

TEXTE 66/2003

ENVIRONMENTAL RESEARCH OF THE FEDERAL MINISTRY OF THE
ENVIRONMENT, NATURE CONSERVATION AND NUCLEAR SAFETY

Research Report 201 64 214
UBA-FB 000405

Assessing the bioavailability of contaminants in soils: a review on recent concepts

by

Dipl.-Biol. Tobias Frische
Dr. Klaus-Holger Mebes
Prof. Dr. Juliane Filser

Centre for Environmental Research and Technology,
University of Bremen, Germany

Summary

This literature study, financed by the Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt, UBA) of Germany, examines recent concepts on the bioavailability of contaminants in soil. It is focused on theoretical concepts and methods appropriate for identifying bioavailable fractions of contaminants.

The bioavailability concept integrates soil science, chemistry and biology. Our study is based on the following definition:

“Bioavailability describes the complex processes of mass transfer and uptake of contaminants into soil-living organisms which are determined by substance properties, soil properties, the biology of organisms and climatic influences. The

bioavailable contaminant fraction in soil represents the relevant exposure concentration for soil organisms.”

Bioavailability assessments are principally based on four measurements:

1. total soil concentration
2. analytically measurable concentration
3. bioavailable concentration
4. biologically effective concentration

No. 1 remains unknown and No. 2 is directly measured by e.g. exhaustive extractions (neglecting bound residues that cannot be extracted by conventional procedures). No. 3 is either derived from theoretical models or from measurements following so-called “mild extractions” (e.g. salt solutions) and comparable non-exhaustive procedures. No. 4 includes the whole complex of biological effect assessments (mainly biodegradation, toxicity and bioaccumulation). Whereas 2 and 3 depend on soil properties (in particular texture, organic carbon content, pH, water content and cation exchange capacity) and chemical extraction efficiency or on the quality of the model, 4 is determined by the whole set of soil properties and organism characteristics (size, morphology, physiology, behaviour, life cycle, nutritional state etc.).

Abstracts of over 300 references simultaneously addressing bioavailability and soil were reviewed. A systematic survey revealed a bias towards the physical and chemical perspective of bioavailability whereas the influence of the organisms themselves was clearly underrepresented. Ageing of substances was more often investigated for organic chemicals whereas studies on the influence of soil properties on bioavailability were dominated by heavy metals. Biodegradation of contaminants was the main focus in studies addressing contaminant availability for microorganisms, in contrast to toxicity and bioaccumulation in studies involving plants and animals

Based on the abstracts, a selection of articles for more detailed analysis was made, using the criteria (i) theoretical or methodological approach and (ii) quantity of comparable studies. This selection resulted in focussing on two contaminant classes, polycyclic hydrocarbons and heavy metals, for which the problems and possibilities in assessing their bioavailability in soils was examined in detail. Due to the fundamental chemical difference (mainly in lipophilicity), bioavailability of organic compounds and of heavy metals is not comparable.

Exposure routes of (non-volatile) contaminants for soil organisms are (presumably predominantly) the soil pore water, followed by organic and inorganic matrix, soil air and living organisms (predacious organisms only). Therefore, most approaches on bioavailability in soil address soil pore water whereas the other routes of exposure are generally underrepresented, but often very relevant - which became obvious from the few studies examining these.

Theoretical assessments of bioavailability are based on substance characteristics and soil properties, assuming an equilibrium partitioning of the contaminant between soil matrix and pore water (e.g. the equilibrium partitioning theory, EPT). Experimental approaches use various extraction procedures with organic solvents or salt solutions, but also promising new methods that aim at mimicking either sorption processes (ion exchange resins) or uptake into biological tissues (biomimetic approaches).

Most experiments are conducted with artificially contaminated (spiked) soils under standardised laboratory conditions; historically contaminated soils have rather seldom been studied with respect to bioavailability. The biological component is investigated by biodegradation of chemicals, tissue concentrations in organisms (bioaccumulation) or in ecotoxicological standard tests with very few organism species typically used in such tests. Plants, microorganisms and lumbricids (which mostly represent the soil water exposure route) prevail, and some ecologically relevant groups of soil organisms (fungi, mites and predacious organisms) have not been studied at all.

A general problem of most bioavailability approaches is that the temporal and spatial components of the complex processes (e.g. transport, diffusion, organism biology) are not considered at all. This became obvious whenever ageing of the contaminant was studied, or when results from model calculations or standardised laboratory experiments were compared to the real field situation: at the present state of knowledge, transferability is usually not given.

The general problem of both the theoretical and the experimental strategies lies in the necessity to adequately include complex and often still unexplored processes (organism perspective!) in a substance-specific perspective for quantitative assessment. At present neither the theoretical concepts nor the experimental data are sufficient for deriving a widely-applicable concept on the bioavailability of contaminants in soils. Therefore - and because general standards do not exist - this concept cannot be included into risk assessment of chemicals in soils without extensive further research efforts. The present risk assessment scheme - which is based on total contaminant concentrations and worst

case scenarios - seems to be sufficient from a precautionary point of view since it rather overestimates the risk of a chemical for the soil ecosystem and its organisms.

Still, bioavailability is a concept worth to follow more detailed, for bioavailable fractions of contaminants in soils can be relevant for human health, e.g. when growing food plants on (moderately) contaminated land. The - thus far - best known problems are related to heavy metal accumulations. The availability of heavy metals for plants is the best-investigated phenomenon within the whole context of bioavailability of contaminants in soils, yet even here some research questions are unsolved. The question of bioavailability is also relevant for soil protection (protection goal: organism biodiversity). Many soil organisms are sensitive to contaminants, and their bioavailability can be crucial for survival or extinction.

Important open research questions with respect to bioavailability of contaminants in soil are

1. the role of mixture contamination for the bioavailability of single substances
2. the significance of sequential contamination
3. the role of metabolites of the contaminants
4. the significance of the physical state (dissolved, adsorbed, crystalline) of the substance
5. the potential use of behavioural reactions of organisms (avoidance) as early-warning indicator
6. the exposure route "food" for soil organisms
7. the influence of the temporal and spatial dynamics within the soil compartment
8. the effect of organism density (abundance) on bioavailability.

Only in recent years environmental chemistry and ecotoxicology started to draw more attention to the bioavailability concept, and the experimental design of studies has only inertly started to reflect its integrative character. On the one hand this expresses a theoretical deficit, on the other hand there is a growing diversity of experimental methods without a recognisable trend for standardisation. Also, the theoretical bioavailability assessment by means of partitioning and uptake models cannot generally replace experimental studies. To overcome the discussed restrictions, more and interdisciplinary research efforts (soil science, biology, chemistry) are necessary.

Within the context of this study, an international interdisciplinary workshop “Bioavailability of soil contaminants: problems and perspectives” was held in July 2002 at the University of Bremen, Germany. The main conclusions resulting from the lively and inspired discussions during this workshop are attached to the document.

UFOPLAN 2001, FK 201 64 214

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Umweltbundesamt (UBA)

Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden: Literaturstudie zu aktuellen Konzepten

Tobias Frische, Klaus-Holger Mebes, Juliane Filser

*Abt. Allgemeine und Theoretische Ökologie, Zentrum für Umweltforschung und
Umwelttechnologie (UFT), Universität Bremen, Leobener Strasse, D-28359 Bremen*

September 2002

Zusammenfassung

Die vorliegende, vom Umweltbundesamt (UBA) finanzierte, Literaturstudie beleuchtet kritisch aktuelle Forschungskonzepte zur Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden. Im Zentrum der Betrachtung stehen theoretische Konzepte und experimentelle Ansätze zur Abschätzung bioverfügbarer Schadstoffkonzentrationen.

Das Konzept „Bioverfügbarkeit“ integriert Bodenkunde, Chemie und Biologie. Unserer Studie liegt die folgende Definition zugrunde:

„Bioverfügbarkeit beschreibt die komplexen Prozesse des Massentransfers und der Aufnahme von Schadstoffen in Boden bewohnende Organismen. Diese Prozesse sind durch Substanz- und Bodeneigenschaften, die Biologie der Organismen und klimatische Einflussfaktoren bestimmt. Die bioverfügbare Schadstoffkonzentration im Boden stellt die für Bodenorganismen maßgebliche Expositionskonzentration dar.“

Abschätzungen der Bioverfügbarkeit basieren auf vier grundlegenden Messgrößen:

1. Gesamtkonzentration im Boden
2. Analytisch nachweisbare Konzentration
3. Bioverfügbare Konzentration
4. Biologisch wirksame Konzentration

Nr. 1 ist unbekannt, und Nr. 2 wird direkt aus Gesamtextrakten gemessen. Gebundene Rückstände, die mit den bisher verfügbaren Methoden nicht extrahierbar sind, bleiben dabei unberücksichtigt. Nr. 3 wird entweder aus theoretischen Modellen abgeleitet oder aus Messungen in so genannten „sanften“ Extrakten, z.B. mit Salzlösungen, oder aus vergleichbaren, unvollständigen Extrakten. Nr. 4 umfasst die gesamte Bandbreite biologischer Wirkungsabschätzungen (hauptsächlich biologischer Abbau, Toxizität und Bioakkumulation). Während Nr. 2 und 3 durch Bodeneigenschaften (insbesondere Textur, Gehalt an organischem Kohlenstoff, pH-Wert, Wassergehalt und Kationenaustauschkapazität) und die chemische Extraktionseffizienz bestimmt sind bzw. von der Qualität des verwendeten theoretischen Modells abhängen, wird Nr. 4 von der Gesamtheit der Bodeneigenschaften und der Organismeneigenschaften (Körpergröße, Morphologie, Physiologie, Verhalten, Lebenszyklus, Ernährungszustand usw.) beeinflusst.

Kurzfassungen von über 300 Arbeiten, in denen sowohl Bioverfügbarkeit als auch Boden untersucht wurde, wurden systematisch überprüft. Eine systematische Übersicht ergab ein Übergewicht des physikalischen und chemischen Aspekts der Bioverfügbarkeit, während der Einfluss der Organismen selbst eindeutig unterrepräsentiert war. Alterungsprozesse der Substanzen wurden häufiger an organischen Verbindungen untersucht, während der Einfluss der Bodeneigenschaften auf die Bioverfügbarkeit hauptsächlich an Schwermetallen untersucht wurde. Studien, die sich mit der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen für Mikroorganismen befassten, untersuchten hauptsächlich deren biologischen Abbau, wohingegen in Arbeiten mit Pflanzen und Tieren hauptsächlich Toxizität und Bioakkumulation gemessen wurden.

Auf der Grundlage der Kurzfassungen wurde eine Auswahl von Artikeln vorgenommen, die einer genaueren Analyse zu unterziehen waren. Der Auswahl lagen die beiden folgenden Kriterien zu Grunde: (i) theoretischer oder methodischer Ansatz,

(ii) Anzahl vergleichbarer Untersuchungen. Die Auswahl führte zu einer Beschränkung auf zwei Schadstoffklassen, nämlich polyzyklische Kohlenwasserstoffverbindungen und Schwermetalle, für die die Probleme und Möglichkeiten bei der Abschätzung ihrer Bioverfügbarkeit in Böden im Detail geprüft und bewertet wurden. Aufgrund der grundsätzlichen Unterschiede im Chemismus (hauptsächlich bezüglich der Lipophilie) ist die Bioverfügbarkeit dieser beiden Substanzklassen nicht vergleichbar.

Die Expositionspfade (nicht flüchtiger) Schadstoffe für Bodensubstanzen sind - vermutlich überwiegend - das Bodenporenwasser, gefolgt von organischer und anorganischer Matrix, Bodenluft und Bodenlebewesen (letzteres nur für räuberische Organismen). Aus diesem Grund beschäftigen sich die meisten Methoden zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit im Boden mit Bodenwasser, wohingegen die übrigen Expositionspfade generell unterrepräsentiert sind. Wie relevant diese vernachlässigten Expositionspfade jedoch sind, wurde in den wenigen Arbeiten deutlich, bei denen sie berücksichtigt worden waren.

Theoretische Abschätzungen der Bioverfügbarkeit beruhen auf Substanz- und Bodeneigenschaften. Dabei wird eine Gleichgewichtsverteilung des Schadstoffs zwischen Bodenmatrix und Bodenwasser angenommen (z.B. equilibrium partitioning theory, EPT). Experimentell kommen verschiedene Extraktionsmethoden mit Salzlösungen oder organischen Lösungsmitteln zum Einsatz, aber auch vielversprechende neuere Methoden, die entweder Sorptionsprozesse (Ionenaustauscherharze) oder die Aufnahme in organismisches Gewebe („biomimetic approaches“) simulieren sollen.

Die meisten Experimente werden unter standardisierten Laborbedingungen mit künstlich kontaminierten (dotierten) Böden durchgeführt; in gealterten, historisch kontaminierten Böden wird die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe vergleichsweise selten untersucht. Die biologische Komponente der Bioverfügbarkeit wird entweder über den biologischen Abbau der Verbindungen, deren Konzentrationen im Gewebe der Organismen (Bioakkumulation) oder in ökotoxikologischen Standardtests untersucht, beschränkt auf die sehr wenigen in solchen Tests eingesetzten Arten. Dabei überwiegen Pflanzen, Mikroorganismen und Regenwürmer, die hauptsächlich für den Expositionspfad Bodenwasser stehen, und einige ökologisch bedeutsame Organismengruppen wie Pilze, Milben oder Räuber wurden überhaupt nicht untersucht.

Die Tatsache, dass in ihnen weder die räumliche noch die zeitliche Komponente der ausgesprochen komplexen Prozesse (z.B. Transport, Diffusion, Biologie der beteiligten Organismen) berücksichtigt werden, ist ein grundlegendes Problem der meisten Bioverfügbarkeitsansätze. Dies wurde deutlich, sobald Alterungsprozesse der Substanzen untersucht wurden oder Ergebnisse aus Modellrechnungen oder standardisierten Laboruntersuchungen mit realen Freilanddaten verglichen wurden: beim gegenwärtigen Kenntnisstand ist eine Übertragbarkeit der Ergebnisse im Regelfall nicht möglich.

Ein grundsätzliches Problem sowohl der theoretischen als auch der experimentellen Vorgehensweisen liegt in der Notwendigkeit, komplexe und oftmals noch unerforschte Prozesse (die Organismenperspektive!) in eine Substanz-spezifische und perspektivische quantitative Abschätzung adäquat einzubeziehen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind weder die theoretischen Ansätze noch die experimentelle Datenlage ausreichend, um ein auf breiter Ebene anwendbares Konzept zur Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden daraus abzuleiten. Daher - und auf Grund fehlender Standards - kann dieses Konzept auch nicht ohne vorhergehende umfangreiche Forschungen in die Risikoabschätzung von Chemikalien einbezogen werden. Das gegenwärtige, auf Gesamtschadstoffkonzentrationen und worst-case-Szenarien basierende, Vorgehen bei der Risikoabschätzung von Chemikalien scheint jedoch aus der Sicht des Vorsorgeprinzips ausreichend zu sein, da es das Risikopotential einer Substanz für das Ökosystem Boden und die darin lebenden Organismen eher überschätzt.

Dennoch ist Bioverfügbarkeit ein Konzept, das weiter verfolgt werden sollte, da bioverfügbare Schadstofffraktionen in Böden maßgeblich für die menschliche Gesundheit sein können, z.B. beim Anbau von Nahrungspflanzen auf (mäßig) belasteten Feldern. Das bisher bekannteste Problem betrifft die Anreicherung von Schwermetallen. Die Verfügbarkeit von Schwermetallen für Pflanzen ist im gesamten Kontext der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden das am besten untersuchte Phänomen, jedoch gibt es auch hier noch ungelöste Forschungsfragen. Die Frage der Bioverfügbarkeit ist auch für den Bodenschutz (Schutzziel: Biodiversität der Organismen) von Bedeutung: viele Bodenorganismen reagieren empfindlich auf Schadstoffe, und deren Bioverfügbarkeit kann entscheidend für ihr Überleben oder Aussterben sein.

Folgende wichtige Fragen sind im Hinblick auf die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden noch offen:

1. Die Bedeutung von Mischkontaminationen für die Bioverfügbarkeit einzelner Substanzen
2. Die Bedeutung wiederholter (sequenzieller) Belastungen
3. Die Bedeutung von Metaboliten der Schadstoffe
4. Die Bedeutung der physikalischen Zustandsform (gelöst, adsorbiert, kristallin) der Substanz
5. Die Möglichkeit des Nutzens von Verhaltensreaktionen von Organismen (Vermeidung) als Frühwarnindikator
6. Der Expositionspfad Nahrung für Bodenorganismen
7. Der Einfluss der räumlichen und zeitlichen Dynamik im Kompartiment Boden
8. Die Bedeutung der Organismendichte (Abundanz) für die Bioverfügbarkeit

Erst in jüngerer Zeit begannen Umweltchemie und Ökotoxikologie dem Bioverfügbarkeitskonzept mehr Beachtung zu schenken, und nur zögerlich spiegelt sich sein integrativer Charakter im experimentelle Design der Untersuchungen wider. Dies drückt einerseits ein theoretisches Defizit aus, andererseits ist eine wachsende Methodenvielfalt ohne einen erkennbaren Trend zur Standardisierung zu verzeichnen. Auch theoretische Abschätzungen der Bioverfügbarkeit mit Hilfe von Verteilungs- und Aufnahmemodellen vermögen experimentelle Studien nicht grundsätzlich zu ersetzen. Um den diskutierten Nachteilen zu begegnen, sind weitere und vor allem interdisziplinäre (Bodenkunde, Biologie, Chemie) Anstrengungen vonnöten.

Im Zusammenhang mit dieser Studie wurde im Juli 2002 an der Universität Bremen ein internationaler interdisziplinärer Workshop „workshop “Bioavailability of soil contaminants: problems and perspectives” abgehalten. Die wesentlichen Schlussfolgerungen aus den lebhaften und inspirierten Diskussionen während dieses Workshops sind dem Bericht als Anhang beigelegt.