Pepsin, Mucin, BSA	Pepsin	Glycin
	W/F-Verhältnis	40:0,4 (100:1)	100:2 (50:1)	22,5:0,6 (38:1)	600:4 (150:1)	100:1
Darm	Darbereich	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein
	Darmsaftmenge	40 ml	100 ml	Duodenalsaft: 27 ml; Gallensaft: 9 ml	600 ml	
	pH	7,0	7,5	Duodenalsaft: 7,8; Gallensaft: 8; Speisebrei: 5,5	5,5	
	Inkubationszeit	4 h	6 h	2 h	1 h	
	Gallenmenge	k.a.	4,5 g/l	0,9 g/l	k.a.	
	Gallenart	Schwein	Schwein	Rind	Schwein	

	PBET- Methode	DIN- Methode	RIVM- Methode	IVG- Methode	SBET- Methode
Phosphatmenge		1,0 nM	2,6 mM		
Weitere Zusätze	Gallensalz: 70 mg; Pankreatin: 20 mg	Trypsin, Pankreatin	Pankreatin Lipase, BSA	Gallensalz: 2,1 g; Pankreatin: 0,21 g	
W/F-Verhältnis	80:0,4 (200:1)	200:2 (100:1)	58,5:0,6 (97,5:1)	1.200:4 (300:1)	
Output					
Zentrifugation	2.100g (25 min)	7.000g (20 min)	3.000g (5 min)	10.000rpm (15 min)	
Filtration	Nein	Optional	Nein	0,45 µm Filter	0,2 µm Filter
Analytik	ICP-AES	AAS	ICP-MS	HG-ICP-AES	ICP-MS

6.2.2 Metalle

Die Untersuchungen durch Hack et al. (2002) brachten folgende grundlegenden Ergebnisse: Die Resorptionsverfügbarkeit von Pb, Cd, Cr, Ni und Hg ist in Digestionsansätzen nach DIN 19738 ohne Lebensmittelzusätze und mit dem Zusatz von Vollmilchpulver höher als der im Tierversuch aus der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe ermittelte resorbierte Anteil der Schadstoffe. Somit scheinen beide Modelle geeignet zu sein. Der resorptionsverfügbare Anteil von As ist dagegen in der Digestionsmethode in der Regel nur mit dem Zusatz von Vollmilchpulver größer als der im Minischweinversuch, was für die Validität der Methode spricht.

Bei allen anderen Elementen ist die Bioverfügbarkeit nur sehr gering. Die Resorption wurde von Ni nur aus einem Boden, von Cd und Cr aus zwei Böden und von Hg aus drei Böden überprüft.

Zusammenfassend ist das Digestionsmodell mit Zusatz von Vollmilchpulver zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von As und Pb geeignet. Auch für die anderen Elemente steht die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 nicht im Widerspruch zur Höhe der Resorption bei den Minischweinen. Für eine weitergehende Bewertung sollten mehr Böden entsprechend untersucht werden.

Die Beziehung zwischen der Resorptionsverfügbarkeit von Metallen und ihren vorliegenden chemischen Bindungsformen erprobte die AG Marschner (In: Hack et al., 2002). Zur Bestimmung der Metallbindungsformen wurde das sequentielle Extraktionsverfahren nach Zeien & Brümmer (1989) mit 2 g Probenmaterial angewandt.

Weitere Untersuchungen (Drexler, 2000; Sips et al., 2001; Stewart et al., 2003b) bestätigen die Unterschiede in der Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit der chemischen Angebotsform. Dies ist Bestand des aktuellen Forschungsbedarfs.

Die Effekte der pH-Werteinstellung bei der Simulation des Übergangs vom Magen- in den Darmbereich sind für die Metalle bisher unzureichend untersucht. Die Effekte der Redox-Bedingungen spiegeln sich in den Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichten der bodengebundenen Metalle wieder und sind zu evaluieren, auch in Bezug auf die angesetzten W/F-Verhältnissen und somit auch auf die Menge eingesetzter Sorptionsmaterialien (Zugabe eines Nahrungsmittelsurrogats).

Es folgt eine Kurzzusammenfassung für die prioritären Schwermetalle und As zur Validierung der Methode nach DIN 19738 durch Hack et al. (2002); erweiterte Betrachtung mit Ergebnissen weiterer Quellen:

Arsen

Die Anzahl der getesteten Böden (8) ist für die Bewertung der DIN 19738 ausreichend. Das Digestionsmodell unter Zugabe von Vollmilchpulver erbringt für die Resorptionsverfügbarkeit des As aus real kontaminierten Böden realitätsnahe Werte und ist somit zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von As geeignet.

Blei

Die Anzahl der getesteten Böden (8) ist für die Bewertung der DIN 19738 ausreichend. Das Verdauungsmodell unter Zugabe von Vollmilchpulver zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Pb aus Böden ist geeignet.

In der Arbeit von Sips et al. (2001) wurden Effekte verschiedener Variablen auf die Resorptionsverfügbarkeit von Pb untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Bodenart und die chemische Bindungsform vom Pb einen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit von Pb nehmen. Hingegen haben der pH-Wert sowie die Alterung der Kontamination keinen Einfluss auf die resorptionsverfügbare Menge von Pb. Ob die Höhe des Gesamtgehalts Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit hat, konnte auf Grund der kleinen Datensätze nicht nachgewiesen werden.

Cadmium

Die ermittelten Daten sprechen nicht gegen die Eignung der Digestionsmethode nach DIN 19738 mit Zugabe von Vollmilchpulver. Für eine weitergehende Validierung müssen jedoch mehr Böden entsprechend untersucht werden.

Der Vergleich mit zusätzlich ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten zeigt eine generelle Plausibilität der mit der DIN-Methode erhobenen Daten. Damit zeichnet sich eine Tendenz zur Validität der DIN-Methodik unter Zugabe von Vollmilchpulver für Cd ab.

Chrom

Für eine Bewertung der Validität der DIN-Methode zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Cr sind die bisher erhobenen Daten nicht ausreichend. In zukünftigen Untersuchungen sollte zusätzlich zur Resorptionsverfügbarkeit von Cr-VI die von Cr-III-Verbindungen untersucht werden (vgl. Stewart et al., 2003b).

Der Vergleich mit weiteren Untersuchungsergebnissen zeigt, dass das vorhandene Datenmaterial zu klein ist.

Nickel

Mit den ermittelten Ergebnissen kann die Validität der DIN-Methode mit Zugabe von Vollmilchpulver für die Resorptionsverfügbarkeit von Ni bestätigt werden, obwohl nur mit einem Boden getestet wurde. Vergleichende Untersuchungen bestätigen die ermittelten Ergebnisse nach DIN 19738 und verstärken die Aussage zur Validität der Methode.

Quecksilber

Mit der DIN-Methode sind realitätsnahe Werte für die Resorptionsverfügbarkeit von anorganischem Hg aus real kontaminierten Böden nachweisbar. Für eine weiterführende Validierung der DIN-Methode sollten mehr als die hier geprüften drei Böden untersucht werden.

Bislang existieren nur wenig vergleichbare Untersuchungsergebnisse um eine abschließende Bewertung zur Validität der DIN-Methode vorzunehmen.

Plausibilität der Ergebnisse

Im ersten Vergleich der gemittelten Resorptionsverfügbarkeiten aus der DIN-Methode mit den Daten aus weiteren physiologienahen Verfahren (s. Tabelle 9) geht hervor, dass die Ergebnisse für As, Cd und Pb miteinander korrespondieren. Für zusätzliche Metalle ist eine Aussage auf Grund der sehr kleinen Datensätze nicht möglich.

Es bedarf einer konkreten statistischen Auswertung für eine höhere Aussageschärfe der erhobenen Daten, mit dem Ziel ggf. feste Annahmen zur Resorptionsverfügbarkeit zu treffen. Wobei aller Voraussicht nach die bisher erhobenen Datensätze nicht ausreichend sind für eine abschließende Bewertung zu dem o.g. Ziel. Die Auswertung erfolgt in Kapitel 6.2.4.

Die Tabelle 9 fasst die recherchierten Ergebnisse zu ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten mit den relevanten Extraktionsverfahren (s. Tabelle 7) für Metalle zusammen. Die grau hinterlegten Zellen stellen die für die Prüfwertableitung angenommenen Resorptionsverfügbarkeitsquoten dar (UBA, 1999).

Tabelle 9: Ermittelte Resorptionsverfügbarkeit anorganischer Kontaminanten

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt-gehalt [mg/kg TM]	Resorp- tionsver- fügbarkeit [%]	Referenz	
As	Boden			100	RV	UBA, 1999
As	k. A.	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	25 - 105	6 - 7	RV	Berghof GmbH, 2007
As	RkB; n=158; pH 6,2	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	140	30	RV	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=108; pH 5,6	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	261	13	RV	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=108; pH 5,9	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	67,5	24	RV	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=84; pH 5,9	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	58	26	RV	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=28; pH 5,6	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	68	21	RV	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=100; pH 5,9	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	118	14	RV	Büschel et al., 2010
As	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	2,2 - 199	5 - 60	RV	Hack et al., 2002
As	RkB; n=12; pH 5,2-8,8	SBET-Methode	42 - 1.114	5 - 89	RV	Juhasz et al., 2007
As	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	55 - 82	6 - 95	RV	Oomen et al., 2002
As	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	206 - 236	1 - 19	RV	Oomen et al., 2002
As	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	81 - 103	10 - 59	RV	Oomen et al., 2002

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt-gehalt [mg/kg TM]	Resorp- tionsver- fügbarkeit [%]	Referenz
As	RkB und Bodenmaterial	mit 2 In-vitro-Modellen (IVG, PBET)	401 - 17.460	8,26 - 16,7	RBV Rodriguez et al., 1999
As	RkB	In-vitro-Modell mit Hydroxylamin-Hydrochlorid	233 - 17.500	51,7	RBV Rodriguez et al., 2003
As	RkB und Bodenmaterial	In-vitro-Darmmodell	170 - 3.900	31 – 50	BV Ruby et al., 1996
As	RkB	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738: 1999)	25 - 12.000	3 – 25,5	RV Türk et al., 2001
As	RkB und Bodenmaterial	In-vitro-Magenmodell	1.406 - 2.123	11,2	BV Williams et al., 1998
As	RkB und Bodenmaterial	In-vitro-Darmmodell	1.406 - 2.123	18,9	BV Williams et al., 1998
As und Pb	RkB	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		3	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Cd	Boden			5	RV UBA, 1999
Cd	RkB; n=158; pH 6,2	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	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	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	1,4	35,4	RV Büschel et al., 2010
Cd	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darm- Modell)	0,26 - 28	35 - 85	RV Gron, 2005
Cd	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	14 - 18	7 - 92	RV Oomen et al., 2002
Cd	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	1 - 19	5 - 92	RV Oomen et al., 2002
Cd	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	35 - 41	6 - 99	RV Oomen et al., 2002
Cd	Böden und Bodenmaterial	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		40 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Cd	RkB	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738: 1999)	2 - 64	15,7 – 166,7	RV Türk et al., 2001
Cd	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	0,6 - 66	35 – 83	RV Hack et al., 2002
Cr (VI)	Boden			5 **	RV SMUL, 2006
Cr	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	54 - 183	4 – 54	RV Hack et al., 2002
Cr (III)	RkB; n=35	PBET-Methode	736 – 17.460	1,5 – 54,7	RV Stewart et al., 2003a
Cu	Boden			50	RV SMUL, 2006
Cu	k. A.	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	170 - 300	46 - 51	RV Berghof GmbH, 2007
Cu	Böden und Bodenmaterial	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		100 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Fe	Böden und Bodenmaterial	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		0,2 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Hg, anorg.	Boden			7	RV UBA, 1999

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt-gehalt [mg/kg TM]	Resorp- tionsver- fügbarkeit [%]	Referenz
Hg	RkB	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		7 – 10	RV Barkowski et al., 1998
Hg	k. A.	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	3 - 5	6 - 10	RV Berghof GmbH, 2007
Hg	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	0,1 - 38	7 – 52	RV Hack et al., 2002
Hg, org.	Boden			100	RV UBA, 1999
Mn	Böden und Bodenmaterial	In-vitro Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		43 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Ni	Boden			6	RV UBA, 1999
Ni	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darm- Modell)	10 - 69	12 - 32	RV Gron, 2005
Ni	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	11 - 77	8 – 54	RV Hack et al., 2002
Ni	Böden und Bodenmaterial	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		60 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Pb	Boden			50 (Kinder)	RV UBA, 1999
Pb	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 2000)	26,5 - 649	25 – 70	RV Barkowski et al., 2003
Pb	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 2000)	< 2 - 7.900	5 – 100	RV Barkowski et al., 2003
Pb	k. A.	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	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	425	33	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=108; pH 5,6	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	115	15	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=108; pH 5,9	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	140	24	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=84; pH 5,9	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	110	24	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=28; pH 5,6	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	99,5	28	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=100; pH 5,9	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	142	17	RV Büschel et al., 2010
Pb	RkB	In-vitro-Modell (DIN 19738: 2004)	31 - 2.200	6 – 90	RV Gerbracht et al., 2006
Pb	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darm- Modell)	33 - 3.900	6,1 - 107	RV Gron, 2005
Pb	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	32 - 5.420	11 – 70	RV Hack et al., 2002
Pb	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	612 - 730	4 - 91	RV Oomen et al., 2002
Pb	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	5.454 - 6.380	1 - 56	RV Oomen et al., 2002
Pb	RM	Mit 5 in-vitro-Digestionsmodellen (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	1.022 - 1.082	3 - 90	RV Oomen et al., 2002
Pb	Böden und Bodenmaterial	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)		8,6 *	RV Rotard, 1995 (unveröffentlicht)
Pb	RkB und Bodenmaterial	In-vitro-Magenmodell	1.388 - 10.230	1,3 – 83	BV Ruby et al., 1996

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt-gehalt [mg/kg TM]	Resorp- tionsver- fügbarkeit [%]	Referenz
Pb	RkB und Bodenmaterial	In-vitro-Darmmodell	1.388 - 10.230	0,6 – 54	BV Ruby et al., 1996
Pb	RkB	In-vitro-Magenmodell	1.270 - 14.200	32,2	BV Schroder et al., 2004
Pb	RkB	In-vitro-Darmmodell	1.270 - 14.200	1,06	BV Schroder et al., 2004
Pb	RkB	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	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	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	2,09	24,9	RV Büschel et al., 2010
Tl	Boden			100	RV UBA, 1999
V	Boden			n. a.	UBA, 1999
Zn, anorg.	Boden			100	RV UMS, 1997
Zn	k. A.	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	300 - 450	19 - 66	RV Berghof GmbH, 2007

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

6.2.3 Organische Kontaminanten

Die vorhandenen Datensätze zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit organischer Kontaminanten sind deutlich kleiner als die Datensätze für Metalle. Bislang konnte die Validität der Methode DIN 19738 im Vergleich mit der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe in Tierversuchen für keinen prioritären organischen Schadstoff nachgewiesen werden.

Es besteht hinreichend Forschungsbedarf zur Validität der DIN-Methode gegenüber den organischen Schadstoffen.

PAK

Eine abschließende Bewertung zur Validität der DIN-Methode für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von PAK ist derzeit nicht möglich. Es ist nicht sichergestellt, dass die Ergebnisse aus dem in-vitro-Verfahren höher sind als die Ergebnisse aus in-vivo-Tests

(z.B. mit Minischweinen) für die Stoffgruppe der PAK. Insgesamt wurden durch Hack et al. (2002) vier Böden zur Bewertung der DIN-Methode untersucht. Des Weiteren fehlen bisher noch wesentliche Informationen zur Festlegung von PAK in den Fäzes und zur mikrobiellen Umsetzung von PAK im Verdauungstrakt, z.B. die Metaboliten von Phenanthren (Hydroxy-Phenanthrene), Pyren (1-Hydroxy-Pyren) und BaP (3-Hydroxy-Benzo(a)pyren). Die Informationen zur Mehrfachextraktion von PAK in kontaminierten Böden sind ebenfalls unzureichend. Die in-vitro-Extraktion von PAK und anderen organischen Schadstoffen (PCB) mittels synthetischer Verdauungssäfte aus Feststoffen ist nicht erschöpfend. Bei Mehrfachextraktion des gleichen kontaminierten technologischen Materials mit frischem Darmsaft gehen bei jedem zusätzlichen Extraktionsgang weitere PAK in Lösung. Deshalb ist es durchaus möglich, dass der tatsächlich resorptionsverfügbare Anteil der PAK auch aus kontaminierten Böden höher sein könnte als der in-vitro abgeschätzte Anteil.

In den Untersuchungen des Verbundvorhabens BioRefine wurde die Resorptionsverfügbarkeit von BaP aus gealterten Bodenkontaminationen mit der DIN-Methode bestimmt. In der Arbeit (Suschke et al., 2010) wird formuliert, dass die Methode nach DIN 19738 im Zuge der Normung für PAK validiert wurde. Mit dem o.g. Sachverhalt ist diese Aussage scheinbar nicht vereinbar, da weiterführende Vergleichsuntersuchungen zwischen der DIN 19738 und Tierversuchen (wie nach Hack et al., 2002) bisher nicht vorliegen bzw. nicht veröffentlicht wurden.

In der Arbeit von Sips et al. (2001) wurden Effekte verschiedener Variablen auf die Resorptionsverfügbarkeit von BaP überprüft. Effekte auf die Mobilisierbarkeit konnten durch unterschiedliche Bodenarten festgestellt werden. Hingegen haben der pH-Wert sowie anscheinend auch die Höhe der Gesamtgehalte keinen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit von BaP.

In den Untersuchungen von Gron (2005) wurde neben der Resorptionsverfügbarkeit von BaP als Leitsubstanz der PAK auch DBahA erprobt. In der Versuchsdurchführung nach Gron (2005) wird der Zusatz von Nahrungsmitteln in der RIVM-Methode für organische Kontaminanten notwendig.

Den Einfluss der Bodenfeuchte auf die Verfügbarkeit von PAK konnten in Freilandversuchen durch Thiele & Brümmer (1997) nachgewiesen werden. Es wurde festgestellt, dass die PAK-Gesamtgehalte (Toluol/Aceton-extrahierbar) z.T. erheblich schwanken und dies mit der Veränderung der Bodenfeuchte korreliert. Dies könnte darauf hindeuten, dass durch Hydrophilierung der organischen Bodensubstanz zuvor nicht extrahierbare PAK-Rückstände freigesetzt wurden. Der Umstand, dass die Bodenfeuchte die Ergebnisse verschiedener Extraktionsverfahren beeinflusst, wurde in den bisherigen Untersuchungen vernachlässigt.

PCB

Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von PCB wurden durch Barkowski et al. (2000) durchgeführt. Es wurden Vergleichsuntersuchungen zwischen frisch kontaminiertem/gespicktem und real kontaminiertem Bodenmaterial angestellt. Die Ergebnisse weichen unwesentlich voneinander ab. Aussagen ob und inwieweit die Methode DIN 19738 für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von PCB validiert ist, können auf Grund der kleinen Datenmenge nicht getroffen werden.

Resorptionsverfügbarkeitsuntersuchungen zu PCB nach DIN 19738 mit Hausstaub als Probenmaterial wurden von Ertl (2006) durchgeführt und sind mit den anderen Ergebnissen vereinbar. Die Ausarbeitung beinhaltet neben der detaillierten Analytik der fünf PCB-Kongenere (PCB 28, 101, 138, 153 und 180) eine Recherche zur in-vivo-Resorption von PCB beim Menschen über die Nahrung. Dieser Vergleich zeigt, dass die in-vitro ermittelten Daten (nach DIN 19738) ähnlich der in-vivo ermittelten Daten sind. Die Untersuchungen genügen aber nicht der Anforderung, dass die erprobte Resorptionsverfügbarkeit größer

gegenüber der tatsächlich nachgewiesenen Resorption sein muss. Damit ist die Validität der Methode DIN 19738 für PCB bisher nicht gegeben. Dieser Sachverhalt trifft für die Stoffe HCH und PCP ebenfalls zu.

PCDD/F

Erste Ergebnisse zu der Resorptionsverfügbarkeit von PCDD/F ermittelten Rotard et al. (1995). Die Untersuchungen beziehen sich aber auf Kieselrot (Schlacke; Marsberg, Nordrhein-Westfalen) statt auf Böden. Die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit ist niedriger als die Bioverfügbarkeit aus Untersuchungen mit Minischweinen (Wittsiepe et al., 2007) und könnte dadurch die tatsächliche Resorption unterschätzen. Deshalb ist die Erprobung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 von bodengebundenen Stoffen notwendig im Gegensatz zu den Aufschüttungsmaterialien bei Rotard et al.

Die Datenmenge ist zu klein für eine detaillierte Bewertung der Robustheit des Verfahrens für PCDD/F.

MKW

Erste Untersuchungsergebnisse zur Resorptionsverfügbarkeit von MKW stammen von Holman et al. (2002). Das angewandte Extraktionsverfahren von Holman et al. simuliert aber nur den Darmbereich und ist somit ein einfaches Digestionsmodell.

Wesentliche Versuche die Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener MKW nach DIN 19738 zu bestimmen, erfolgten im Verbundvorhaben BioRefine mit gealterten Bodenkontaminationen.

In der Arbeit (Suschke et al., 2010) wird formuliert, dass die Methode nach DIN 19738 im Zuge der Normung für PAK validiert wurde. Mit dem o.g. Sachverhalt ist diese Aussage scheinbar nicht vereinbar, da weiterführende Vergleichsuntersuchungen zwischen der DIN 19738 und Tierversuchen (wie nach Hack et al., 2002) bisher nicht vorliegenden bzw. nicht veröffentlicht wurden.

Die Tabelle 10 fasst die recherchierten Ergebnisse zu ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten mit den relevanten Extraktionsverfahren (s. Tabelle 7) für organische Kontaminanten zusammen. Die grau hinterlegten Zellen stellen die für die Prüfwertableitung angenommenen Resorptionsverfügbarkeitsquoten dar (UBA, 1999).

Tabelle 10: Ermittelte Resorptionsverfügbarkeit organischer Kontaminanten

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt-gehalt [mg/kg TM]	Resorp- tionsver- fügbarkeit [%]	Referenz
Acenaphthen	Boden			100	RV SMUL, 2006
Aldrin	Boden			100	RV UBA, 1999
Anthracen	Boden			100	RV SMUL, 2006
BaP	Boden			100	RV UBA, 1999
BaP	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 2000)		61	RV Barkowski et al., 2003
BaP	k. A.	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	3	14	RV Berghof GmbH, 2007
BaP	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darm-Modell)	0,12 - 5,4	5,7 - 38	RV Gron, 2005

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt-gehalt [mg/kg TM]	Resorp- tionsver- fügbarkeit [%]	Referenz
BaP	RkB	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	7,6 – 67,5	3 - 12	RV Suschke et al., 2010
Benzin	Boden			100	RV UBA, 1999
Benzol	Boden			100	RV SMUL, 2006
Chlorbenzol	Boden			100	RV UBA, 1999
Chloroform	Boden			100	RV UBA, 1999
Chlorphenol-2	Boden			100	RV SMUL, 2006
Cyanide	Boden			100	RV UBA, 1999
DBaH	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darm-Modell)	0,018 - 1	12 - 40	RV Gron, 2005
DDT	Boden			100	RV UBA, 1999
Dichlorbenzol m-, o-	Boden			100	RV UBA, 1999
Dichlorbenzol p-	Boden			100	RV UBA, 1999
Dichlorethen-1,2	Boden			100	RV SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden			100	RV UBA, 1999
Dichlorpropan-1,2	Boden			100	RV UBA, 1999
Dinitrobenzol-1,3	Boden			100	RV UBA, 1999
DNT-2,4; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden			80	RV UBA, 1999
Ethylbenzol	Boden			100	RV UMS, 1997
Fluoranthen	Boden			100	RV SMUL, 2006
Fluoren	Boden			100	RV SMUL, 2006
HCH-beta; -gamma	Boden			100	RV UBA, 1999
HCH-gamma	Hausstaub	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		56	RV Ertl, 2006
Hexachlor-benzol	Boden			100	RV UBA, 1999
MKW	Boden			85 %	RV Schneider et al., 2005
MKW	RkB	PSI-Verfahren (Dünndarm-Modell)	5 - 35,3	2 - 31	RV Holman et al., 2002
MKW	RkB	In-vitro-Modell (DIN 19738) unter Zugabe von Milchpulver	2.150 – 6.150	10 - 45	RV Suschke et al., 2010
Naphthalin	RkB	k. A. (nach Battelle, 1980)		85	RV Schneider et al., 2004
Naphthalin	Boden			85	RV SMUL, 2006
Nitrobenzol	Boden			100	RV UBA, 1999
Nitroglycerin				100	RV GESTIS, 2009
p,p-DDT	Hausstaub	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		33	RV Ertl, 2006

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt-gehalt [mg/kg TM]	Resorp- tionsver- fügbarkeit [%]	Referenz
PAK	FkB	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		35 – 66	RV Barkowski et al., 2000
PAK	RkB	In-vitro Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		7 – 95	RV Barkowski et al., 2000
PAK	k. A.	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver	37	12	RV Berghof GmbH, 2007
PAK	RkB	In-vitro-Modell (E DIN 19738: 1999) mit Zusatz von Vollmilchpulver	0,3 - 3.393	7 – 61	RV Hack et al., 2002
PAK	RkB	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	In-vitro-Dünndarmmodell (PBET nach Ruby et al., 1996)	0,112-27,8	9,2 - 60,5	RV Tang et al, 2006
PAK	RkB	In-vitro-Magen-Zwölffingerdarm- und Kolonmodell	49	1,4 *	RV Wiele et al., 2004
PAK und PCB	RkB	In-vitro-Magenmodell der Ruhr Universität Bochum		3 – 22	RV Barkowski et al., 1998
PAK und PCB	RkB	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		5 – 40	RV Barkowski et al., 1998
PAK und PCB	RkB	In-vitro-Magen-Darmmodell unter Zugabe von Vollmilchpulver		40 – 85	RV Barkowski et al., 1998
PCB	Boden			100	RV UBA, 1999
PCB	FkB	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		43 – 85	RV Barkowski et al., 2000
PCB	RkB	In-vitro-Magen-Darmmodell der Ruhr Universität Bochum		32 – 83	RV Barkowski et al., 2000
PCB	Hausstaub	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		63	RV Ertl, 2006
PCDD/F	Kieselrot	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)	6,05	2	RV Rotard et al., 1995
PCDD/F	RkB (TOC = 1- 4%)	In-vitro-Magen-Darmmodell	1,7-139 ng/kg	19 - 34	RV Ruby et al., 2002
PCP	Boden			100	RV UBA, 1999
PCP	Hausstaub	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		31	RV Ertl, 2006
Permethrin	Hausstaub	In-vitro-Modell (DIN EN 19738) unter Zugabe von Vollmilchpulver		49	RV Ertl, 2006
Phenole	Boden			100	RV UBA, 1999
TBT	RkB	k. A.		10 - 30	RV Nestler & Terytze, 2005
Teer und Teeröle	Boden			n. a.	RV SMUL, 2006
Tertyl	Boden			100	RV UBA, 1999

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt-gehalt [mg/kg TM]	Resorp- tionsver- fügbarkeit [%]	Referenz
Tetrachlor-ethan-1,1,2,2	Boden			100 **	RV SMUL, 2006
Tetrachlor-ethen	Boden			100	RV UBA, 1999
Tetrachlor-methan	Boden			100	RV SMUL, 2006
Toluol	Boden			100	RV UBA, 1999
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden			100	RV UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,1	Boden			100	RV UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,2	Boden			100	RV SMUL, 2006
Trichlorethen	Boden			100	RV UBA, 1999
Trichlorphenol	Boden			100	RV SMUL, 2006
Trimethylbenzol- Isomere				100	RV GESTIS, 2009
Trinitrobenzol-1,3,5	Boden			100	RV UBA, 1999
Trinitrotoluol-2,4,6	Boden			100	RV UBA, 1999
Vinylchlorid	Boden			100	RV SMUL, 2006
Xylole	Boden			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

6.2.4 Statistische Auswertung recherchierter Datensätze

In diesem Kapitel werden die recherchierten Datensätze analysiert. Es handelt sich ausschließlich um Resorptionsverfügbarkeiten, die nach DIN 19738 unter Zusatz mit Vollmilchpulver ermittelt wurden. Die verwendeten Daten stammen von Hack et al. (2002) und überwiegend aus anonymisierten Laborberichten verschiedener Standorte in der Bundesrepublik Deutschland.

In den folgenden Abbildungen 12 – 19 werden die stoffbezogenen Resorptionsverfügbarkeiten (RV) in Abhängigkeit der Bodenart mit Hilfe von Box-Whisker-Plots dargestellt. Für sandige Böden (S) standen die größten Datensätze zur Verfügung, hingegen für lehmige (L), schluffige (U) und besonders tonige Böden (T) z.T. nur sehr wenige Daten. Die Bodenarten wurden vereinfacht in S=Sand, L=Lehm, U=Schluff, T=Ton eingeteilt, weil nur wenige Proben gemäß der AG Boden (2005) kartiert und verzeichnet wurden. In Abbildung 18 (für Kupfer) wird hingegen die Bodenklassifizierung nach AG Boden (2005) abgebildet, weil nur für sandige Böden Daten vorlagen. Die Anzahl (n) der jeweils vorhandenen Datensätze sind in der Beschriftung an der Abszissenachse aufgeführt. Die Ausreißer, also die Daten außerhalb des unteren bzw. oberen Quartils, werden als Punkte dargestellt (die Punktnummern sind die Wert-ID).

Die Ergebnisse in den Abbildungen 12 – 19 zeigen, dass die Spannweiten (inkl. Ausreißer) der Resorptionsverfügbarkeiten z.T. erheblich streuen. Jedoch ist bei den mittleren Resorptionsverfügbarkeiten (Median) zu erkennen, mit Ausnahme von Cd und Cu, dass die Werte z.T. deutlich unter 50 % betragen. Die Ergebnisse verdeutlichen ebenfalls, dass die Annahme einer festen stoffbezogenen Resorptionsverfügbarkeitsquote, unabhängig von der Bodenart, scheinbar nicht möglich ist.

Eine wesentliche Schwäche der Abbildungen zur Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit der Bodenart liegt darin, dass mit dem pH-Wert der wesentliche Einflussfaktor auf die Mobilisierbarkeit von Metallen in Böden unberücksichtigt bleibt. Erste Ansätze hierzu geben die Abbildungen 20 – 25 wieder, in denen die stoffbezogene lineare Korrelation zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und dem pH-Wert abgebildet sind. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten, unabhängig von der Bodenart sowie der Anzahl (n) der Datensätze, nicht mit den pH-Werten korrelieren. Für As und bedingt Cr sowie Hg ist auffällig, dass im Gegensatz zu den anderen Metallen die Resorptionsverfügbarkeit mit zunehmendem pH-Wert steigt, also die Mobilisierbarkeit von As (und bedingt Cr sowie Hg) im neutralen Bereich tendenziell höher ist, als im sauren Bereich.

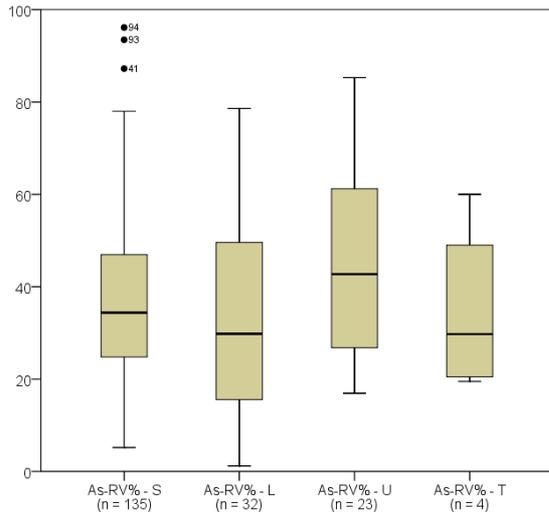


Abbildung 12: RV / Bodenart - Arsen (in %)

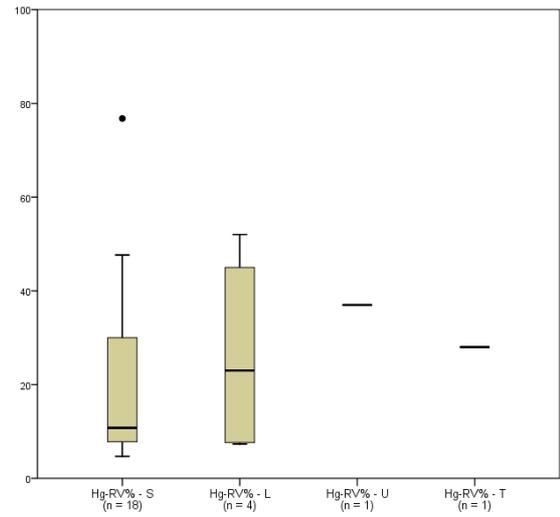


Abbildung 15: RV / Bodenart – Quecksilber (in %)

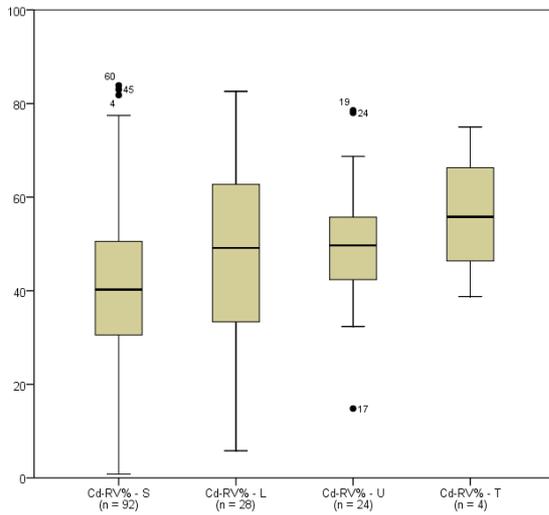


Abbildung 13: RV / Bodenart – Cadmium (in %)

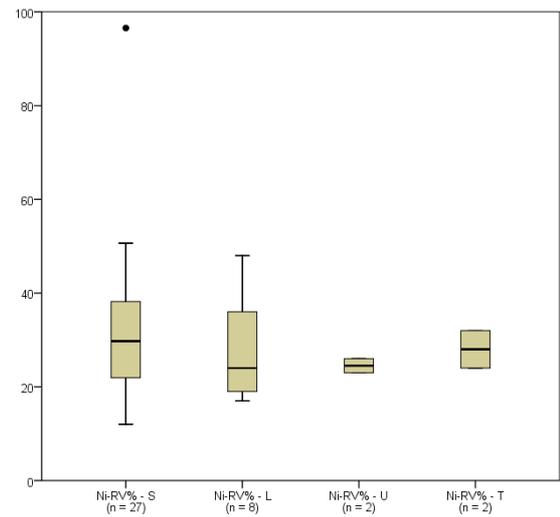


Abbildung 16: RV / Bodenart – Nickel (in %)

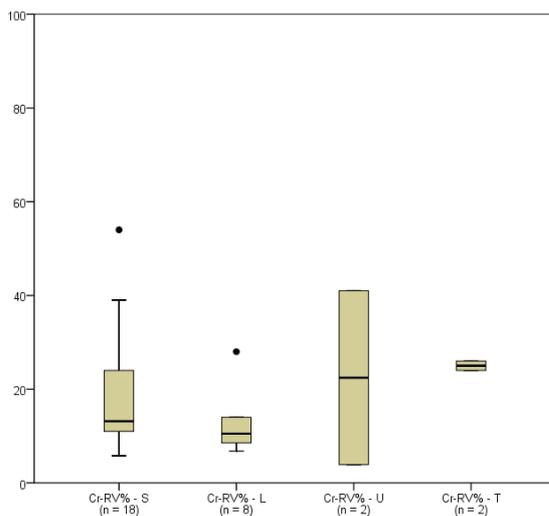


Abbildung 14: RV / Bodenart – Chrom (in %)

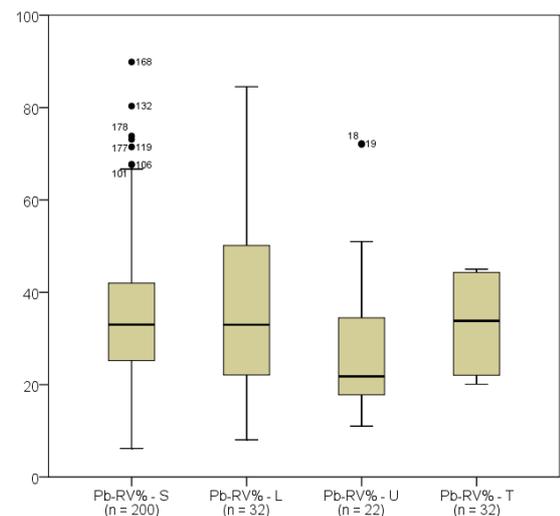


Abbildung 17: RV / Bodenart – Blei (in %)

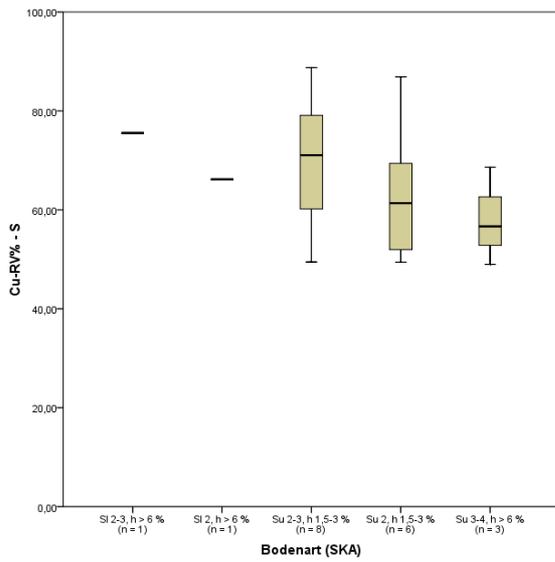


Abbildung 18: RV / Bodenart (S) – Kupfer (in %)

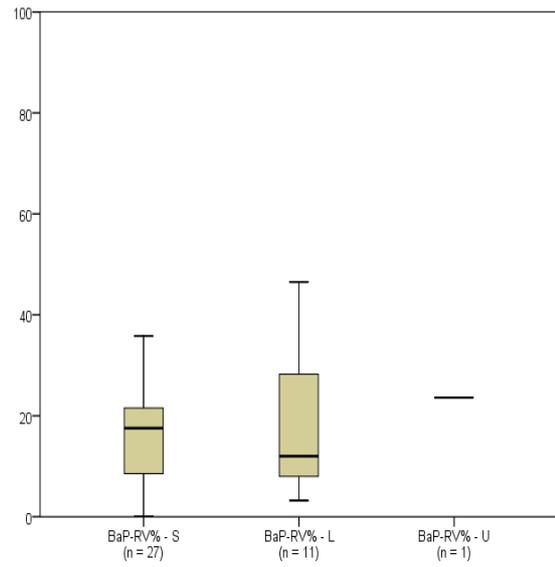


Abbildung 19: RV / Bodenart – Benzo(a)pyren (in %)

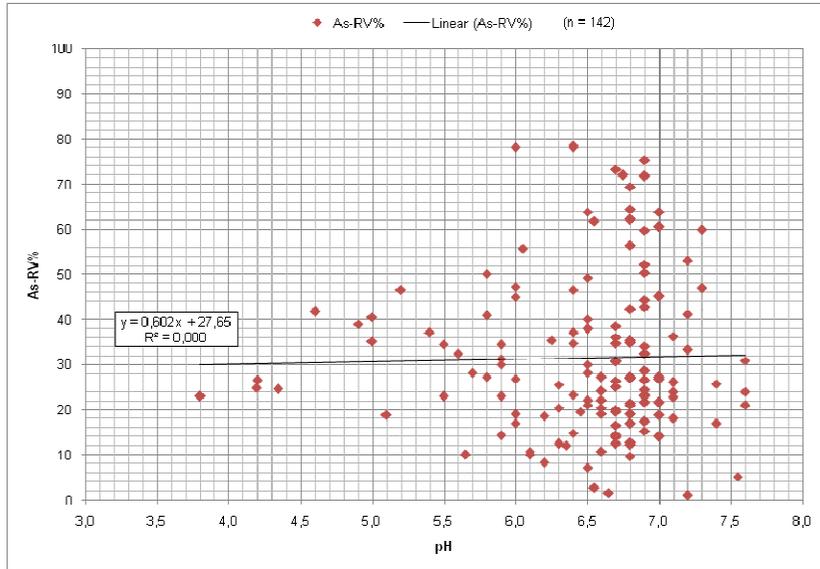


Abbildung 20: RV / pH-Wert - Arsen

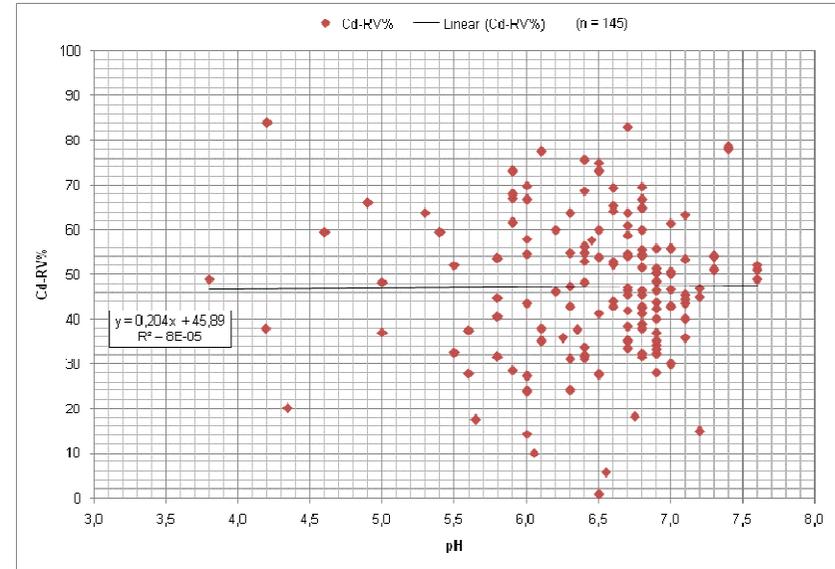


Abbildung 22: RV / pH-Wert – Cadmium

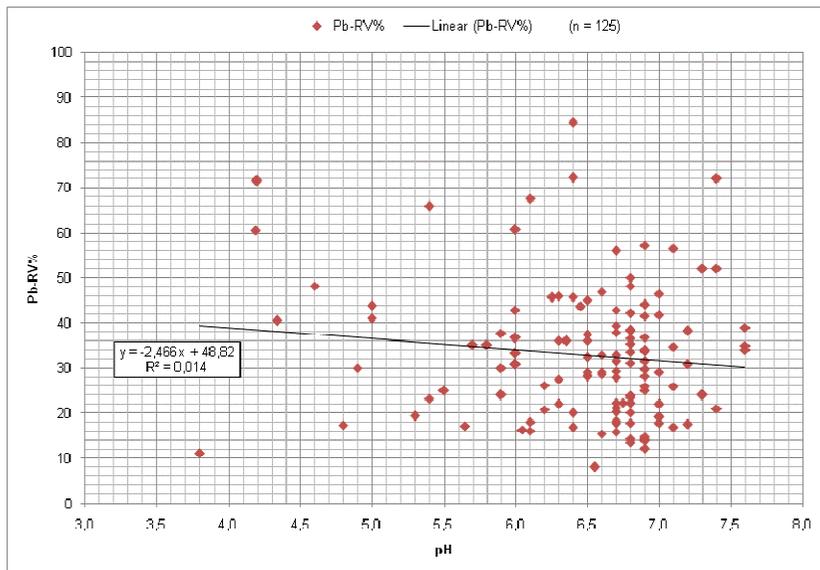


Abbildung 21: RV / pH-Wert - Blei

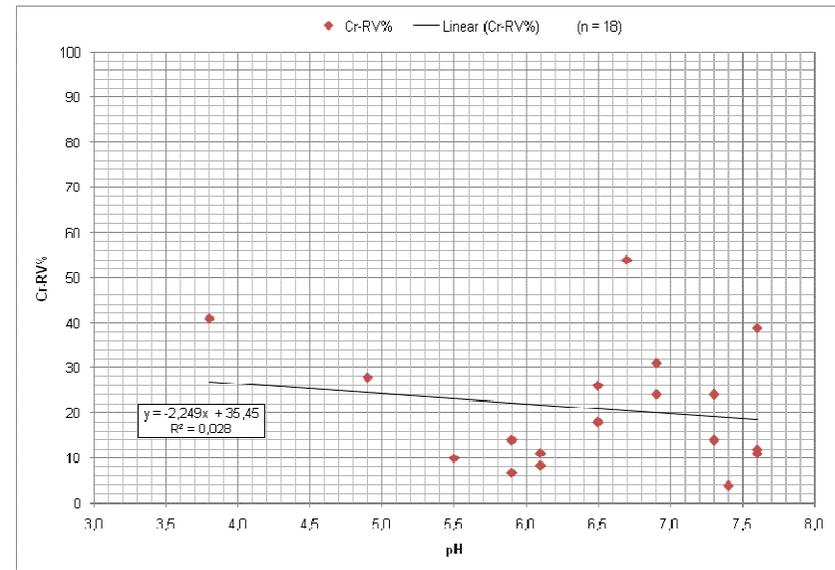


Abbildung 23: RV / pH-Wert – Chrom

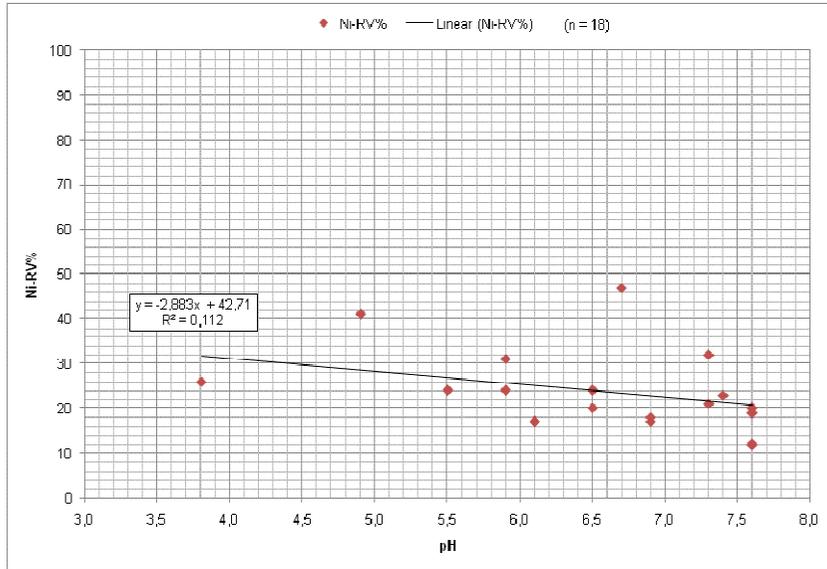


Abbildung 24: RV / pH-Wert – Nickel

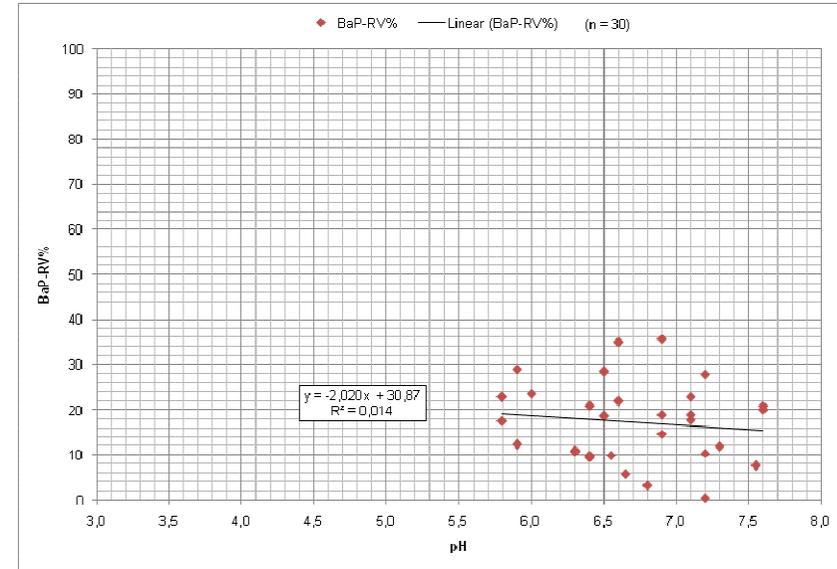


Abbildung 26: RV / pH-Wert – Benzo(a)pyren

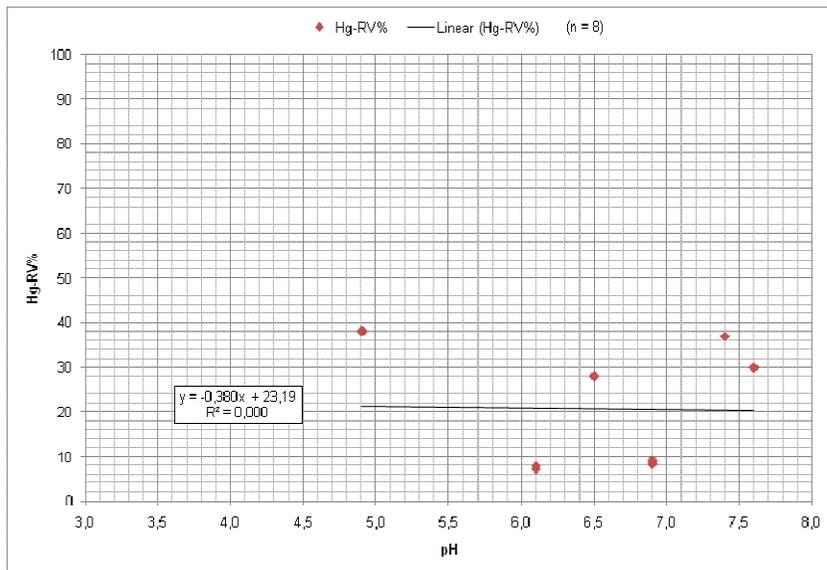


Abbildung 25: RV / pH-Wert – Quecksilber

6.2.5 Schlussfolgerungen

Das Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 findet in der Praxis bereits mehrfach Anwendung. Die bereits überwiegend untersuchten prioritären Schadstoffe sind As, Cd, Pb und BaP (PAK).

Nach dem o.g. Sachverhalt ist die Anwendung der Methode DIN 19738 für die Stoffgruppe der PAK vorübergehend nicht zu empfehlen, weil wesentliche Ergebnisse zur Robustheit der Methode zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von PAK ausstehen. Auch für weitere organische Schadstoffe kann die Methode bisher nicht uneingeschränkt empfohlen werden.

Eine wesentliche Unzulänglichkeit in der Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 ist die Nichtberücksichtigung der chemischen Bindungsformen (Spezies) von Metallen. In Abhängigkeit der Löslichkeitsprodukte verschiedener Bindungsformen eines Stoffes gehen unter den Milieubedingungen des Verdauungstraktes unterschiedliche Konzentrationen des Stoffes in Lösung über.

Ein Praxisbeispiel soll ohne nähere Details die Problematik verdeutlichen:

Elementares As kommt geogen zusammen mit Fe vor. Das Fe oxidiert schneller als das As, fällt aus und das elementare As wird absorptiv an den entstehenden Limonit angelagert. Im Falle einer mineralischen, sulfidischen Bindung wären große Mengen As nicht lösbar und würden den Darmtrakt passieren. Im Falle einer oxidativen Bindung wäre das As u.U. toxisch. Elementares As gilt als nicht hoch giftig. Diese Umstände sind mit dem Verfahren nach DIN 19738 nicht feststellbar.

Die bisherigen Untersuchungen (Drexler, 2000; Hack et al., 2002; Sips et al., 2001; Stewart et al., 2003b) zum Einfluss der chemischen Angebotsform von Metallen auf die Resorptionsverfügbarkeit sind für eine abschließende Bewertung unzureichend. Daher besteht Forschungsbedarf, wie und ob die chemischen Bindungsformen von Metallen bei der Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 angemessen berücksichtigt werden können.

Die Validierung der Methode DIN 19738 für organische Kontaminanten über den Vergleich mit in-vivo-Verfahren (z.B. mit Minischweinen) ist allgemein kritisch zu betrachten, weil die Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung in Organismen unter Berücksichtigung der Festlegung und Metabolisierung organischer Schadstoffe schwierig ist. Die Methode DIN 19738 ist dennoch dazu geeignet, die Mobilisierung von bodengebundenen organischen Kontaminanten unter physiologienahen Bedingungen zu simulieren. Denn inwieweit der resorptionsverfügbare Gehalt tatsächlich bioverfügbar ist, kann mit einer physiologienahen Digestionsmethode, wie nach DIN 19738, nicht abgeschätzt werden.

Der Vergleich der mit jeweils unterschiedlichem Versuchsdesign ermittelten Ergebnisse ist problematisch, weil die experimentellen Details der Methoden z.T. erheblich voneinander abweichen. Zudem wurden sehr verschiedene Böden verwendet, die sehr wahrscheinlich einen bedeutenden Einfluss auf die zu ermittelnde Resorptionsverfügbarkeit besitzen. Hingegen hat die Höhe des Gesamtgehaltes eines Stoffes wahrscheinlich keine Auswirkung auf die Resorptionsverfügbarkeit. Inwieweit die organische Bodensubstanz (und andere Faktoren) Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit haben, ist Bestandteil des aktuellen Forschungsbedarfs.

6.2.6 Empfehlungen für den Einsatz der Methode DIN 19738

Bei der Anwendung des Prüfverfahrens nach DIN 19738:2004 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 Resorptionsverfügbarkeit unter Zugabe von Vollmilchpulver stets höher ist 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, d.h. die tatsächliche Resorption wird mit dem Test nicht unterschätzt.
- 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 bspw. der Detailerkundung, sondern zielführend wäre eine repräsentative Probenanzahl für die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit der vorliegenden Bodenverunreinigung einer Fläche unabhängig von der Flächengröße.

6.2.7 Ausblick

Die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit gemäß der DIN 19738:2004 ist validiert für die Metalle As, Cd, Ni und Pb. Die Validierung für zusätzliche Schadstoffe steht derzeit noch aus.

Im Folgenden werden Vorschläge zu notwendigen Untersuchungen zur Robustheit und Einsatzbreite des Verfahrens unterbreitet. Die konkreten Vorschläge werden in zwei Prioritätsstufen eingeteilt: a) dringende Untersuchungen und b) Absicherung der Datensätze.

Grundsätzlich sind mögliche Unzulänglichkeiten in der Durchführung der Methode DIN 19738 zu erörtern. Hierzu werden die folgenden dringend notwendigen Vergleichsuntersuchungen für die mögliche Überarbeitung des Versuchsdesigns nach der DIN 19738 empfohlen:

- Experimentelle Überprüfung, ob die Extraktionsdauer für die Darmphase mit 6 h tatsächlich notwendig ist oder analog zu ähnlichen validen Digestionsmodellen verkürzt werden kann (Erhöhung der Praktikabilität der DIN-Methode in den Laboratorien)
- Evaluierung der Redox-Bedingungen im Darm (pH-Werteinstellung aus dem sauren Milieu des Magens zum eher neutralen Milieu des Darms) und die Auswirkung auf die Resorptionsverfügbarkeit von Redox-empfindlichen Substanzen; Wahl der aeroben/ anaeroben Bedingungen für den Resorptionsverfügbarkeitstest
- Untersuchungen mit unterschiedlichen W/F-Verhältnissen um abschätzen zu können, inwieweit die Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit der W/F-Verhältnisse streut
- Kontrolle, ob zuerst die Einstellung des neutralen pH-Wertes für die Darmphase zu erfolgen hat und erst anschließend weitere künstliche Verdauungsenzyme hinzugefügt werden (Auswirkungen auf die Resorptionsverfügbarkeit überprüfen mit dem Vergleich der herkömmlichen Herangehensweise mit dem möglichen optimierten Versuchsdesign)

Für die Durchführung der Vergleichsuntersuchungen ist es erforderlich homogenisierte Proben mit jeweils identischen Gesamtgehalten zu verwenden.

Neben der Überarbeitung der DIN 19738 sind dringend experimentelle Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit (ggf. mit dem optimierten Versuchsdesign) für sämtliche prioritären organischen Schadstoffe (Aldrin, DDT, HCB, HCH, HCB, PAK und PCB) sowie für Cr (III + VI), HCN und anorganisches/ organisches Hg notwendig. Es ist zu überprüfen, ob mit dem Digestionsmodell nach DIN 19738 für die o.g. Stoffe reproduzierbare Ergebnisse ermittelt werden können. Dafür sind große Datensätze mit kleinräumigem Bezug zu erheben bzw. zu recherchieren (speziell für PAK) und anschließend statistisch auszuwerten.

Bei diesen praktischen Untersuchungen ist darauf zu achten, dass neben der sachgerechten Probenvorbereitung eine ordnungsgemäße Ansprache des Probenmaterials zu erfolgen hat (gemäß der bodenkundlichen Kartieranleitung 5; AG Boden, 2005). Damit können Rückschlüsse gezogen werden, inwieweit die Bodenarten und Bodeneigenschaften die Resorptionsverfügbarkeit beeinflussen.

Empfehlenswert ist es, die notwendigen Untersuchungen zu weiteren prioritären Schadstoffen möglichst mit dem optimierten Versuchsdesign durchzuführen. Dieses angepasste Versuchsdesign ist mit Hilfe von Laborvergleichsuntersuchungen zu validieren. Die Ergebnisse sind dem zuständigen Normenausschuss im DIN vorzulegen, um damit die aktuelle Norm ggf. zu aktualisieren.

Mit angesetzten Ringversuchen ist den Laboratorien die Möglichkeit zu geben, die Präzision in der Versuchsdurchführung sowie der ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten zu überprüfen und somit große Datensätze für die Validierung zusätzlicher anorganischer und organischer Schadstoffe zu schaffen.

Weniger zwingend und deshalb in der zweiten Stufe durchzuführen ist die Absicherung der erhobenen Datensätze mittels Plausibilitätsprüfungen mit erhobenen in-vivo-Daten aus bspw. Tierversuchen oder ggf. epidemiologischen Studien (z.B. Human-Biomonitoring). Die

Untersuchungen sollten im besten Fall, wie in den Ringversuchen, mit identischem Probenmaterial erfolgen.

Die notwendigen theoretischen und praktischen Untersuchungen fassen die Tabelle 11 und Tabelle 12 nochmals zusammen.

Tabelle 11: Notwendige theoretische Untersuchungen

Art der Untersuchung	Ziel der Untersuchung
Weiterführende Literaturrecherche zu bereits durchgeführten Untersuchungen	Es ist zu evaluieren, ob bereits Ringversuche oder Laborvergleichstests zur Methode DIN 19738 durchgeführt wurden und wenn ja, dann für welche Stoffe/ Stoffgruppen
Aufarbeitung der bereits vorhandenen Datensätze	Eine große Anzahl von Datensätzen ist notwendig für repräsentative Ergebnisse in der statistischen Auswertung
Harmonisierung der DIN 19738:2004-07 und der DIN ISO/TS 17924:2008-12	Gemäß der DIN 19738 ist die Methode für organische Schadstoffe geeignet, wohingegen nach DIN ISO/TS 17924 das Verfahren ausschließlich für anorganische Stoffe repräsentativ ist
Statistische Auswertung:	
Korrelationen mit vorhandenen und ggf. weiteren Datensätzen zwischen der ermittelten Resorptionsverfügbarkeit und den Bodenarten, Bodeneigenschaften (z.B. pH, C_{org}) und experimentellen Details der Methode (Extraktionsmittel, -dauer, -zusätze, W/F-Verhältnis)	Mit der statistischen Auswertung soll untersucht werden, ob und in welchem Umfang verschiedene Faktoren die Resorptionsverfügbarkeit beeinflussen
Durchführung einer Regressionsanalyse * anhand aufgearbeiteter Datensätze aus Untersuchungen mit dem Digestionsmodell nach DIN 19738	Es ist zu prüfen, ob die Möglichkeit besteht im Rahmen der Bewertung von Altlasten und altlastverdächtigen Flächen den resorptionsverfügbaren Gehalt abzuschätzen (Modellierung)

* analog zu den Untersuchungen durch Büschel et al., 2010

Tabelle 12: Notwendige praktische Untersuchungen

Art der Untersuchung	Ziel der Untersuchung
Resorptionsverfügbarkeitsuntersuchungen nach DIN 19738 (ohne Speichelphase; mit Zusatz von Vollmilchpulver) für: - Cr (III + VI), HCN, Hg (anorg. + org.) - Aldrin, BaP, DDT, HCB, HCH, HCB, PCB	Erstellung einer repräsentativen Datenbasis für die Abklärung der Robustheit der Methode DIN 19738 für die jeweiligen Stoffe/ Stoffgruppen
Bioverfügbarkeitsuntersuchungen mit den o.g. Stoffen/ Stoffgruppen (prioritär: BaP, Hg, Cr), z.B. mit Minischweinen	Die Validität der DIN 19738 ist für die prioritären Schadstoffe nachzuweisen
Evaluierung der Redox-Bedingungen im Darm und die Auswirkung auf die Resorptionsverfügbarkeit	Wahl der aeroben/anaeroben Bedingungen für den Resorptionsverfügbarkeitstest von Redox-empfindlichen Substanzen
Analyse zur Notwendigkeit der angesetzten Verweildauer in der Darmphase von 6 h nach DIN 19738:2004	Praktikabilität der Methode steigern; die Rahmenbedingungen sind abzuschätzen, ob die Versuchsdauer reduziert werden kann, da die gesamte Versuchsdauer mit >> 8 h für den täglichen Laborbetrieb als nicht praktikabel angesehen wird (analoge Digestionsmodelle arbeiten mit 1-4 h Verweildauer in der Darmphase)
Überprüfung der Versuchsdurchführung zur Einstellung des neutralen pH-Werts in der Darmphase	Es ist zu überprüfen, ob zuerst die Einstellung des neutralen pH-Wertes für die Darmphase zu erfolgen hat und erst anschließend weitere künstliche Verdauungsenzyme hinzugefügt werden (Auswirkungen auf die Resorptionsverfügbarkeit)

7 LITERATURVERZEICHNIS

AG Boden (2005). Bodenkundliche Kartieranleitung, 5. Aufl., BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung (Hrsg.), erarbeitet durch die AD-HOC-AG Boden.

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.

- 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.
- Anonymus. (1999). 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) .
- Barkowski, D., Günther, P., Krause, H., & Machthof, 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., Machthof, 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., Machthof, 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.
- Bergknot et al. (2007). Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: uptake in *eisenia fetida*, passive samplers and leaching using various solvents and additives. *Environmental Pollution* 145, 154-160
- Bernhardt, C., Derz, K., Kördel, W. (2010). Methoden zur Abschätzung der für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteile in Altlasten. *Altlasten Spektrum*, 2, 76-80.
- 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.
- Büschel, M.; Müller, L. & Müller, I. (2010). Evaluierung Resorptionsverfügbarkeit - Schriftenreihe, Heft 3. Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Freistaat Sachsen.
- 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 .
- Cornelissen et al. (1997): *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, No. 7, 1351-1357.
- 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.
- Cornelissen G., Rigterink H., ten Hulscher D.E.M., Vrind B.A., van Noort P.C.M. (2000): A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, No.4, 706-711.
- 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.
- 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.

- Cuyppers Chiel, Grotenhuis T., Joziassse J., Rulkens W., (2000): Rapid Persulfate Oxidation Predicts PAH Bioavailability in Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2057-2063.
- De Cesare, F., Pantalei, S., Zampetti, E..Electronic nose and SPME techniques to monitor phenanthrene biodegradation in soil.: *Sensors and Actuators B* 131 (2008) 63-70
- Delschen, T., Bertges, W.-D., & Leisner-Saaber, J. (2006). Bewertung von Schadstoffbelastungen auf Sport- und Bolzplätzen nach Maßstäben des Bodenschutzrechtes. *Bodenschutz* , 2, 44-48.
- 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.
- De Vries, W., Curlik, J., Muranyi, A., Alloway, B.J., Groenenberg, B.J. (2005). Assessment of relationships between total and reactive concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in Hungarian and Slovakian soils. *Ecologia Bratislava*, 24, 152-169.
- 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 and 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. *Environ. Pollution* 144, 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. *Environ. Sci. Technol.*39, 8858-8864.
- 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* .
- 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.
- 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.
- Fedotov, P.S., Kördel, W., Miro, M., Peijnenburg, W., Wennrich, R. Huang, P.M. (2010). Extraction and fractionation methods for exposure assessment of trace metals, metalloids and hazardous organic compounds in terrestrial environments. (in press).
- 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.
- Grathwohl, P., Susset, B. (2008). Erläuterungen zur DIN 19528
- Groenenberg, J.E., Römkens, P.F.A.M., Comans, R.N.J., Luster, J., Pampura, T., Shotbolt, L. Tipping, E., De Vries, W. (2009). Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data. *European Journal of Soil Science*.

- Groenenberg, J.E., Pampura, T.V., Wieggers, H.J.M., Bril, J. (2003). Copper sorption and speciation in acid sandy forest soils. Longterm Risks of Inadequate Management Practices on the Sustainability of Agricultural Soils, pp.89-99. Alterra Report 816, Alterra, Wageningen.
- 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.
- Hack, A., Welge, P., Wittsiepe, J., & Wilhelm, M. (2002). Aufnahme und Bilanzierung (Bioverfügbarkeit) ausgewählter Bodenkontaminanten im Tiermodell (Mischschwein). Umweltbundesamt.
- 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.
- Heuscher, S. A., Brandt, C. C. & Jardine, P. M. (2004). SBAT: A Tool for Estimating Metal Bioaccessibility in Soils. ORNL/TM-2004/49, Oak Ridge, TN, Oak Ridge National Laboratory.
- 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.
- 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.
- 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.
- Jonker et al. (2007). Predicting PAH bioaccumulation and toxicity in earthworm exposed to manufactured gas plant soils with solid-phase microextraction. *Environ. Sci. Technol.* 41, 7472-7478
- Juhasz, A. L.; Weber, J.; Naidu, R.; Gancarz, D.; Rofe, A.; Todor, D. & Smith, E. (2010). Determination of Cadmium Relative Bioavailability in Contaminated Soils and Its Prediction Using in Vitro Methodologies. *Environmental Science & Technology*, 44, 5240-5247.
- Juhasz, A. L.; Weber, J.; Smith, E.; Naidu, R.; Marschner, B.; Rees, M.; Rofe, A.; Kuchel, T. & Sansom, L. (2009). Evaluation of SBRC-Gastric and SBRC-Intestinal Methods for the Prediction of In Vivo Relative Lead Bioavailability in Contaminated Soils. *Environmental Science & Technology*, 43, 4503-450.
- Juhasz, A. L.; Smith, E.; Weber, J.; Naidu, R.; Rees, M.; Rofe, A.; Kuchel, T. & Sansom, L. (2008a). Effect of soil ageing on in vivo arsenic bioavailability in two dissimilar soils. *Chemosphere*, 71, 2180-2186.
- Juhasz, A. L.; Smith, E.; Weber, J.; Rees, M.; Rofe, A.; Kuchel, T.; Sansom, L. & Naidu, R. (2008b). Application of an in vivo swine model for the determination of arsenic bioavailability in contaminated vegetables. *Chemosphere*, 71, 1963-1969.
- Juhasz, A. L.; Smith, E.; Weber, J.; Rees, M.; Rofe, A.; Kuchel, T.; Sansom, L. & Naidu, R. (2007). Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. *Chemosphere*, 69, 961-966.
- 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.
- 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.
- Macholz (2010b): Auswertung der Befragung durch das UBA. Vortrag am 18.10.2010 in Berlin.
- Machtolf, M., & Barkowski, D. (2002). Bewertung resorptionsverfügbarer Bleigehalte in der Einzelfallprüfung. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH.
- Mayer et al. (2000). Absorption of hydrophobic compounds into the polydimethylsiloxane coating of solid-phase microextraction fibers. high partition coefficients and fluorescence microscopy images: *Anal. Chem.*, 72, 459-464
- Mayer et al (2000). Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid-phase microextraction fibers. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5177-5183
- Von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W., Schüürmann, G. (1991). Predictive QSPR models for estimating soil sorption coefficients: potential and limitations based on dominating processes. *The Science of the Total Environment*, 109/110, 343-354.
- Von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W. (1991). Sorption of Nonpolar and Polar Compounds to Soils: Processes, Measurements and Experience with the Applicability of the Modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere* 22, Nos 3-4, 285-304.
- 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.
- 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.
- 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.
- Rees, M.; Sansom, L.; Rofe, A.; Juhasz, A.; Smith, E.; Weber, J.; Naidu, R. & Kuchel, T. (2009). Principles and application of an in vivo swine assay for the determination of arsenic bioavailability in contaminated matrices. *Environmental Geochemistry and Health*, 31 - Supplement 1, 167-177.
- 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.
- Rodriguez, 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.
- 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. *Journal of Environmental Quality*, 32 (3), 876-884.
- 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.

- 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.
- 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.
- Schlechtriem et al. (2010). Suitability of solid-phase microextraction (SPME) for fish bioconcentration studies according to OECD TG 305. Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Justus-Liebig-Universität Giessen
- Schneider, K., Hassauer, M., Pötz, S., Koch, M. & Win, T. (2005). Bewertung von Mineralölkohlenwasserstoffen und Erarbeitung einer Begründung für einen Prüfwert gemäß BBodSchV für den Direktpfad Boden-Mensch. *Umweltbundesamt* , 381.
- Schneider, K., Schuhmacher-Wolz, U., Oltmanns, J., & Kalberlah, F. (2004). Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des Bodens mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. *Umweltbundesamt*.
- 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.
- Silicone rod and silicone tube sorptive extraction: van Pixteren et al. (2010): *Journal of Chromatography A*, 1217, 2589-2598
- Sips, A., Bruil, M., Dobbe, C., van de Kamp, E., Oomen, A., Pereboom, D., Rompelberg, C. & Zeilmaker, M. (2001). Bioaccessibility of contaminants from ingested soil in human. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
- Slama, H.. Vergleich der eluierbaren Metallgehalte aus anthropogen unbelasteten Böden (DEV S4-, pHstat-Verfahren). http://www.titro.de/phstarti/slamabew/slama_1.htm.
- SMUL. (2006). Handbuch zur Altlastenbehandlung: Teil 7 Detailuntersuchung. (S. L. für, Hrsg.) Sächsische Druck- und Verlagshaus AG.
- Styrishave et al. (2010). Influence of soil type and organic matter content on the bioavailability, accumulation, and toxicity of alpha-Cypermethrin in the springtail *folsomia candida*. *Environ. Tox.and Chem.* Vol 29 No.5, 1084-1090
- Susset, B., Leuchs, W. (2008b). Stofffreisetzung aus mineralischen Ersatzbaustoffen und Böden – Ermittlung der Quellstärke-Entwicklung und des Rückhalte- und/oder Abbaupotentials mittels Freilandlysimeter und Laborelutionsmethoden. Abschlussbericht des LANUV, NRW zum Teilprojekt 02WP0286 im BMBF-Vorhaben „Sickerwasserprognose“
- Susset, B., Leuchs, W. (2008b). Stoff
- 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.
- Stewart, M. A.; Jardine, P. M.; Barnett, M. O.; Mehlhorn, T. L.; Hyder, L. K. & McKay, L. D. (2003a). Influence of Soil Geochemical and Physical Properties on the Sorption and Bioaccessibility of Chromium(III). *J Environ Qual*, 32, 129-137.
- Stewart, M. A.; Jardine, P. M.; Brandt, C. C.; Barnett, M. O.; Fendorf, S. E.; McKay, L. D.; Mehlhorn, T. L. & Paul, K. (2003b). Effects of Contaminant Concentration, Aging, and Soil Properties on the Bioaccessibility of Cr(III) and Cr(VI) in Soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 12, 1-21.
- 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.

- 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.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R. et al. (2003). The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, 125, 213-225.
- Türk, T., Pelzer, G., & Schmotz, W. (2001). Zur Rolle der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe im Direktpfad Boden-Mensch - Ableitung von regionalen Maßnahmewerten 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.
- Van der Wal (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.*, 38, 4842-4848
- 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.-K.; Barnett, M. O.; Jardine, P. M. & Brooks, S. C. (2003). Factors Controlling the Bioaccessibility of Arsenic(V) and Lead(II) in Soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 12, 165-179.
- Yang, J.-K.; Barnett, M. O.; Jardine, P. M.; Basta, N. T. & Casteel, S. W. (2002). Adsorption, Sequestration, and Bioaccessibility of As(V) in Soils. *Environmental Science & Technology*, 36, 4562-4569.
- Zeien, H. & Brümmer, W. (1989). Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 59-1, 505-510.

Normen

- 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.
- DIN 19738, Juli 2004. Bodenbeschaffenheit – Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial.
- DIN 19747, Juli 2009. Untersuchung von Feststoffen – Probenvorbereitung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen.
- DIN EN 71-3, November 2002. Sicherheit von Spielzeug – Teil 3: Migration bestimmter Elemente.
- DIN 38407-34 (Mai 2006) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel, Biozide und Abbauprodukte; Verfahren mittels Gaschromatographie (GC-MS) nach Festphasenmikroextraktion (SPME)
- 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“
- CEN/TC 292/WG6. Evaluation of ruggedness testing needs for the percolation test, pH dependence leaching test and monolith leaching tests based on existing information.
- E DIN 19527 (2010). Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg.
- DIN 19528 (2009). Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen.
- DIN 19529 (2009). Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2L/kg.

8 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BaP	Benzo(a)pyren
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BV	Bioverfügbarkeit
C _{org}	Siehe OC
Da	Dalton (atomare Masseneinheit)
DBahA	Dibenz(a,h)anthracen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DIR	tägliche Aufnahme
DNT	Dinitrotoluol
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DOM	Gelöstes organisches Material (dissolved organic matter)
DTPA	Diethyltriäminpentaessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchungen
FNU	Formazine Nephelometric Units
GIT	Gastrointestinaltrakt
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan bzw. Lindan
HCN	Cyanide
HPCD	2-Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin
I-TEq	Internationale Toxizitätsäquivalente
K _H	Henrykonstante
K _{OW}	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
L/S	liquid to soil ratio (Flüssigkeits/Feststoff-Verhältnis); analog hierzu W/F
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MTBE	Tert-Butylmethylether
n.a.	nicht abgeleitet
n.b.	nicht bestimmt
OC	organischer Kohlenstoff (organic carbon)
OM	organisches Material (organic matter)
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	Polychlorierte Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PDMS	Polydimethylsiloxan
RM	Referenzmaterial
RV	Resorptionsverfügbarkeit
RBV	Relative Bioverfügbarkeit
RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane; <i>Research Department Explosive / Royal Demolition Explosive (auch Hexogen)</i>
SBSE	Stir bar sorptive extraction
SPME	Solid phase micro extraction
STV	Sprengstofftypische Verbindungen
TCDD	Tetrachlordibenzodioxin
TM	Trockenmasse
TNB	Trinitrobenzol
TNT	Trinitrotoluol
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TRD	tolerierbare resorbierte Dosis
W/F	Wasser/Feststoff-Verhältnis

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)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment
SBET	löslichkeitsabhängiges Extraktionsverfahren (Solubility Based Extraction Test), entwickelt durch Solubility/Bioavailability Research Consortium
Chemische Elemente und Ionen nach Nomenklatur, Maßeinheiten nach DIN (außer Zoll)	