

Evaluierung vorhandener Verfahren und Daten zur Beurteilung der Resorptionsverfügbarkeit ausgewählter Schadstoffe

Am Fachbereich für Geowissenschaften der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doctor rerum naturalium

vorgelegt von
Dipl.-Geogr.
David Brian Kaiser

2012

Erstgutachter: *Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Terytze*
(Freie Universität Berlin - Fachbereich Geowissenschaften)

Zweitgutachter: *Prof. Dr. Michael Schneider*
(Freie Universität Berlin - Fachbereich Geowissenschaften)
Prof. Dr. Wolfgang Rotard
(Technische Universität Berlin - Fachgebiet Umweltchemie)

Tag der Disputation: 28. Februar 2013

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre weiterhin, dass die Dissertation bisher nicht in dieser oder anderer Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Berlin, den 30. November 2012

David Brian Kaiser

Curriculum Vitae

- Entfällt aus datenschutztechnischen Gründen -

Publikationen

- Kaiser, D. B., Köhler, T., Weith, T., Gaasch, N., Rogga, S., Strauß, C., & Zscheischler, J. (2012). Informations- und Wissensmanagement im Nachhaltigen Landmanagement - Konzeptionelle Grundlagen für die anwendungsorientierte Forschung. Diskussionspapier. (Hrsg.) Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF) e.V., Institut für Sozioökonomie.
- Kaiser, D. B. (2012). Ansätze der Bewertung der Verfügbarkeit von Schadstoffen im nachsorgenden Bodenschutz – Teil I: Resorptionsverfügbarkeit – Anwendung in der Altlastenbewertung. *Bodenschutz*, 17 (3), 59-63.
- Kördel, W., Bernhardt, C., Kaiser, D. B., & Hennecke, D. (2011). Untersuchungen zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung – Teil 1. Umweltbundesamt (Hrsg.). Abschlussbericht (Forschungskennzahl: 36013014).
- Terytze, K., Wagner, R., Schatten, R., Vogel, I., Hund-Rinke, K., & Kaiser, D. B. (2011). Handlungsanleitung – Untersuchung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen zur Bewertung kontaminierter Flächen. Shaker Verlag. ISBN 978-3-8440-0311-6.
- Macholz, R. M., Kaiser, D. B., Kördel, W., Hund-Rinke, K., Derz, K., & Bernhardt, C. (2011). Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit. Umweltbundesamt (Hrsg.). Abschlussbericht (Forschungskennzahl: 3708 72 200).
- Wagner, R., Schatten, R., Terytze, K., Macholz, R. M., Liese, M., & Kaiser, D. B. (2010). Beurteilung kontaminierter Böden anhand der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen – Bioverfügbarkeit: Eine Chance im Flächenrecycling? In: DGFZ (Hrsg.). Altlastensanierung als Beitrag zur Minderung des Flächenverbrauchs. Tagungsband zum XXI. Sächsischen Altlastenkolloquium am 02. und 03.11.2010 in Dresden.

- Macholz, R. M., Liese, M., & Kaiser, D. B. (2010). Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf der Basis der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit, Teilvorhaben 4: Liegenschaftsmanagement und Arbeitsgruppe: Dokumentation zu den Liegenschaften (FKZ: 0330765C).
- 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*, 19 (2), 53-61.
- Kaiser, D. B. (2008). Gefährdungsabschätzung eines ehemaligen Industriestandortes nach Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung unter Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen. Diplomarbeit an der Freien Universität Berlin, Fachbereich für Geowissenschaften. Erstgutachter: Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Tertytze.

Vorträge

- Genormte Methoden und ihre Anwendung. Vortrag zum Workshop für Praxisvertreter „Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit bei der Untersuchung und Bewertung von Böden und Altlasten“ am 18. Oktober 2010 bei der Landesvertretung Sachsen-Anhalt in Berlin.
- Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit. Vortrag zum 2. TASK Symposium „Auf Altlasten bauen – Flächen erkunden, sanieren, inwertsetzen – Strategie & Technologien Made in Germany“ am 30.06. und 01.07.2010 in Leipzig.
- Report on the status of project "Evaluation of pollutants in soils on the basis of bioavailability" Vortrag zum Workshop „Bioavailability" am 11. und 12.02.2010 beim Fraunhofer Institut IME in Schmallenberg.
- Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit – eine Projektvorstellung. Vortrag und Poster zum Workshop „Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf der Basis der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit des REFINA-Verbundprojektes BioRefine“ am 07. und 08.10.2009 in Berlin.

Kurzzusammenfassung

In der Risikobewertung bodengebundener Schadstoffe ist die Resorptionsverfügbarkeit ein Maß für die von der Festphase in die Lösungsphase übergegangene Schadstofffraktion, die für die orale, inhalative und dermale Aufnahme (Resorption) durch den Menschen auch tatsächlich zur Verfügung steht. Die Resorptionsverfügbarkeit gibt jedoch nicht die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen an, also die für die Wirkung auf den Organismus verantwortlichen Schadstoffanteile, ist aber ein ausgezeichnete Indikator für die potenziell bioverfügbaren Schadstoffanteile, weil höchstens die zur Resorption verfügbaren Anteile auch tatsächlich zur Wirkung im Organismus kommen können.

Die ermittelten Forschungsergebnisse zeigen neue Erkenntnisse zu vorhandenen Extraktionsverfahren zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener anorganischer und organischer Schadstoffe nach oraler, inhalativer und dermalen Aufnahme. Die Eignung und Validität der Verfahren werden für ausgewählte Schadstoffe dargestellt. Für den inhalativen und dermalen Aufnahmepfad konnten verwertbare Erkenntniszuwächse verzeichnet werden. Anhand der Ergebnisse ist zu schlussfolgern, dass mit der Gefährdungsabschätzung auf Basis der Gesamtgehalte das tatsächlich ausgehende Risiko von Bodenkontaminanten zumeist überschätzt wird.

Das in der Praxis bereits angewandte Verfahren zur Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004-07 hat sich insbesondere gegenüber den prioritären Metallen As, Pb und Cd als robust und valide erwiesen. Das Verfahren wird für die Detailuntersuchung nach BBodSchV empfohlen. Zur Bewertung der Validität gegenüber organischen Verbindungen bedarf es weitere Vergleichsuntersuchungen.

Mit einem vielversprechenden jedoch nicht standardisierten Verfahren zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit wurden bereits für ausgewählte Metalle (Pb, Cr und Ni) plausible Ergebnisse erzielt. Zur Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit existiert ebenfalls ein nicht standardisiertes aber einfaches und physiologienahes Extraktionsverfahren, mit dem plausible Ergebnisse für ausgewählte organische Schadstoffe (DDT, γ -HCH und PCB) erzielt wurden. Für beide Verfahren fehlen wichtige Vergleichsuntersuchungen zu weiteren Schadstoffen.

Schlüsselwörter: Resorptionsverfügbarkeit, Bioverfügbarkeit, Bodenschutzregelungen, Bodenqualität, Schadstoffbelastung, Risikoabschätzung, Wirkungspfad Boden - Mensch, orale/inhalative/dermale Exposition
--

Abstract

In risk assessments of soil bounded pollutants, the bioaccessibility is defined as the amount of solid-solubilized phase transition fraction of pollutants, which is actual available for oral, pulmonary and dermal uptake (absorption) by human. The bioaccessibility does not express the bioavailability of pollutants, thus, the effect on organism by uptake of pollutants. However, the bioaccessibility is an excellent benchmark for the potential bioavailable amount of pollutants in soils, because more than the bioaccessible fraction cause no effects on organism function.

The results enhanced the knowledge about in-vitro extraction tests to determine the bioaccessibility of soil bounded pollutants for oral, pulmonary and dermal uptake. The applicability and validity of the approaches will be discussed for selected inorganic and organic pollutants. New applicable knowledge for the pulmonary and dermal exposition pathway in soil protection is summarized. The conclusion is that a risk assessment on basis of total content of pollutants in soil samples overestimate mostly the actual human health risk.

The approved and practice-oriented in-vitro method DIN 19738:2004-07 for estimating the oral bioaccessibility exhibits a good ruggedness and validity particular for the priority metals As, Pb, and Cd in soils. The use of the DIN-method is recommended for application in the triggering further investigations according the Federal Soil Protection Ordinance in Germany. More research studies are needed for an essential assessment of validity regarding the priority organic compounds.

First reasonable results in estimating of pulmonary bioaccessibility was achieved by a promising, however, non-standardized in-vitro method for selected metals (Pb, Cr, and Ni). For estimating the dermal bioaccessibility a non-standardized but applicable and physiologically based extraction test is available as well, where moderate results for organic compounds (DDT, γ -HCH und PCB) determined. Finally, there is a lack of important ruggedness tests and validity assessments for more pollutants in either case.

Key Words: bioaccessibility, bioavailability, soil protection regulations, soil quality, pollutant load, risk assessment, pathway soil - human, oral/pulmonary/dermal exposition

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	i
Curriculum Vitae	ii
Kurzzusammenfassung.....	iv
Abstract.....	v
Inhaltsverzeichnis.....	vi
Abbildungsverzeichnis.....	viii
Tabellenverzeichnis	x
Abkürzungsverzeichnis	xii
Glossar	xv
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Theorie.....	5
2.1 Bioverfügbarkeit/ Resorptionsverfügbarkeit – Eine Einführung.....	5
2.2 Aufnahme über den Gastrointestinaltrakt.....	10
2.3 Aufnahme über den Respirationstrakt.....	13
2.4 Aufnahme über die menschliche Haut.....	17
3 Material und Methoden.....	20
3.1 Literaturrecherche	20
3.2 Methoden zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit.....	23
3.3 Methoden zur Bestimmung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit	31
3.4 Methoden zur Bestimmung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit.....	35
3.5 Probenmaterialien.....	38
3.6 Bewertungsmaßstäbe der BBodSchV	39
3.7 Statistische Methoden.....	49

4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Orale Resorptionsverfügbarkeit	53
4.1.1	Metalle	53
4.1.2	Organische Kontaminanten.....	73
4.2	Inhalative Resorptionsverfügbarkeit.....	81
4.2.1	Aufnahme von Stäuben	81
4.2.2	Aufnahme von Bodenluft.....	92
4.3	Dermale Resorptionsverfügbarkeit.....	93
4.4	Abklärung der Robustheit geeigneter Verfahren	100
4.4.1	Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit.....	101
4.4.1.1	Versuchsdesign.....	101
4.4.1.2	Statistische Auswertung erhobener Daten.....	112
4.4.1.3	Metalle	143
4.4.1.4	Organische Kontaminanten	156
4.4.1.5	Zusammenfassung.....	162
4.4.2	Bestimmung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit.....	165
4.4.3	Bestimmung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit	167
5	Schlussfolgerungen und Ausblick	168
5.1	Schlussfolgerungen zur Resorptionsverfügbarkeit.....	168
5.2	Verbesserungsvorschläge für das Versuchsdesign der DIN 19738:2004-07	176
5.3	Die Resorptionsverfügbarkeit im Vollzug der BBodSchV	179
5.4	Ausblick	181
6	Zusammenfassung	183
7	Literatur	185

Danksagung

Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht zur Erklärung und Abgrenzung der Begriffe „Mobilisierbarkeit, Resorptionsverfügbarkeit, Resorption und Bioverfügbarkeit“ im Hinblick auf oral aufgenommene partikelgebundene Schadstoffe	6
Abbildung 2: Der Resorption vorgelagerte Prozess am Beispiel cadmiumverunreinigter Bodenpartikel.....	8
Abbildung 3: Der schematische Aufbau des menschlichen Gastrointestinaltrakts	11
Abbildung 4: Prozesse nach der Inhalation: Exhalation, Clearance, Deposition und Resorption.....	14
Abbildung 5: Aufbauschema der Haut mit Horn- und Keimschicht (Epidermis), Lederhaut (Korium) und Unterhautgewebe (Subcutis).....	18
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs nach Rotard, 2011	27
Abbildung 7: Prozentsatz retinierter Partikel in den verschiedenen Regionen des Respirationstraktes.	83
Abbildung 8: Trennkurve für den einatembaren, thorakalen und aveolengängigen luftgetragenen Staubes im Atembereich	86
Abbildung 9: Arsen – Gesamtgehalt / RV-Gehalt	114
Abbildung 10: Benzo(a)pyren – Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	115
Abbildung 11: Blei – Gesamtgehalt / RV-Gehalt	117
Abbildung 12: Cadmium – Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	119
Abbildung 13: Chrom – Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	120
Abbildung 14: Kupfer – Gesamtgehalt / RV-Gehalt	122
Abbildung 15: Nickel – Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	123
Abbildung 16: Quecksilber – Gesamtgehalt / RV-Gehalt	125
Abbildung 17: Zink – Gesamtgehalt / RV-Gehalt	126
Abbildung 18: Arsen – Bodenart / RV (%).....	131
Abbildung 19: Benzo(a)pyren – Bodenart / RV(%)	131
Abbildung 20: Blei – Bodenart / RV (%).....	131
Abbildung 21: Cadmium – Bodenart / RV (%)	131
Abbildung 22: Chrom – Bodenart / RV (%).....	132
Abbildung 23: Nickel – Bodenart / RV (%).....	132
Abbildung 24: Quecksilber – Bodenart / RV (%).....	132
Abbildung 25: Arsen – pH-Wert / Gesamtgehalt / RV-Gehalt	135

Abbildung 26: Benzo(a)pyren – pH-Wert / Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	135
Abbildung 27: Blei – pH-Wert / Gesamtgehalt / RV-Gehalt	136
Abbildung 28: Cadmium – pH-Wert / Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	136
Abbildung 29: Arsen – TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	138
Abbildung 30: Benzo(a)pyren – TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	139
Abbildung 31: Blei – TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	139
Abbildung 32: Cadmium – TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt.....	140
Abbildung 33: Chemische Bindungsform von Cr und der Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit.....	155

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	In-vitro-Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit (nach Grøn, 2005; verändert und erweitert)	23
Tabelle 2:	Vergleich der Extraktionsverfahren (in Anlehnung an: Intawongse & Dean, 2006; Oomen et al., 2002)	29
Tabelle 3:	In Abhängigkeit von der Nutzung zu betrachtende Expositionspfade (Quelle: BMU, 1999).....	40
Tabelle 4:	Ringversuch-Ergebnisse der BARC – Resorptionsverfügbarkeit (Mittelwerte in %) für ausgewählte Metalle (Referenzmaterial NIST 2710; 17 in-vitro-Verfahren).....	68
Tabelle 5:	Recherchierte orale Resorptionsverfügbarkeiten für ausgewählte Metalle	69
Tabelle 6:	Recherchierte orale Resorptionsverfügbarkeiten für ausgewählte organische Kontaminanten	78
Tabelle 7:	Korngrößenfraktionen einatembarer Partikel.....	82
Tabelle 8:	Geschätzte Partikelanteile und Depositionsraten aufgewirbelter Stäube (nach Eikmann & Eikmann, 1995; In: BAGS, 2000)	85
Tabelle 9:	Numerische Werte der Trennkurve nach DIN EN 481:1993-09 zur Erfassung der arbeitsmedizinisch relevanten Aerosolanteile, bezogen auf das luftgetragene Aerosol (nach: Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1998; verändert)	87
Tabelle 10:	Recherchierte inhalative Resorptionsverfügbarkeiten ausgewählter Schadstoffe.....	89
Tabelle 11:	Dermale Absorption von organischen Substanzen im Boden (nach McKone, 1990)	93
Tabelle 12:	Recherchierte dermale Resorptionsverfügbarkeiten ausgewählter Schadstoffe.....	97
Tabelle 13:	Abklärung der Robustheit anhand der Vergleichsuntersuchungen zum Versuchsdesign	110
Tabelle 14:	Regressionsbeziehungen zwischen dekadisch logarithmierten Gesamt- und resorptionsverfügbaren Gehalt ausgewählter Schadstoffe	128
Tabelle 15:	Regressionsmodelle ausgewählter Schadstoffe (für Realwerte in mg/kg)	128
Tabelle 16:	Einfluss ausgewählter Bodeneigenschaften auf die Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738.....	142

Tabelle 17: Gruppenspezifische relative Bioverfügbarkeiten (RBA) von Pb	153
Tabelle 18: Gruppenspezifische relative Bioverfügbarkeiten (RBA) von Pb und As	153
Tabelle 19: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit aus Hausstaub sowie aus Böden mit der Bioverfügbarkeit von Bioziden und PCB.....	159
Tabelle 20: Abklärung der Robustheit geeigneter Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit.....	162
Tabelle 21: Geeignete in-vitro-Verfahren zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit.....	176

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
ADI	Acceptable Daily Intake (täglich akzeptierbare Aufnahme)
BaP	Benzo[a]pyren
BARC	Bioaccessibility Research Canada
BARGE	Bioaccessibility Research Group of Europe
BGS	British Geological Survey
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
C _{org}	organischer Kohlenstoff (siehe auch OC)
DBahA	Dibenz[a,h]anthracen
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DDTr	Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) + Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) + Dichlordiphenyldichlorethen (DDE)
DECHEMA	Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
DEHP	Diethylhexylphthalat
DHI	Danish Hydraulic Institute
DIR	tägliche Aufnahmerate
DNT	Dinitrotoluol
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DOM	Dissolved Organic Matter (gelöstes organisches Material)
EPA	vgl. USEPA
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchungen
FkB	Frisch kontaminierter (gespikter) Boden
FNU	Formazine Nephelometric Units
GIT	Gastrointestinaltrakt
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HCN	Cyanide
HOC	Hydrophobic organic compounds (hydrophobe organische Verbindungen)
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques (France)
ISO	International Organization of Standardization
I-TEq	International Toxic Equivalents (Internationale Toxizitätsäquivalente)

Abkürzung	Erläuterung
k_H	Henrykonstante
k_{H_2O}	Water exchange rate (Wasser-Austausch-Rate)
K_{OW}	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
KAK	Kationenaustauschkapazität
L/S	liquid to soil ratio (Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis); analog zu W/F
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAGA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level (niedrigste Gefahrstoffdosis, bei der noch adverse Effekte beobachtet werden)
Max	Maximum
Min	Minimum
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MW	Mittelwert
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level (höchste Gefahrstoffdosis, bei der keine adversen Effekte mehr beobachtet werden)
n	Anzahl n
n.a.	nicht abgeleitet
n.b.	nicht bestimmt
OC	Organic Carbon (organischer Kohlenstoff)
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OM	Organic Matter (organisches Material/organische Bodensubstanz)
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine / polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PM	Particulate Matter (Feinstaub bzw. Schwebstaub)
PTWI	Provisionally Tolerable Weekly Intake (vorläufig wöchentlich tolerierbare Aufnahme)
R	Pearson'sche Korrelationskoeffizient (auch r)
R^2	Bestimmtheitsmaß (auch r^2)
r_s	Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals

Abkürzung	Erläuterung
RBV	Relative Bioverfügbarkeit
RkB	Real kontaminierter Boden
RV	Resorptionsverfügbarkeit
SD	Standard Deviation (Standardabweichung)
STV	Sprengstofftypische Verbindungen
TBT	Tributylzinnverbindungen
TCDD	Tetrachlordibenzodioxin
TDI	Tolerable daily intake
TEWL	Transepidermaler Wasserverlust
TIC	Total Inorganic Carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TM	Trockenmasse
TNB	Trinitrobenzol
TNT	Trinitrotoluol
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TRD	Tolerierbare Resorbierte Dosis
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
W/F	Wasser/Feststoff-Verhältnis
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)
<i>in-vitro-Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit</i>	
IVG	in-vitro-Gastrointestinal-Verfahren
IVG-AB	in-vitro-Gastrointestinal-Verfahren mit Absorption
PBET	Physiological Based Extraction Test (physiologienahes Extraktionsverfahren)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment
SBET	Simple Bioaccessible Extraction Test
SBRC	Solubility/Bioavailability Research Consortium
SHIME	Simulator of Human Intestinal Microbial Ecosystem of Infants (Simulation der menschlichen mikrobiellen Darmflora von Kindern)
TIM	TNO Gastrointestinal Model (TNO Nutrition: unabhängiges Forschungsinstitut aus den Niederlanden)
UBM	Unified Bioaccessibility Method (BARGE)
Zeitangaben	Sekunde (s), Minute (min), Stunde (h), Tag (d), Jahr (a)
Chemische Elemente und Ionen nach Nomenklatur (IUPAC-System)	

Glossar

Absorption	Prozess der Aufnahme eines Stoffes in die zu absorbierende Phase.
Adsorption	Prozess der Anreicherung eines Stoffes an der Oberfläche eines Festkörpers bzw. an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen.
Adverse (schädliche) Effekte	Adverse Effekte sind die Veränderungen in Morphologie, Physiologie, Wachstum, Entwicklung oder Lebenserwartung eines Organismus, die zu einer Beeinträchtigung der Funktionsfähigkeit oder zu einer Beeinträchtigung der Kompensationsfähigkeit gegenüber zusätzlichen Belastungen führen oder die Empfindlichkeit gegenüber schädlichen Wirkungen anderer Umwelteinflüsse erhöhen. (WHO-Definition, 1994)
Bioverfügbarkeit (<i>bioavailability</i>)	Grad, bis zu dem Chemikalien im Boden durch menschliche oder ökologische Rezeptoren absorbiert oder metabolisiert werden oder für den Austausch zwischen biologischen Systemen zur Verfügung stehen. [ISO 17402:2011-09]
Bioverfügbare Fraktion	Anteil einer im oral aufgenommenen Boden vorliegenden Substanz, die den Körperkreislauf (Blutkreislauf) erreicht. [DIN ISO/TS 17924:2008-12]
absolute Bioverfügbarkeit	Aufgenommene Fraktion, die in den Kreislauf (Blutkreislauf) des Organismus absorbiert wird.
relative Bioverfügbarkeit	Bioverfügbarkeit einer Substanz im Feststoff relativ zu der Bioverfügbarkeit der Substanz in gelöster Form in Wasser bzw. einer bestimmten Lösung.
Digestion	Verdauung
Gastrointestinaltrakt	Der Verdauungstrakt, in dem Organe für die Aufnahme, Zerkleinerung und Weitertransport der Nahrung zuständig sind, um diese zu verdauen und die darin enthaltenen Nährstoffe für den Körper verfügbar zu machen.
gespikter Boden	Künstlich kontaminierter Boden
in-vitro-Verfahren	Verfahren, die in einer künstlichen Umgebung außerhalb eines lebenden Organismus durchgeführt werden (z.B. im Reagenzglas)
in-vivo-Verfahren	Verfahren, in denen Prozesse am lebendigen Organismus untersucht werden

Kationenaustauschkapazität	Die effektive Kationenaustauschkapazität beschreibt die Gesamtmenge der Kationen, die in Abhängigkeit des Boden-pH-Wertes an Bodenkolloide gebunden werden können (KAK_{eff}).
Kanzerogenität/ Kanzerogene Wirkung	Krebsauslösende oder -fördernde Wirkung chemischer Stoffe beim Menschen bzw. Organismen
Maßnahmenwerte [nach § 8, Abs. 1 BBodSchV, 1999]	Werte für Einwirkungen oder Belastungen, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der jeweiligen Bodennutzung in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen erforderlich sind.
Metalle	Im Rahmen der Dissertation fallen darunter sämtliche Schwermetalle und Halbmetalle
Messunsicherheit (<i>uncertainty (of measurement)</i>)	Dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung derjenigen Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können. Die Messunsicherheit oder das Vertrauensintervall gibt an, in welcher Größenordnung das Analysenresultat schwankt. [LAWA, 2008]
Mucin/ Mucine	Glycoproteine, die im Magen gebildet werden und als Magenschleimhautbarriere dienen und Salzsäure neutralisieren
Pankreatin	Enzyme aus der Bauchspeicheldrüse
Penetration	Vorgang in der Pharmazie, bei dem eine Substanz in die Haut eindringt.
Penetrationsverfügbarkeit	Menge eines gebundenen Stoffes, die auf der Haut freigesetzt wird und somit zur Penetration zur Verfügung steht.
Pepsin	Eiweißspaltende Verdauungsenzyme im Magen trakt des Menschen
Perkutane Absorption	Aufnahme eines Stoffes durch die Hautschicht (dermale Aufnahme).
Permeation	Vorgang, bei dem eine Substanz einen festen Körper durchdringt.
pH-Wert	Der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration

Plausibilität	Plausibilität ist sowohl das Maß der Annäherung des an einer Probe gewonnenen Messwertes an den Erwartungswert als auch generell das Maß der Übereinstimmung von Beobachtungen mit Erwartungen [LAWA, 2008]
Präzision (<i>precision</i>)	Die Präzision gibt an, wie stark die Analysenwerte aufgrund zufälliger Fehler streuen. Statistisch wird die Präzision durch die Standardabweichung bzw. den Vertrauensbereich beschrieben. [LAWA, 2008]; es wird unterschieden zwischen Wiederhol- und Vergleichspräzision:
Wiederholpräzision (<i>repeatability</i>)	Präzision unter Wiederholbedingungen (Wiederholstandardabweichung); Maß für die Wiederholbarkeit (d.h. dasselbe Verfahren am identischen Untersuchungsobjekt im selben Labor durch denselben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen) [LAWA, 2008 bzw. ISO 5725-1:1997-11] ¹
Vergleichspräzision (<i>reproducibility</i>)	Präzision unter Vergleichsbedingungen (Vergleichsstandardabweichung); Maß für die Vergleichbarkeit bzw. Übertragbarkeit (d.h. dasselbe Verfahren am identischen Untersuchungsobjekt in verschiedenen Labors durch verschiedene Bearbeiter mit verschiedenen Geräteausrüstungen, z.B. im Rahmen eines Ringversuchs) [LAWA, 2008 bzw. ISO 5725-1:1997-11] ²
Prüfwert [nach § 8, Abs. 1 BBodSchV, 1999]	Werte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt.
Resorption	Aufnahme flüssiger oder gelöster Stoffe in die Blut- bzw. Lymphbahnen.
Resorptionsverfügbarkeit (<i>bioaccessibility</i>)	Prozentualer Übergang eines chemischen Elements oder einer chemischen Verbindung von der festen Probe in die wässrige Phase des nach dieser Norm festgelegten in-vitro-Prüfsystems. Bezugsgröße ist der nach Aufschluss oder Extraktion analysierte konventionelle Gesamtgehalt der festen Probe. [DIN 19738:2004-07]
absolute (orale) Resorptionsverfügbarkeit	Verhältnis (in %) aus der Schadstoffresorption in das Blut nach oraler Aufnahme partikelgebundener Stoffe gegenüber intravenöser Verabreichung als Reinsubstanz (Barkowski et al., 2000)

¹ <http://itl.nist.gov/div898/software/dataplot/refman2/auxillar/repeatsd.htm> (letzter Zugriff: 5.5.2012)

² <http://itl.nist.gov/div898/software/dataplot/refman2/auxillar/reprodsd.htm> (letzter Zugriff: 5.5.2012)

relative (orale) Resorptionsverfügbarkeit	Verhältnis (in %) aus der Schadstoffresorption in partikelgebundener Form gegenüber in Form als Reinsubstanz (Barkowski et al., 2000)
Resorptionsverfügbare Fraktion	Anteil einer Substanz im Boden oder Bodenmaterial, der in den Verdauungssäften (des Menschen) freigesetzt wird und somit für die Absorption zur Verfügung steht. [DIN ISO/TS 17924:2008-12]
Respiration	Atmung
Respirationstrakt	Der Atemtrakt eines Organismus mit den für die Atmung zuständigen Organe.
Retention	Das Zurückhalten bzw. die Rückhaltung bestimmter Stoffe oder Flüssigkeiten; hier im Respirationstrakt
Ringversuch (<i>round robin test</i>)	Vergleichsuntersuchungen zwischen Laboratorien (vgl. Anforderung für Prüf- und Kalibrierlaboratorien nach ISO 17025:2005-08)
Robustheit (<i>ruggedness</i>)	Störanfälligkeit bzw. relative Unempfindlichkeit eines Analyseverfahrens gegenüber Veränderungen der analytischen Rahmenbedingungen (z.B. Umgebungstemperatur) [LAWA, 2008]
Tenax® TA	Hydrophober polymerer Adsorberharz (Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid)
TRD-Werte	Tolerierbare täglich resorbierte Körperdosen eines Giftstoffes, bei denen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit bei Einzelstoffbetrachtung nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis keine nachteiligen Effekte auf die menschliche Gesundheit erwartet werden bzw. bei denen nur von einer geringen Wahrscheinlichkeit für Erkrankungen ausgegangen wird [BMU, 1999]
Verfügbarkeit	Anteil des Kontaminanten, der, durch einen Desorptionsprozess physikalisch-chemisch bedingt, für die Organismen potenziell verfügbar ist. [ISO 17402:2011-09]
aktuelle Verfügbarkeit	Schadstoffkonzentration im Porenwasser
potenzielle Verfügbarkeit	Menge eines Giftstoffes, die prinzipiell und somit innerhalb eines bewertungsrelevanten Zeitraumes freigesetzt werden kann

1 Einleitung und Zielsetzung

Mit Verabschiedung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) wurden 1999 erstmals bundeseinheitlich Untersuchungsmethoden und Prüfwerte festgelegt, die bei der Gefährdungseinschätzung von Verdachtsflächen, altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten anzuwenden sind. Die festgelegten Untersuchungsmethoden stützen sich dabei überwiegend auf die chemisch-analytische Verfahrensweise der Gesamtgehaltsbestimmung und nur ansatzweise auf die Abschätzung der mobilen bzw. verfügbaren Anteile. Allerdings spiegeln Gesamtgehalte bezüglich des jeweiligen Schutzziels und Transferpfades nicht das wahre Risiko von Schadstoffen wider, da mit der Bestimmung der Gesamtgehalte die von Böden ausgehenden Risiken oft überbewertet werden (Alexander, 2000). Im Fall von Metallen wird bei der Gesamtgehaltsbestimmung als Extraktionsmittel zumeist Königswasser eingesetzt, aufgrund dessen es zur weitestgehenden Auflösung der Bodenmatrix kommt. Somit wird nicht nur die an der Bodenmatrix adsorbierte Fraktion, sondern auch die im Ausgangsgestein festgelegte Fraktion bestimmt. Ebenso bei organischen Schadstoffen, die über einen langen Zeitraum – insbesondere in Altlasten – in der Bodenmatrix irreversibel festgelegt werden können (Derz et al., 2012; Nestler et al., 2008; Terytze et al., 2011). Unter Einbeziehung geeigneter Extraktionsverfahren zur Bestimmung der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit sowie Resorptionsverfügbarkeit kann nach Prüfwertüberschreitung eine Detailuntersuchung ergeben, dass bestimmte Nutzungen auf einer Altlastenfläche möglich sind, da die damit ermittelten verfügbaren Schadstoffgehalte entsprechende Prüfwerte ggf. nicht überschreiten.

Zu diesem Sachverhalt veranlasste das Umweltbundesamt (UBA) eine mit Mitteln des Umweltforschungsplans des Bundesumweltministeriums geförderten Literaturstudie: „Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzepts zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit (Forschungskennziffer: 3708 72 200)“. Die vorliegende Dissertation nahm ihren Ursprung in diesem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben, indem u.a. vorhandene Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit evaluiert wurden. Im Dissertationsvorhaben wurde die Literaturrecherche fortgeführt, die bereits vorhandenen Ergebnisse und Erkenntnisse aufgearbeitet sowie

weiterentwickelt. Darüber hinaus wurden von verschiedenen Organisationen umfangreiche Daten zu bereits veranlassten Resorptionsverfügbarkeitsuntersuchungen abgefragt und statistisch analysiert. Die Aufgabe bestand in der Konkretisierung des Wirkungspfad des Boden - Mensch im Unterschied zum o.g. Forschungsvorhaben, in dem alle Pfade berücksichtigt wurden.

Die Zielstellung des Dissertationsvorhabens ist, geeignete Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von ausgewählten Schadstoffen in Böden und Bodenmaterialien hinsichtlich des Expositionspfad des Boden - Mensch nach oraler, inhalativer und dermalen Aufnahme zu evaluieren. Die Veröffentlichung des Arbeitsentwurfes der Mantelverordnung Grundwasser/ Ersatzbaustoffverordnung/ Bodenschutz im Januar 2011 (BMU, 2011) unterstreicht die Notwendigkeit der Untersuchungen. Darin wird hinsichtlich einer Detailuntersuchung nach BBodSchV für die Zukunft gefordert, insbesondere die resorptionsverfügbaren Schadstoffgehalte zu ermitteln. Es wird jedoch keine Methode vorgeschlagen.

Ein auf der menschlichen Physiologie basierendes praxis- und labortaugliches in-vitro-Verfahren existiert bereits. Die Methode zur Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit ist standardisiert und wird durch die DIN 19738:2004-07 erläutert. Zusätzlich enthält die DIN ISO/TS 17924:2008-12 weitere geeignete Extraktionsverfahren zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Metalle, nach der die DIN 19738 bereits für As, Cd, Ni und Pb validiert ist. Im Rahmen der o.g. Literaturstudie wurde hingegen nachgewiesen, dass wichtige Ringversuche für die DIN 19738:2004-07 im Rahmen von Bodenuntersuchungen noch ausstehen (Macholz et al., 2011).

In der rein theoretischen Arbeit werden nach einer Einführung in die Theorie der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe im menschlichen Organismus nach oraler, inhalativer und dermalen Exposition, das jeweilige Versuchsdesign der recherchierten Methoden erläutert sowie die ermittelten Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Autoren präsentiert. Anschließend erfolgt eine statistische Auswertung mit bei weitem mehr als tausend Wertepaaren ausschließlich zu Resorptionsverfügbarkeitsuntersuchungen, die in den letzten 10 Jahren gemäß der DIN 19738 nur unter Zusatz von Vollmilchpulver ermittelt wurden. Die statistische Auswertung beinhaltet u.a. Regressionsanalysen zwischen den verschiedenen Variablen

(z.B. resorptionsverfügbarer Gehalt gegenüber Gesamtgehalt). Die Daten zu ermittelten inhalativen und dermalen Resorptionsverfügbarkeiten werden keiner statistischen Analyse unterzogen, weil die Datenmengen jeweils zu gering für repräsentative Aussagen sind. Zudem ist der orale Aufnahmepfad die entscheidende Kenngröße zur Expositionsabschätzung und in der Risikobewertung von Bodenverunreinigungen. Aus diesen Gründen besitzt die orale Exposition eine klare Priorität gegenüber der inhalativen und dermalen Exposition in den hier vorgelegten Untersuchungen.

Mit den Ergebnissen und Schlussfolgerungen der Autoren sowie mit Hilfe der Vergleichsuntersuchungen und statistischen Datenanalyse erfolgt die Abklärung der Robustheit des Verfahrens zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit für ausgewählte Schadstoffe nach DIN 19738:2004-07. Hieraus werden Empfehlungen für notwendige Robustheitstests und Ringversuche bezüglich des Extraktionsverfahrens DIN 19738:2004-07 gegenüber den prioritären Schadstoffen im Wirkungspfad Boden - Mensch abgeleitet. Zudem wird mit den Untersuchungsergebnissen der bisherige Ansatz der Bio- bzw. Resorptionsverfügbarkeit bei der Ableitung der humantoxikologischen Bewertungsmaßstäbe für die Prüfwertableitung im Wirkungspfad Boden - Mensch konkretisiert, um somit sämtlichen Akteuren und Betroffenen im nachsorgenden Bodenschutz den Mehrwert von Resorptionsverfügbarkeitsuntersuchungen in der Risikoabschätzung bodengebundener Schadstoffe darzustellen.

Zusammenfassend haben sich in der Vorbereitung des Dissertationsvorhabens die folgenden Fragestellungen entwickelt, die interdisziplinär geprägt sind:

- ❖ Welche geeigneten, praxistauglichen und robusten Verfahren existieren, die Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe für den Wirkungspfad Boden - Mensch über alle Expositionspfade (oral, inhalativ und dermal) zu berücksichtigen?
- ❖ Wie relevant ist der Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit für den inhalativen und dermalen Aufnahmepfad?
- ❖ Welche Untersuchungsergebnisse wurden bisher erzielt und für welche prioritären Schadstoffe im nachsorgenden Bodenschutz?
- ❖ Inwieweit können mit Hilfe der entwickelten in-vitro-Verfahren Tierversuche reduziert werden, also wie valide sind die Verfahren und für welche prioritären Schadstoffe sind diese geeignet?

- ❖ Inwieweit ist eine Modellierung der resorptionsverfügbaren Gehalte bzw. Anteile möglich?
- ❖ Wird die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit von den physikochemischen Bodeneigenschaften beeinflusst und kann eine Systematik für ausgewählte Schadstoffe nachgewiesen werden?
- ❖ Welche Verbesserungsvorschläge können für das Verfahren nach DIN 19738:2004-07 gemacht werden?
- ❖ Wie ist der Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit von Bodenkontaminanten mit den Bewertungsmaßstäben der BBodSchV zu vereinbaren? Besteht die Möglichkeit, die Methoden und Maßstäbe zur Ableitung von Prüfwerten der BBodSchV mit den erzielten Ergebnissen zu harmonisieren?
- ❖ Welche Empfehlungen können den Anwendern des nachsorgenden Bodenschutzes, der Altlastenbearbeitung und des Flächenrecyclings im Umgang mit der Resorptionsverfügbarkeit gegeben werden?

2 Theorie

2.1 Bioverfügbarkeit/ Resorptionsverfügbarkeit – Eine Einführung

Die gültige BBodSchV (1999) enthält bereits die Begriffe der mobilen oder mobilisierbaren Schadstoffgehalte, der Verfügbarkeit und der Bioverfügbarkeit. Für den Transferpfad Boden - Nutzpflanze wird in Hinblick einer Beeinträchtigung der Pflanzenqualität und des Pflanzenwachstums bei der Ermittlung einer Prüfwertüberschreitung der pflanzenverfügbare Schadstoffanteil einiger Metalle anhand der Ammoniumnitrat-(NH₄NO₃)-Verfahrens bestimmt. Hingegen basiert die Gefahrenbeurteilung sämtlicher prioritärer Schadstoffe nach BBodSchV (1999) für den Wirkungspfad Boden - Mensch derzeit auf der Gesamtgehaltsbestimmung im Feststoff und nicht auf deren verfügbaren/ resorptionsverfügbaren Anteilen. Mit dem Arbeitsentwurf der Mantelverordnung Grundwasser/ Ersatzbaustoffverordnung/ Bodenschutz wurden im Januar 2011 novellierte Fassungen der BBodSchV sowie des Anhang 1 der BBodSchV zur Stellungnahme veröffentlicht (BMU, 2011). Im novellierten Anhang 1 der BBodSchV werden die Anforderungen an die Detailuntersuchung unter Punkt 1.2 wie folgt formuliert: „Bei der Detailuntersuchung sollen neben den unter § 3 Absatz 5 und 6 dieser Verordnung genannten Sachverhalten auch die für die verschiedenen Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die bedeutsamen resorptionsverfügbaren, mobilen oder mobilisierbaren Anteile der Schadstoffgehalte, ermittelt werden“ (BMU, 2011). Eine geeignete Methode wird hingegen nicht genannt. Demnach ist die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Bodenkontaminanten mit einem praxistauglichen Verfahren zukünftig von großem Interesse.

Die Bioverfügbarkeit ist definiert als Grad, bis zu dem Chemikalien im Boden durch menschliche oder ökologische Rezeptoren absorbiert oder metabolisiert werden oder für den Austausch zwischen biologischen Systemen zur Verfügung stehen (DIN EN ISO 17402:2011-09). Die Resorptionsverfügbarkeit hingegen wird als prozentualer Übergang eines chemischen Elements oder einer chemischen Verbindung von der festen Probe in die wässrige Phase beschrieben (DIN 19738:2004-07), also die Menge, die potenziell resorbierbar ist.

Die wesentlichen Fachausdrücke und die Abgrenzung der Begriffe Mobilisierbarkeit, Resorptionsverfügbarkeit, Resorption und Bioverfügbarkeit gibt die Abbildung 1 wieder. Die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen mobilisierbaren, resorptionsverfügbaren und bioverfügbaren Anteil von oral aufgenommenen partikel- bzw. bodengebundenen Schadstoffen werden kumulativ dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der bioverfügbare Gehalt (Reaktion mit dem Organismus) ein Teil des resorptionsverfügbaren sowie des Gesamtgehaltes ausdrückt, wobei die Verteilung z.B. der resorbierten und nicht resorbierten Anteile, nicht konstant ist.

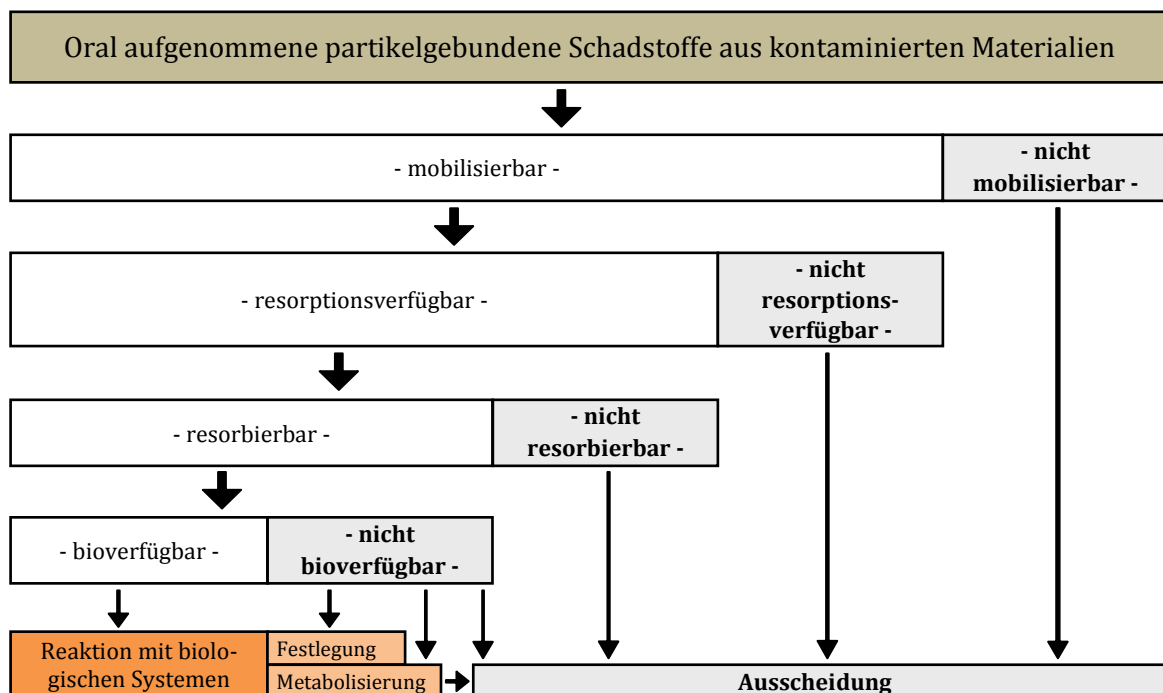


Abbildung 1: Übersicht zur Erklärung und Abgrenzung der Begriffe „Mobilisierbarkeit, Resorptionsverfügbarkeit, Resorption und Bioverfügbarkeit“ im Hinblick auf oral aufgenommene partikelgebundene Schadstoffe (Quelle: Hack et al., 2002; Mit freundlicher Genehmigung des Umweltbundesamtes)

Nach der Aufnahme bzw. Resorption können insbesondere organische Schadstoffe im Organismus festgelegt und/oder metabolisiert werden, wodurch diese nicht unmittelbar bioverfügbar sind. Nach der Festlegung im Organismus können die Stoffe wieder freigesetzt werden und im Anschluss unverändert oder in metabolisierter Form entweder bioverfügbar, also am Wirkungsort aktiv, oder ausgeschieden werden. Ein sehr gutes Beispiel für die Festlegungen von Substanzen im Organismus sind die Dioxine

(PCDD), die sich mit ihren lipophilen Eigenschaften insbesondere im Fettgewebe von Organismen festsetzen. Das Dioxin mit der höchsten Toxizität, das 2,3,7,8 TCDD (auch bekannt als „Sevesodioxin“), hat eine Halbwertszeit im menschlichen Körperfett von ca. sieben Jahren und das sehr persistente 2,3,4,7,8 PCDF wird erst nach 20 Jahren im menschlichen Organismus zur Hälfte durch Exkretion eliminiert (UBA, 2011). Ein gutes Beispiel für die Metabolisierung, also der biochemischen Umwandlung im Organismus (Stoffwechsel), sind die PAK mit deren Leitsubstanz BaP, das nachweislich kanzerogene Wirkung besitzt, nachdem es durch Enzyme des Cytochrom-P-450 im menschlichen Organismus epoxidiert wird (metabolische Aktivierung). Durch Epoxidhydrolasen können die gebildeten Epoxide zu den s.g. trans-Diolen hydrolysiert werden und nach deren Epoxidierung die Diol-Epoxide entstehen, die eine besonders ausgeprägte Genotoxizität (Addukte mit DNA) aufweisen (Fuhrmann, 2006; Reichl, 2002). Im Rahmen eines Human-Biomonitoring erfolgt der Nachweis der PAK-Metabolite üblicherweise anhand von 1-Hydroxypyren (1-OHP) sowie auch anhand der Summe von 1-,2/9-,3-,4-Hydroxyphenanthren (OHPH) im Urin (Jongeneelen, 2001; Schulz et al., 2009; Wilhelm et al., 2008). Die Metabolisierung von Schadstoffen in Organismen ist ein sehr komplexes Themengebiet und kann hier nicht im Detail erläutert werden.

Den Zusammenhang zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und der tatsächlichen Resorption oral aufgenommener Schadstoffe aus Böden zeigt die Abbildung 2.

Re

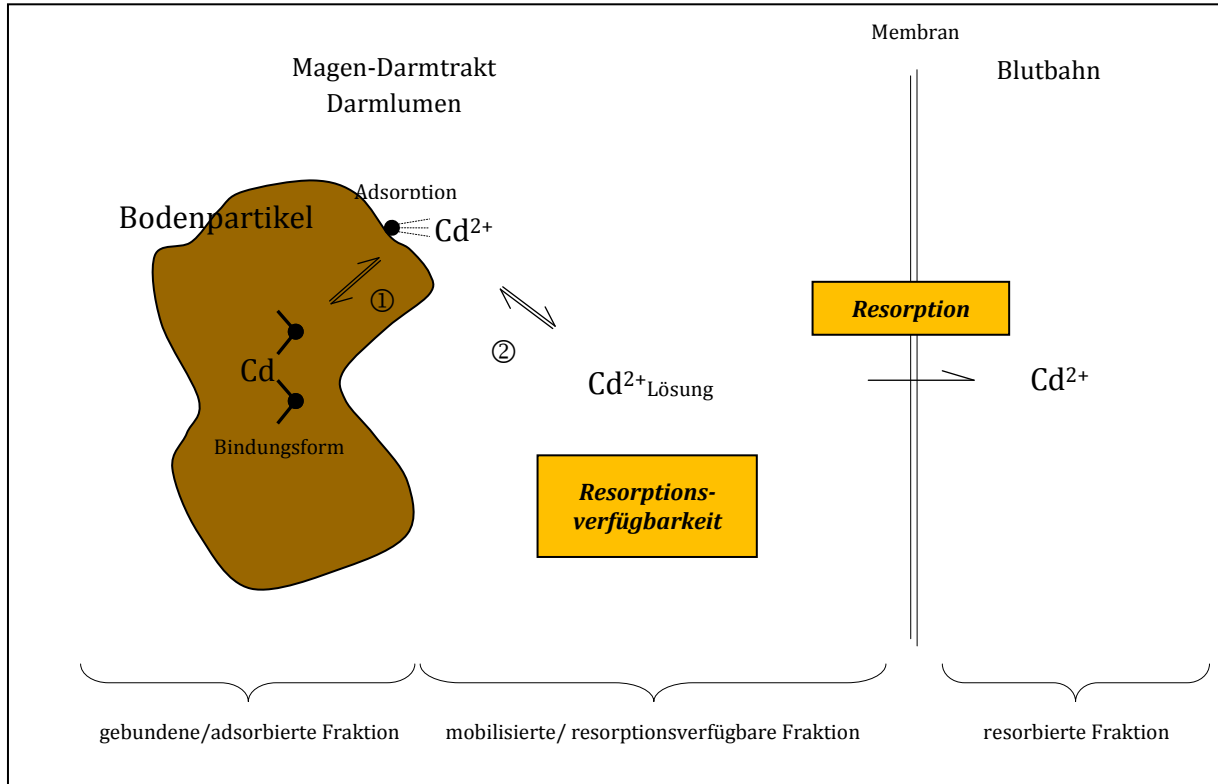


Abbildung 2: Der Resorption vorgelagerte Prozess am Beispiel cadmiumverunreinigter Bodenpartikel (Quelle: Barkowski et al., 2003; verändert; Mit freundlicher Genehmigung der IFUA-Projekt GmbH)

Wie in der Abbildung 2 aus Barkowski et al. (2003) dargestellt, ergibt sich die Resorptionsverfügbarkeit aus der Summe beider Gleichgewichte: ① von der Bindungsform abhängiges Gleichgewicht und ② Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht (abhängig von den Materialeigenschaften). Die Bindungsformen eines anorganischen Stoffes (z.B. Oxide, Sulfide, Carbonate) sind maßgeblich für die Resorptionsverfügbarkeit, denn durch die Milieubedingungen im menschlichen Verdauungstrakt liegen infolge der Löslichkeitsprodukte unterschiedliche Konzentrationen des Stoffes in Lösung vor. Die sich in Lösung befindlichen Stoffanteile sind nicht vollständig resorptionsverfügbar, denn die gelösten bzw. mobilisierten Anteile unterliegen weiterhin Sorptionseffekten im Verdauungstrakt mit den Bodenpartikeln sowie weiteren Inhaltsstoffen. Je nach Stoff bzw. Stoffgruppe können

zusätzliche Mobilisierungs- und Demobilisierungseffekte im Verdauungstrakt durch Enzyme, Gallenflüssigkeit und unverdauliche Nahrungsmittelkomponenten ausgelöst werden. Im Beispiel der Abbildung 2 wird durch die Resorption (hier irreversibler Prozess) den Gleichgewichten Cd^{2+} entzogen (Barkowski et al., 2003). Der Resorptionsprozess ist der Übergang aus der Magen- bzw. Darmlösung durch die Magen- bzw. Darmwand (Membran) in die Blutbahn. Die Verfügbarkeit bzw. Mobilisierbarkeit der Schadstoffe in Böden ist dabei generell geringer als eine in Wasser gelöste Form des Stoffes, bedingt durch die chemisch-physikalischen Wechselwirkung mit der Festphase des Bodenmaterials (Cave et al., 2011).

Ein wesentlicher Unterschied der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe im Gegensatz zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus der Nahrung besteht darin, dass Nahrungsmittel fast vollständig durch Magensäure und den Verdauungsenzymen in ihre wesentlichen Komponenten (Proteine, Fette und andere Bestandteile) gespalten werden können und somit dem Organismus zur Aufnahme durch die Darmmembran (Resorption) zur Verfügung stehen. Hingegen können im menschlichen Verdauungstrakt nur geringe Anteile der Bodenpartikel in Lösung gebracht und somit überwiegend unverdaut wieder ausgeschieden werden. Dabei dient der unverdaute Anteil der Bodenpartikel wiederum als zusätzliche Sorptionsfläche für Schadstoffe im Verdauungstrakt, wodurch die Mobilisierungs- bzw. Demobilisierungseffekte begünstigt und maßgeblich das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht (Punkt ② in der Abbildung 2) beeinflusst werden.

Vorerst ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass der Begriff der Bioverfügbarkeit umfassender ist als der Begriff der Resorption, denn trotz vollständiger Resorptionsverfügbarkeit kann die Bioverfügbarkeit eines Schadstoffs gering sein (Marquardt & Schäfer, 2004). Doch die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit lässt im Verhältnis zum Gesamtgehalt eine konkretere Aussage für den potenziell bioverfügbaren Schadstoffanteil zu, ohne die von der Bodenverunreinigung ausgehenden Gefahren für den Menschen zu unterschätzen. Ein valides Verfahren präzisiert die Risikoabschätzung bodengebundener Schadstoffe um ein Vielfaches und baut auf chemisch-analytischer Ebene eine Brücke zwischen den Gesamtgehalten und der tatsächlichen Bioverfügbarkeit. Denn nur der bioverfügbare Anteil ist auch der als schädlich zu bewertende Schadstoffgehalt.

In den drei nachfolgenden Kapiteln werden die Prozesse der Schadstoffaufnahme über den menschlichen Gastrointestinaltrakt (orale Aufnahme), den menschlichen Respirationstrakt (inhalative Aufnahme) sowie über die menschliche Haut (dermale Aufnahme) beschrieben.

2.2 Aufnahme über den Gastrointestinaltrakt

Für die orale Resorptionsverfügbarkeit sind nur die ablaufenden Prozesse im menschlichen Gastrointestinaltrakt verantwortlich, die im Folgenden näher beschrieben werden.

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

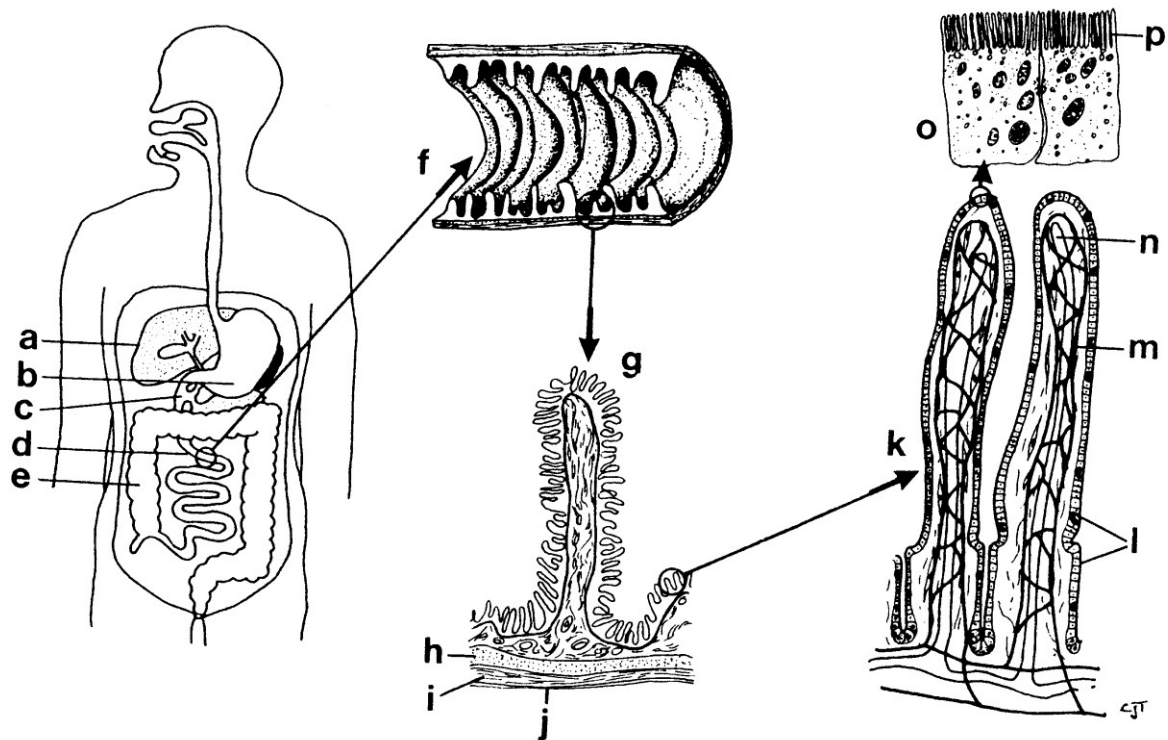


Abbildung 3: Der schematische Aufbau des menschlichen Gastrointestinaltrakts. a: Leber; b: Magen; c: Duodenum; d: Ileum; e: Kolon; f: Querschnitt des Ileum zeigt die ringförmigen Querfalten mit steigender Oberfläche; g: Detail der Falten zeigt die Zotten mit kreisförmigen und längslaufenden Muskeln, resp. h und i, gebunden durch die serosale Membran; j und k: Detail der Zotten zeigt Netzwerk von Kapillargefäße, m, Lymphgefäße, n, und Epithelzellen, l; o: Detail der Epithelzellen zeigt Bürstenrand oder Mikrozotten, p. (Quelle: Timbrell, 1995, Fig. 2.7, S. 27; Mit freundlicher Genehmigung der Taylor & Francis Ltd.)

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

Der Magen ist prinzipiell kein Absorptionsorgan, dennoch verhält sich die Magenschleimhaut wie andere Lipidbarrieren und ist für lipophile Substanzen in beiden Richtungen durchlässig. So können aus dem Magen vorwiegend im Magensaft vorliegende nichtionisierte schwache Säuren und sehr schwache Basen in größerem

Umfang aufgenommen werden (Wellhöner, 1976). Voraussetzung ist eine gute Lipophilie der Substanz.

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

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

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

Für die orale Schadstoffaufnahme (auch perorale oder ingestive Aufnahme genannt) sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen – speziell ihre Hydro- bzw. Lipophilie – sehr wichtig, da bei einer Wasserlöslichkeit von < 3 mg/ml die Absorption im Dünndarm über die wässrige Grenzphase zur Epithelzellmembran nur langsam und eingeschränkt abläuft. Hingegen können Substanzen mit einer Wasserlöslichkeit von > 3 mg/ml im Dünndarm praktisch vollständig aufgenommen werden. Säuren mit einem pK_a-Wert > 3,0 und Basen mit einem pK_a-Wert < 7,8 zeigen bei entsprechender Lipidlöslichkeit der nichtionisierten Form hohe Absorptionsraten. Der Prozess wird als Lipiddiffusion bezeichnet (Pfeifer et al., 1995).

Neben physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen sowie der Größe der Absorptionsfläche ist die Dauer der Passage durch den jeweiligen Abschnitt im Magen-Darm-Trakt wesentlich für die Aufnahme. Die Verweildauer im Magen unterliegt größeren Schwankungen und kann von 5 min bis zu 8 h bei fettreicher und schlecht gekauter Nahrung betragen. Die Dünndarmpassage ist hingegen relativ langsam und beträgt ca. 6 - 10 h (Pfeifer et al., 1995; Wellhöner, 1976).

Die Porendiffusion ermöglicht die Aufnahme von kleinen hydrophilen Molekülen durch die Darmwand entlang von Kanälen oder Poren. Die Permeation ist bei kleinen Molekülen höher und ist abhängig vom Konzentrationsgradienten (Wellhöner, 1976).

Des Weiteren spielen die Durchblutung, die Nahrungsaufnahme und die unterschiedlichen pH-Werte in den verschiedenen Abschnitten eine Rolle. Der zuletzt genannte Aspekt ist besonders für die Lösungs- und Ausfällungsprozesse speziell für anorganische Schadstoffe im gastrointestinalen Trakt von Bedeutung. Der Mageninhalt ist stark sauer (pH-Wert zwischen 1,5 bis 3) und der pH-Wert im Dünndarm reicht vom Zwölffingerdarm ausgehend bis in die tieferen Dünndarmabschnitte von schwach sauer bis schwach alkalisch. Somit laufen im Magen eher Lösungsvorgänge ab, wohingegen im Darmtrakt auch vermehrt Fällungsprozesse stattfinden können. Im Dickdarm herrschen ähnliche Resorptionsverhältnisse wie im Dünndarm, wobei die Resorptionsleistung aufgrund der geringeren Resorptionsfläche deutlich niedriger ist. Nach der Aufnahme über das Zottenepithel in die Lymphbahnen gelangen die Substanzen in den Blutkreislauf und von dort über die Pfortader direkt in die Leber (Fuhrmann, 2006).

2.3 Aufnahme über den Respirationstrakt

Die inhalative Resorptionsverfügbarkeit ist abhängig von den vielfältigen Prozessen im menschlichen Respirationstrakt.

Die inhalative Aufnahme durch die Lungen trifft insbesondere für Gase und Dämpfe zu. Eine zweite Kategorie einatembarer Stoffe sind fein verteilte Aerosole, die Suspensionen sehr feiner Flüssigkeitstropfen oder sehr feiner fester Partikel in der Luft darstellen (Näheres in Kapitel 4.2.1).

Der Aufnahmeprozess findet über den Respirationstrakt statt, der aufgrund seiner Funktionen in drei Abschnitte eingeteilt wird (vgl. Fuhrmann, 2006):

1. der Nasen-Rachen-Raum (extrathorakaler Bereich)
2. das Verteilungssystem der Bronchien (tracheobronchialer Bereich)
3. die Lungenbläschen oder Alveolen (alveolärer Bereich)

Die nach der Inhalation stattfindenden Prozesse werden in der Abbildung 4 dargestellt und im weiteren Verlauf näher beschrieben.

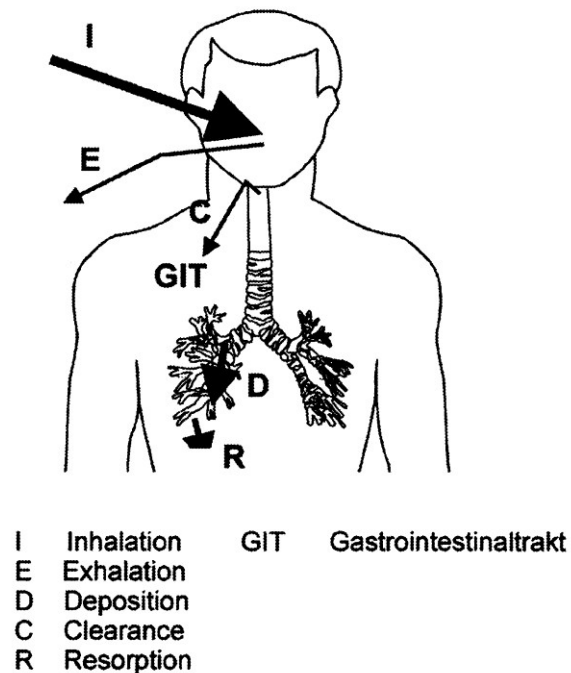


Abbildung 4: Prozesse nach der Inhalation: Exhalation, Clearance, Deposition und Resorption (Quelle: Kalberlah et al., 1999: S. 21; Mit freundlicher Genehmigung des Erich Schmidt Verlags, Berlin)

Die eingeatmete Luft wird im Nasen-Rachen-Raum vortemperiert und angefeuchtet. Die Haare in den Nasenhöhlen filtern die groben Staubpartikel $> 10 \mu\text{m}$ ab. Ein Großteil der bereits hier gefilterten Staubpartikel setzt sich an den Schleimhäuten in der Nase und im Rachen ab (Fuhrmann, 2006).

Im zweiten Abschnitt befindet sich ein stabiles Röhrensystem beginnend mit dem Kehlkopf und der sich anschließenden Luftröhre (die Trachea), die sich in die linke und rechte Hauptbronchie aufteilt, von denen die Seitenbronchien abzweigen. Dieses stabile Röhrensystem lässt keine Resorption zu, weshalb dieser Röhrenraum auch als „Totraum“ bezeichnet wird. Eine wichtige Funktion dieses Röhrenraumes ist, dass spätestens hier die eingeatmete Luft ausreichend temperiert und angefeuchtet wird (Fuhrmann, 2006). Zudem ist das Röhrensystem mit einem höchst aktiven Flimmerepithel ausgekleidet. Auf diesem Flimmerepithel befindet sich eine

zusammenhängende, hochviskose Schleimschicht, die vom Flimmerschlag, der stets nach außen gerichtet ist, mit einer hohen Geschwindigkeit von 2 bis 3 cm pro Minute vorwärtsbewegt wird. Die Schleimschicht, die von den schleimproduzierenden Zellen des Bronchialsystems gebildet wird, dient als Absorber für eingeatmete Staubpartikel. Durch den Flimmerschlag wird der Schleim (Mucus) mit den anhaftenden Partikeln in Richtung Rachenraum transportiert, wo der Schleim verschluckt oder ausgehustet werden kann. Dieser Prozess wird als mukoziliärer Reinigungsmechanismus (Clearance, vgl. Abbildung 4) bezeichnet (Marquardt & Schäfer, 2004)

Aus den Bronchien gehen die Bronchiolen hervor, an denen sich der dritte Abschnitt anknüpft. Der alveoläre Bereich besteht aus den respiratorischen Bronchiolen, die am Ende in zwei bis drei Alveolargängen zu den Alveolen (Lungenbläschen) auslaufen. Die Alveolen sind die Membranen, über die der Gasaustausch zwischen der Einatemluft und dem Blut stattfindet. In der Hauptsache diffundiert Sauerstoff dem Konzentrationsgefälle folgend in das Blut und Kohlendioxid ebenfalls dem Konzentrationsgradienten entsprechend vom Blut in die Alveolen. Die Lunge enthält etwa 300 Millionen Alveolen mit einer Austauschfläche von 70 - 80 m², was in etwa 40mal mehr als die Oberfläche der Haut ist. Der Durchmesser einer menschlichen Alveole beträgt ca. 200 bis 300 µm. Das Alveolarepithel besteht zu ca. 95 % aus sehr flachen Zellen (0,1 - 0,7 µm), zu 5 % aus dicken Zellen (7 - 14 µm) und enthält 1,2 - 2 nm weite Poren. Die Luft-Alveolar-Grenzfläche ist mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen, dessen pH-Wert 7,4 beträgt und der den oberflächenaktiven Antiatelektasfaktor (Surfactant) enthält, der für die Stabilität der Alveolen essentiell ist (Marquardt & Schäfer, 2004).

Das alveoläre Bindegewebe enthält zahlreiche Makrophagen, mit denen Partikel, die bis in die Alveolen gelangt sind, aus den Alveolen wieder entfernt oder bis in die Lymphknoten transportiert werden können. Die Makrophagen sind eine bestimmte Art von Phagozyten, die als sogenannte Fresszellen Partikel, Gewebsreste und Bakterien in sich aufnehmen können. Dies geschieht mit Quarz- und Staubpartikeln, wohingegen Asbestfasern nicht aus den Alveolen heraus transportiert werden können und dort als Asbestkörper verbleiben. Bei Störung der Makrophagenfunktion und des mukoziliären Reinigungsmechanismus tritt die Retention von Partikel ein, wodurch die Partikel mitunter für sehr lange Zeit im Atemtrakt verbleiben können (Fuhrmann, 2006).

Durch das Röhrensystem können Gase, Dämpfe sowie Aerosole bis zu den Alveolen gelangen und dort resorbiert werden. Die Prozesse zur Deposition von festen oder gelösten Partikeln in der Lunge sind zum Teil gut untersucht. Die hierfür zur Verfügung stehenden Untersuchungsergebnisse stammen aus den Bereichen der Pharmakologie (Arzneistoffaufnahme), der Arbeitsmedizin (Stichwort Schornsteinfeger) sowie seit den 1980er Jahren aus den Untersuchungen zur Feinstaubbelastung in der Luft.

„Die Resorptionsvorgänge von Gasen (und Dämpfen) über die Lunge sind in der Regel besonders einfach, weil aktive Transportvorgänge keine Rolle spielen, alle Austauschvorgänge also durch Diffusion erfolgen“ (Wellhöner, 1976; S. 34). Die geschwindigkeitsbestimmenden Eigenschaften für die Diffusion von Gasen und Dämpfen sind der gasspezifische Diffusionskoeffizient, die Größe der verfügbaren Alveolaroberfläche, die Dicke der Kapillar- und Alveolarwand, die Differenz der Stoffkonzentration in der Alveolarluft und im Blut des kleinen Kreislaufs.

Die inhalative Aufnahme aerosolgebundener Substanzen ist umso besser, je tiefer die Teilchen bzw. Tröpfchen in den tracheobronchialen Bereich eindringen. Der Prozess wird begünstigt durch eine kleine Teilchengröße und einer tiefen Inhalation.

Die Inhalation von Stäuben führt in der Regel nicht zur Resorption, d.h. die inhalierten Feststoffe werden nicht gelöst und können nicht in die Blutbahn übergehen. Es erfolgt aber eine Einarbeitung in die Zellen am Ort (Silicose, Asbestose), wodurch schwere Erkrankungen entstehen können (Wellhöner, 1976).

Nach der Deposition können die verfügbaren Substanzen in gelöster Form oder noch am Partikel haftend durch die Zellwand diffundieren. Dieser Prozess wird Endozytose genannt, worunter der Einstülpungsvorgang von Partikeln durch die Zellwand zu verstehen ist. Es wird in zwei verschiedene Formen der Endozytose unterschieden, in die Phagozytose (Aufnahme fester Partikel) und die Pinozytose (Aufnahme gelöster Partikel) (Fuhrmann, 2006).

Neben der Partikelgröße spielt die Lipidlöslichkeit der Substanz eine große Rolle. Der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) gibt den Grad der Lipo- bzw. Hydrophilie einer Substanz an. Der K_{ow} -Wert ist maßgebend für die Permeation eines Stoffes durch die Zellmembran. Je lipophiler bzw. lipidlöslicher ein Stoff ist (hoher K_{ow} -Wert), desto eher durchdringt der Stoff bei passivem Transport (freie Diffusion oder Diffusion mittels Carrier) die Zellmembranen, weil diese einen hohen Lipidanteil haben also hydrophob

sind. Dagegen gelangen Stoffe mit einem zu hohen K_{OW} -Wert nicht bis in den intracellulären Raum, weil in der intracellulären Phase ein geringerer Lipidanteil vorherrscht als in der Zellmembran. Deshalb gibt es für eine schnelle Permeation eines Stoffes vom Außenraum über die Zellmembran bis zum Intracellulärraum einen optimalen Größenbereich des stoffspezifischen K_{OW} -Werts (Marquardt & Schäfer, 2004).

Die Fragestellung nach der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe zeigt viele Gemeinsamkeiten mit denen der Pharmakologie und Arbeitsmedizin (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1998; Deschl et al., 2011; Edwards et al., 1998). Wie bei feinsten Bodenpartikeln, an denen schädliche Substanzen gebunden sind, werden beispielsweise die Resorptionsverfügbarkeiten von Medikamenten untersucht, die an einen Träger (Carrier) gebunden sind, in der Lunge für den Organismus verfügbar werden und zur Wirkung kommen können, z.B. Spray für Asthmapatienten oder inhalativ verabreichtes Insulin. Zudem wurde bereits die inhalative Aufnahme und Deposition von Nanopartikeln im menschlichen Respirationstrakt überprüft (Riediger, 2003).

2.4 Aufnahme über die menschliche Haut

Die dermale Resorption bezieht sich ausschließlich auf die Diffusionsprozesse durch die menschliche Haut.

Die menschliche Haut hat eine Oberfläche von ca. $1,8 \text{ m}^2$ und trennt den menschlichen Körper von seiner Umgebung. Sie besitzt nur eine geringe Durchlässigkeit (Permeabilität). Die Haut ist schichtenweise aufgebaut. Auf die äußere Epidermis folgt die Lederhaut (Korium) und darunter liegt das Fettgewebe (Subcutis) (vgl. Abbildung 5).

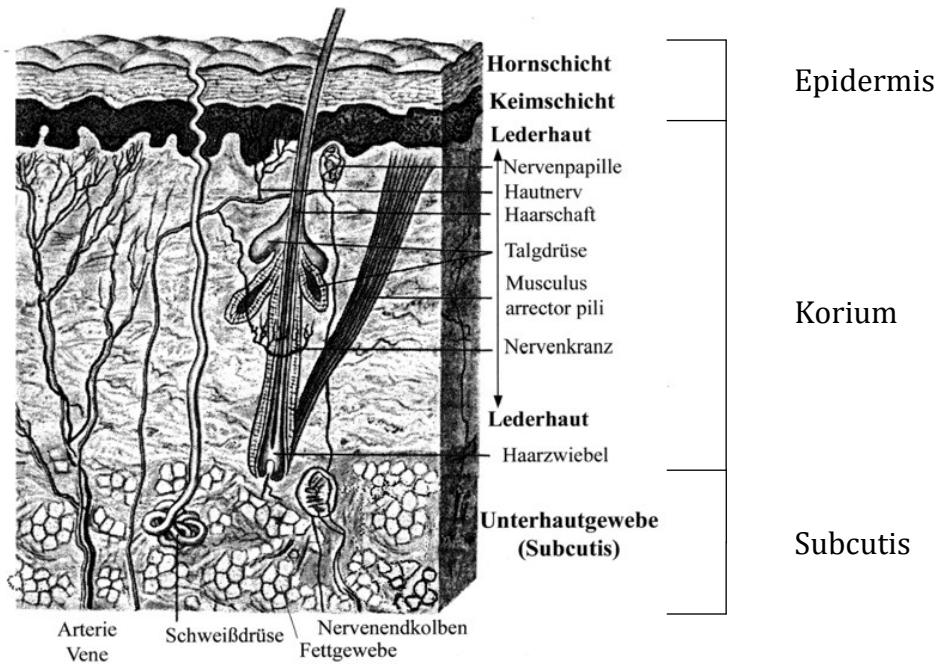


Abbildung 5: Aufbauschema der Haut mit Horn- und Keimschicht (Epidermis), Lederhaut (Korium) und Unterhautgewebe (Subcutis) (Quelle: Fuhrmann, 2006; Mit freundlicher Genehmigung des B. G. Teubner Verlags)

Die Hornschicht (Stratum corneum) als oberste Schicht der Epidermis besitzt den Charakter einer mehrschichtigen Lipidmembran. Sie ist für die Barrierefunktion der Haut verantwortlich. Die Permeation durch die Hornschicht erfordert eine lipophile Löslichkeit der Substanzen. Kleinere Moleküle penetrieren dabei schneller als größere. Hydrophile, hochmolekulare Stoffe durchdringen die Haut wenig oder nicht. Die Permeabilität durch die Hornschicht kann mit dem Fick'schen Diffusionsgesetz beschrieben werden (vgl. Fuhrmann, 2006; Rotard, 2011). In der darunterliegenden Keimschicht laufen die häufigsten metabolischen Vorgänge ab. Die für den Abtransport in den Kreislauf verantwortlichen kapillaren Blutgefäße befinden sich im Korium und in der Subcutis. Im Gegensatz zum Übergang durch die Hornschicht wird für die Permeation der unteren Schichten und für den Eintritt in die Blutgefäße eine Hydrophilie der Substanzen benötigt (Fuhrmann, 2006).

Zusammenfassend kann die dermale Stoffaufnahme als Prozess in folgenden Schritten beschrieben werden:

- Diffusion des gelösten Stoffes vom Bodenpartikel (Carrier) an die Grenzfläche der Hornschicht,
- Penetration zur Hornschicht,
- Permeation durch die Keimschicht und das Korium,
- Stoffübergang in die Blutbahnen.

Für die Aufnahme sind folgende Faktoren maßgebend:

- Einfluss des Carriers,
- Stoffeigenschaften und -konzentration,
- Exponierte Hautfläche und Hautareal,
- Zustand der Hornhautbarriere.

3 Material und Methoden

3.1 Literaturrecherche

Die Literaturrecherche nach vorhandenen Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit wurde anhand zahlreicher Online-Datenbanken sowie in verschiedenen Bibliotheken durchgeführt. Die Recherche fokussierte sich auf in-vitro-Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe, weil nur in-vitro-Tests den Anforderungen der Praxistauglichkeit für die tägliche Arbeit in Laboratorien entsprechen.

Die Online-Datenbanken der einschlägigen Fachjournalen und Zeitschriften sind ACS Publications, Elsevier Journals, informaworld, RSC Publishing, ScienceDirect, Scirus, SETAC Journals, SpringerLink und Wiley Online Library.

Die zwei prioritären Suchbegriffe waren (in Klammern die englische Bezeichnung):

Resorptionsverfügbarkeit (bioaccessibility) und Bioverfügbarkeit (bioavailability).

Mit diesen beiden Begriffen wurden Kombinationen erstellt mit:

Resorption (resorption), Absorption (absorption), Boden (soil), orale/ ingestive, dermale/ perkutane und inhalative/ pulmonale Aufnahme (oral/ ingestive, dermal/ percutaneous, pulmonary uptake), Gastrointestinaltrakt (gastrointestinal tract) und Extraktion (extraction).

Die Suche nach Testverfahren erfolgte ergänzend mit den Begriffen:

in vitro, in vivo, Minischweine (minipigs/ juvenile swine) und perfundierte Schweineextremität (perfused extremities of swine).

Des Weiteren wurden nach zusätzlichen Literaturquellen der Hauptautoren gesucht. Weitere verfügbare Informationen zu Bioverfügbarkeits-/ Resorptionsverfügbarkeitstests stammen von der International Organization for Standardization (ISO) sowie der Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD); hier speziell die OECD Guidelines for the Testing of Chemicals (OECD iLibrary).

Die Stoffdaten zu prioritären Kontaminanten wurden online in der Stoffdatenbank des UBA (STARS 4.2), bei der Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) und in der GESTIS-Stoffdatenbank sowie in verschiedenen Nachschlagewerken (z.B. Eisler, 2007) recherchiert.

Die wesentlichen Literaturquellen wurden in ein Literaturverwaltungsprogramm (JabRef 2.6) eingetragen.

Exkurs 1: In-vivo- versus in-vitro-Testverfahren

Die Literaturrecherche zum Dissertationsvorhaben richtete sich hauptsächlich nach in-vitro-Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit entsprechend der erforderlichen Praxistauglichkeit für die tägliche Arbeit in Laboratorien, da in-vivo-Testverfahren zum Teil sehr zeit- und kostenintensiv sind. Zudem ist die Übertragung von Ergebnissen aus Tierversuchen (in-vivo-Methoden) auf den menschlichen Organismus z.T. problematisch, trotz des Einsatzes angenommener Umrechnungsfaktoren und Plausibilitätsprüfungen der ermittelten Ergebnisse (Näheres in Kapitel 3.6). Demnach eignen sich in-vitro-Tests, die unter physiologienahen Bedingungen die Freisetzung partikelgebundener Substanzen simulieren, ausgezeichnet zur realitätsnäheren Abschätzung des Risikopotenzials von Bodenkontaminanten. Dieser Ansatz dient der EU-Richtlinie 86/609/EWG zum Schutz der für Versuche und andere wissenschaftliche Zwecke verwendeten Tiere und dem deutschen Tierschutzgesetz (TierSchG).

Zur Reduzierung von Tierversuchen wurde 1989 am Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) die Zentralstelle zur Erfassung und Bewertung von Ersatz- und Ergänzungsmethoden zum Tierversuch (ZEBET) gegründet. In der o.g. EU-Richtlinie wird in § 7 Absatz 2 folgendes bestimmt: „Bei der Entscheidung, ob Tierversuche unerlässlich sind, ist insbesondere der jeweilige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse zugrunde zu legen und zu prüfen, ob der verfolgte Zweck nicht durch andere Methoden oder Verfahren erreicht werden kann.“ Die Anwendung geeigneter in-vitro-Tests entspricht dem Grundsatz, die Zahl der Versuchstiere zu reduzieren. Der ZEBET liegt eine Datenbank zugrunde, die evaluierte Alternativmethoden zu Tierversuchen in der Biomedizin und verwandten Gebieten beinhaltet. Bei der Recherche nach dem Begriff der Resorptionsverfügbarkeit liegen keine Datensätze vor, jedoch zum Begriff Bioverfügbarkeit. Der hierzu recherchierte Datensatz „In vitro gastrointestinal tract model“ führt Untersuchungen zu Simulationsmodellen auf, die sich auf die Digestion von Nahrungsmittelverbindungen, Nahrungsmittelzusätzen und Medikamenten im Verdauungstrakt und auf die Bestimmung möglicher Risiken und Effekte beziehen.

Die vorliegende Dissertation soll mit Abklärung der Robustheit geeigneter in-vitro-Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe der Forderung nach Reduzierung von Tierversuchen hinzuarbeiten, indem in Hinblick auf die Fragestellung der Freisetzung von Schadstoffen aus unterschiedlichen Bodenarten die Verfahren angewandt werden.

In-vitro-Verfahren sind aber keine echte Alternative zu Tierversuchen bspw. zur Bestimmung der akuten Letalität chemischer Stoffe und Stoffgruppen, ebenso wenig zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit. Ein validiertes und robustes in-vitro-Testverfahren kann jedoch die Bioverfügbarkeit näherungsweise abschätzen.

3.2 Methoden zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit

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

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick zu den entwickelten und angewandten Methoden.

Tabelle 1: In-vitro-Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit (nach Grøn, 2005; verändert und erweitert)

Methoden	Modelltyp	Nahrungsmittelzugabe	Extraktionsprinzip	Schadstoff	Referenz
PBET *	Magen und Darm	Nein	Einfach basierend auf menschlicher Physiologie	As, Pb	Ruby et al.,
SBET * und SBRC	Magen, Darm optional (bei SBRC)	Nein	Einfach gepufferte Säure, zielt auf den ungünstigen Fall hinsichtlich der Stabilität ab	As, Pb	Kelley et al., Drexler
IVG *	Magen, Darm optional	Optional	Einfach basierend auf menschlicher Physiologie	As, Pb und Cd	Rodriguez et al., Schroder 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	As, Pb, 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.
UBM	Speichel und Magen, Darm (optional)	Nein	Entspricht der menschlichen Physiologie	As, Pb und Cd	Caboche, Wragg et al.

* validiert nach DIN ISO/TS 17924:2008-12 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, nach Suschke et al. (2010) und Grøn (2005) aber geeignet; in der DIN ISO/TS 17924:2008-12 werden PAK nicht aufgeführt

Auf internationaler Ebene werden mit der Vornorm DIN ISO/TS 17924:2008-12 – „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 19738:2004-07 zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von anorganischen und organischen Substanzen maßgebend. Das Verfahren ist gemäß DIN ISO/TS 17924:2008-12 standardisiert und für die Stoffe As, Pb, Cd und Ni validiert.

Für welche Schadstoffe die weiteren Verfahren gemäß der DIN ISO/TS 17924:2008-12 bereits validiert sind, ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Der bioverfügbare Anteil von Schadstoffen, also die Konzentration, die zur Wirkung im Organismus führt, kann mit den verschiedenen in-vitro-Digestionsmodellen nicht ermittelt werden, hierfür aber der resorptionsverfügbare Anteil aus Bodenmaterialien, also ausschließlich die potenziell schädlichen Schadstoffanteile. Denn die Bestimmung der resorptionsverfügbaren Gehalte mithilfe der Digestionsmodelle ermöglicht im Gegensatz zu den Gesamtgehalten eine realitätsnähere Risikobewertung. Dies trifft für anorganische und organische Schadstoff gleichermaßen zu.

Alle in-vitro-Methoden sind sehr gute Alternativen (kostengünstiger und ohne ethische Kontroverse) gegenüber Tierversuchen (in-vivo-Tests). Wobei die Validität einer Methode über Vergleichsuntersuchungen mit in-vivo-Tests nachgewiesen wird, z.B. Untersuchungen mit Mini- bzw. Jungschweinen (Casteel et al., 2006; Hack et al., 2002; Juhasz et al., 2007a und 2010; Rees et al., 2009; Rodriguez et al., 1999; Schroder et al., 2003 und 2004; Wittsiepe et al., 2007) (vgl. Kapitel 4.4.1.3).

Die Vergleichsuntersuchungen durch Hack et al. (2002) 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-Ergebnisse, um mit einer Abschätzung „auf der sicheren Seite zu sein“. Dieser Ansatz ist aber nicht zu verwechseln mit dem des „Worst-Case-Szenario“ (ungünstigster anzunehmende Fall), da für diesen Fall in der Bewertung eine Resorptionsverfügbarkeit von 100 % angenommen wird. Demnach besteht mit diesem Ansatz keine Gefahr, dass das Digestionsmodell die Resorptionsverfügbarkeit unterschätzt. Neben dem Vergleich mit Ergebnissen aus Tierversuchen werden z.B. für Pb epidemiologische Studien herangezogen, die anhand von Human-Biomonitoring-Studien ermittelt werden (vgl. Kapitel 3.6).

Die Methoden in Tabelle 1 unterscheiden sich in den Extraktionsprinzipien. Es wird differenziert in einfache Extraktionsverfahren 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, Magensaft, Gallensaft, Darmsaft),
- Wasser/Feststoff-(W/F)-Verhältnis aus Verdauungssäften und der Bodenprobe,
- die Mischungs- und Rührdauer (Extraktionszeit),
- pH-Wert der Verdauungsstufen im Versuchsdesign,
- die optionale Zugabe und Zusammensetzung der Nahrungsmittelkomponenten,
- das Trennverfahren (Zentrifugation und/oder Filtration) von festen und gelösten Bestandteilen der Lösungen.

Die Verfahren, die der menschlichen Physiologie entsprechen, sind durch eine sequentielle Extraktion gekennzeichnet. D.h., dass das Extraktionsverfahren stufenweise erfolgt. Somit können die physiologischen Bedingungen im Magentrakt separat bzw. als Vorstufe zu denen im Darmtrakt simuliert werden.

Die TIM-Methode unterscheidet sich aufgrund des angelegten dynamischen Versuchsdesigns zu den anderen Methoden, indem die Bodenprobe in der Magenphase sequentiell der Absenkung des pH-Wertes von 5 auf 2 exponiert ist sowie der Anhebung des pH-Wertes in der Darmphase von 6,5 auf 7,2.

Verfahren, die nur eine Passage simulieren, werden als ungeeignet für die Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit bewertet. Darunter fällt das Prüfverfahren nach DIN EN 71-3:2002-11, das ausschließlich die Migration bestimmter anorganischer Elemente aus Spielzeugen mittels HCl-Lösung nur für die Magenpassage simuliert. Zielführend ist aber nur die Simulation physiologienaher Abläufe des gesamten Gastrointestinaltrakts, speziell die für die Resorption entscheidenden Bereiche Magen und Darm. Untersuchungen zur oralen Resorptionsverfügbarkeit mit s.g. einfachen Extraktionsverfahren, wie z.B. bei Rasmussen et al. (2008) oder Smith et al. (2010), sind demnach nicht sachgerecht. Somit werden die einfachen Verfahren hier nicht detailliert erläutert. Die Ergebnisse werden aber z.T. aufgegriffen.

Im Folgenden wird das Digestionsmodell nach DIN 19738:2004-07 beschrieben, worauf im vorliegenden Dissertationsvorhaben der Fokus gerichtet ist, denn das Verfahren ist in der Bundesrepublik Deutschland standardisiert und validiert und wird bereits in der Praxis angewandt.

Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004-07

Die Resorptionsverfügbarkeit wird gemäß der DIN 19738:2004-07 mit Hilfe künstlicher Verdauungssäfte unter physiologienahen Bedingungen in einem sequentiellen Extraktionsverfahren experimentell bestimmt.

Die Zusammensetzung der synthetischen Magen- und Darmsäfte im in-vitro-Ansatz entspricht annähernd der stofflichen Zusammensetzung von natürlichen Verdauungssäften des Menschen. Die Verdauungssäfte setzen sich aus Elektrolyten und organisch-chemischen Komponenten zusammen. Die mengenmäßigen Hauptkomponenten des synthetischen Magensafts sind NaCl, HCl, Pepsin sowie Mucin und die des synthetischen Darmsafts sind CaCl₂, NaHCO₃, Pankreatin und lyophilisierte Galle. Die Behandlungsdauer der Proben mit Magensaft beträgt 2 h und entspricht der mittleren Verweilzeit von Nahrungsmitteln im Magen. Die Behandlungsdauer von 6 h mit Darmsaft kommt der höchsten Verweildauer von Nahrungskomponenten im gesamten Dünndarm gleich. Die so freigesetzte Schadstoffmenge, d.h. die Konzentration an in Lösung übergegangener Schadstoffe, ist für den Organismus potenziell resorbierbar. Der resorptionsverfügbare Anteil wird in der durch Zentrifugation/Filtration abgetrennten Lösung gemessen. Zur Berücksichtigung des Einflusses von Lebensmitteln auf die Mobilisierbarkeit von Kontaminanten kann dem Prüfsystem optional Vollmilchpulver hinzugefügt werden.

Die Abbildung 6 zeigt den Versuchsablauf nach DIN 19738:2004-07. Es wird jedoch nicht das ursprüngliche Schaubild der DIN 19738:2004-07 dargestellt, weil es zwei Fehler beinhaltet. So wird in Bild 3 fälschlicherweise zweimal synthetischer Magensaft geschrieben, anstatt sequentiell erst den Magensaft und anschließend den Darmsaft. Des Weiteren wird die vorgeschriebene Rührdauer von 0,2 h nach dem Dekantieren abgebildet, anstatt der im Bild 3 angegebenen Dauer von 2 h. Die Änderungen in der Abbildung 6 gegenüber dem ursprünglichen Schaubild basieren auf den im Fließtext der DIN 19738:2004-07 beschriebenen Versuchsablauf.

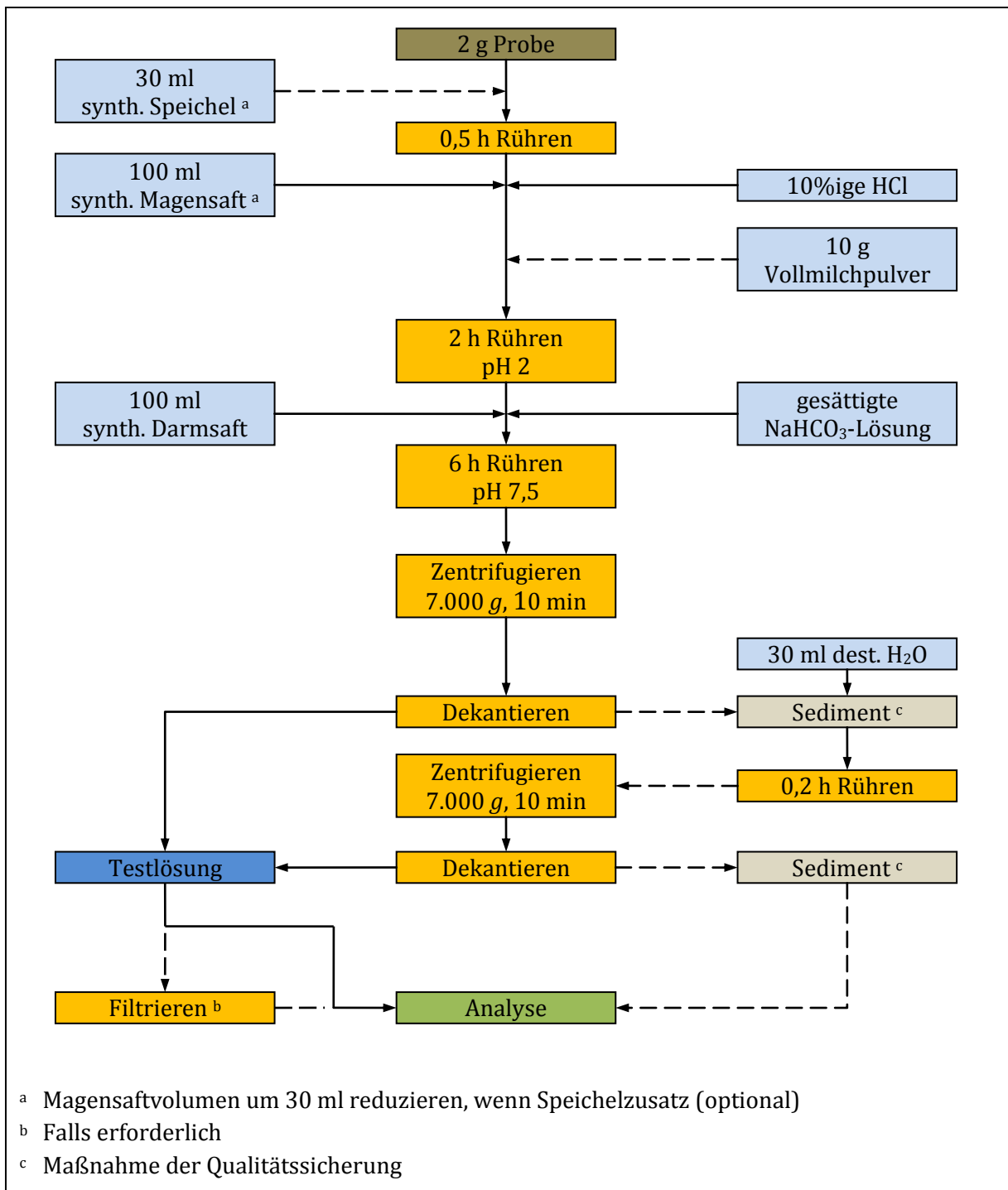


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs nach DIN 19738:2004-07 (verändert; in Anlehnung an Bild 3 der DIN 19738: 2004-07; S. 14)

Die zu prüfenden Probenmaterialien können anthropogen kontaminierte sowie geogen belastete Böden sein. Des Weiteren können Materialien wie Flugasche, Hausstaub, Gewässersedimente, Abfälle, Kompost und andere Feststoffe untersucht werden. Die Probenvorbehandlung beinhaltet die Trocknung und die Siebung des Probenmaterials.

Im Allgemeinen wird das Bodenmaterial der Korngrößenfraktion < 1 mm statt < 2 mm verwendet, weil vom Menschen eher feinkörniges als grobkörniges Material oral aufgenommen wird und weil die Abtrennung des groben Korns die Messwertschwankungen der Mobilisierung verringert. Die Prüfung der Mobilisierbarkeit der partikelgebundenen Schadstoffe erfolgt mit geringen Mengen des kontaminierten Materials. Die allgemeine Empfehlung ist die Verwendung von 2 g des kontaminierten Materials und kann bis zu 10 g erhöht werden unter Beachtung des konstanten W/F-Verhältnisses (eine ausführliche Erläuterung folgt im Kapitel 4.4.1.1) (DIN 19738:2004-07).

Als orale Resorptionsverfügbarkeit wird der prozentuale Übergang des Schadstoffes von der Bodenprobe in die wässrige Lösung des Digestionsmodells definiert (Rotard, 2011). Der mobilisierte Gehalt $w_{i,mob}$ [$\mu\text{g/g}$] einer Substanz i berechnet sich aus dem Produkt der gemessenen Konzentration ρ_i [$\mu\text{g/l}$] der Substanz i in der wässrigen Lösung und deren Gesamtvolumen V [l] dividiert durch die Einwaage m_{Gesamt} [g] des eingesetzten Probenmaterials:

$$w_{i,mob} = \frac{\rho_i \cdot V}{m_{Gesamt}} \quad (1)$$

Die prozentuale orale Resorptionsverfügbarkeit RV_i [%] einer Substanz i wird berechnet aus dem mobilisierten Gehalt $w_{i,mob}$ [$\mu\text{g/g}$] und dem gemessenen Gesamtgehalt w_{Gesamt} [$\mu\text{g/g}$] der Substanz i im Probenmaterial:

$$RV_i = \frac{w_{i,mob}}{w_{Gesamt}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Eine detaillierte Ausführung zum Versuchsaufbau und -durchführung sowie zur Zusammensetzung der synthetischen Verdauungssäfte ist dem Anhang 1 zu entnehmen.

Der vom Umweltbundeamt veranstaltete Workshop am 18.10.2010 in Berlin beinhaltete Erfahrungsberichte von Anwendern aus Laboratorien und den Unteren Bodenschutzbehörden zum Umgang mit der Methode DIN 19738:2004-07. Die Praxistauglichkeit und Akzeptanz der Methode wurden in den Vorträgen dargestellt. Einschränkungen der Methode wurden ebenfalls erörtert.

Weitere geeignete in-vitro-Verfahren

In Tabelle 1 werden neben der DIN-Methode zusätzliche geeignete Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit aufgeführt. Die Modelle unterscheiden sich hauptsächlich in ihren experimentellen Details. Eine Übersicht zu den Unterschieden in den Versuchsdesigns gibt die Tabelle 2. Alle Modelle, bis auf die UBM-Methode (Wragg et al., 2009), sind nach DIN ISO/TS 17924:2008-12 validiert. Die Extraktionsbedingungen (z.B. pH-Wert, Reagenzien, etc.) variieren oft in anderen veröffentlichten Untersuchungen im Vergleich zur jeweiligen Referenz in der Tabelle 2.

Tabelle 2: Vergleich der Extraktionsverfahren (in Anlehnung an: Intawongse & Dean, 2006; Oomen et al., 2002)

		DIN- Methode	IVG- Methode	PBET- Methode	RIVM- Methode	SBET- Methode	UBM- Methode
Herkunft		Deutschland	USA	USA	Niederlande	Australien	England
Referenz		DIN 19738: 2004-07	Rodriguez et al., 1999	Ruby et al., 1996	Sips et al., 2001	Juhasz et al., 2008	Caboche, 2009
Input	Menge des zugeführten Bodens	2,0 g trockener Boden	4 g trockener Boden	0,4 g trockener Boden	0,6 g trockener Boden	1 g trockener Boden	0,6 g trockener Boden
	Fraktion	< 1 mm	< 250 µm	< 250 µm	< 2 mm / < 250 µm	< 2mm	< 2 mm / < 250 µm
Allgemein	Modelltyp	Magen-Darm (statisch)	Magen-Darm (statisch)	Magen-Darm (statisch)	Magen-Darm (statisch)	Magen (statisch)	Magen-Darm (statisch)
	Temperatur und mechanische Behandlung	37 °C Rührapparat (200 U/min)	37 °C Dispersion mittels Argongas (1 l/min)	37 °C Dispersion mittels Argongas (1 l/min)	37 °C Überkopf- Schüttler (> 55 U/min)	37 °C Suspensions- Mischer	37 °C Überkopf- Schüttler
	Nahrungs- mittelzugabe	Optional (Milchpulver, 50 g/l)	Ja	Nein	Optional (für Organika; nach Grøn, 2005)	Nein	Nein
Mund	Speichelbereich	Optional	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja
	Speichelmenge	30 ml			9 ml		9 ml
	pH	6,4			6,5		6,3
	Inkubationszeit	30 min			5 min		5 - 15 min
Magen	Magenbereich	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
	Magensaftmenge	100 ml (70 ml, wenn Speichel be- rücksichtigt)	600 ml	40 ml	13,5 ml	100 ml	13,5 ml

		DIN- Methode	IVG- Methode	PBET- Methode	RIVM- Methode	SBET- Methode	UBM- Methode
	pH	2	1,8	2,5	1,1	1,5	1,2 - 1,4 (Magen und Speichel)
	Inkubationszeit	2 h	1 h	1 h	2 h	1 h	1 h
	Magensekrete	Pepsin, Mucin	Pepsin	Pepsin	Pepsin, Mucin, BSA (Bovine Serum Albumin)	Glycin	Pepsin, Mucin, BSA
	W/F-Verhältnis	100:2 (50:1)	600:4 (150:1)	40:0,4 (100:1)	22,5:0,6 (38:1)	100:1	22,5:0,6 (38:1)
Darm	Darmbereich	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja
	Darmsaftmenge	100 ml	600 ml	40 ml	Duodenal- saft: 27 ml; Gallensaft: 9 ml		Duodenal- saft: 27 ml; Gallensaft: 9 ml
	pH	7,5	5,5	7,0	Duodenal- saft: 7,8; Gallensaft: 8; Speisebrei: 5,5		Duodenal- saft: 7,8; Gallensaft: 8
	Inkubationszeit	6 h	1 h	4 h	2 h		4 h
	Gallenmenge	4,5 g/l	k.a.	k.a.	0,9 g/l		9 ml
	Gallenart	Schwein	Schwein	Schwein	Rind		Rind
	Phosphatmenge	1,0 nM			2,6 mM		
	Weitere Zusätze	Trypsin. Pankreatin	Gallensalz: 2,1 g; Pankreatin: 0,21 g	Gallensalz: 70 mg; Pankreatin: 20 mg	Pankreatin Lipase, BSA (Bovine Ser- um Albumin)		Pankreatin Lipase, BSA
	W/F-Verhältnis	200:2 (100:1)	1.200:4 (300:1)	80:0,4 (200:1)	58,5:0,6 (97,5:1)		58,5:0,6 (97,5:1)
Output	Zentrifugation	7.000g (20 min)	10.000rpm (15 min)	2.100g (25 min)	3.000g (5 min)		3.000g (5 min)
	Filtration	Optional	0,45 µm Filter	Nein	Nein	0,2 µm Filter	Nein

Mit Ausnahme der UBM-Methode wurden sämtliche Methoden in den 1990er Jahren entwickelt. Prinzipiell sind die weiteren Extraktionsverfahren im Aufbau und der Durchführung der DIN-Methode sehr ähnlich. Deshalb wird auf eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Digestionsmodelle verzichtet. Die verschiedenen Extraktionsbedingungen zur Mobilisierung der Schadstoffe werden tabellarisch gegenübergestellt (Tabelle 2). Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der synthetischen Verdauungssäfte sowie weitere Abweichungen der experimentellen Details werden hier nicht näher erläutert, sondern in Kapitel 4.4.1.1 diskutiert.

Bis auf die SBET-Methode simuliert jedes Verfahren die Magen- und Darmphase, wobei die Simulation der Mundphase für die RIVM- und UBM-Methode fester Bestandteil in der

Durchführung ist. Alle Methoden in der Tabelle 2 sind statische Extraktionsverfahren, d.h. dass die Milieubedingungen (z.B. pH-Wert, W/F-Verhältnis) der einzelnen Digestionsphasen während der Extraktion unverändert bleiben im Gegensatz zur TIM-Methode, wie bereits oben beschrieben. Die einheitliche Extraktionsmethode (UBM) wurde für die Durchführung eines Ringversuches in Anlehnung an die valide RIVM-Methode entwickelt (Caboche, 2009; Wragg et al., 2009), um die Ergebnisse einer einzigen Methode miteinander vergleichen zu können. Die RIVM-Methode stellt wiederum eine Weiterentwicklung der DIN-Methode dar (Sips et al., 2001)

Es existieren weitere Versuchsdesigns sowie Abwandlungen der genannten Modelle, die hier aber nicht erläutert werden, weil die maßgeblichen Verfahren hiermit erfasst sind.

3.3 Methoden zur Bestimmung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit

Die Recherche nach geeigneten in-vitro-Testmethoden zur Simulation der Resorption partikelgebundener Schadstoffe über die Luft in der Lunge gestaltete sich schwierig. Entweder ist die Praxistauglichkeit der Untersuchungstechniken kaum gegeben oder aber die Untersuchungsergebnisse sind eingeschränkt repräsentativ bzw. schwer auf den menschlichen Respirationstrakt übertragbar.

Die OECD hat verschiedene Test Guidelines (OECD-TG) zur Bestimmung der akuten, subakuten und subchronischen Inhalationstoxizität veröffentlicht: TG No. 403, TG No. 412, TG No. 413 und Draft TG No. 433. Die Testverfahren unterscheiden sich maßgeblich bei den verschiedenen Versuchstieren und vor allem in der Expositionsdauer. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in-vitro-Methoden bisher in-vivo-Methoden nicht ersetzen können. Es können somit keine alternativen in-vitro-Tests zur Aufnahme in die Draft Guidance Document on the Validation and International Acceptance of New or Updated Test Methods for Hazard Assessment No. 34 vorgeschlagen werden (Arts et al., 2008).

Ein wesentliches Problem bei der Übertragung der Untersuchungsmethoden und -ergebnisse auf die hier relevante Fragestellung ist der fehlende Bezug zu Böden bzw. zu den an Böden gebundenen Substanzen. Die Untersuchungen von Arts et al. (2008) sind maßgebend für die Harmonisierung zwischen der REACH-Verordnung und den OECD

Test Guidelines im Sinne einer „Intelligenten Teststrategie“ zur Reduzierung von Tierversuchen.

Es existieren in-vivo-Tests mit Tiere, die bezüglich der Fragestellung nach praxistauglichen in-vitro-Tests nicht zielführend sind. Bei der Übertragung der Untersuchungsergebnisse von Tierversuchen auf den Menschen ist darauf zu achten, dass sich die Anatomie des Respirationstrakts der Versuchstiere von dem der Menschen deutlich unterscheidet. Der Flächenanteil, die vom olfaktorischen Epithel eingenommen wird, ist bei Ratten, Mäusen, Kaninchen und Hunden viel größer als beim Menschen (Marquardt & Schäfer, 2004).

In Tierversuchen wurde mit der intratrachealen Applikationstechnik nachgewiesen, dass die Aufnahme lipidlöslicher Arzneistoffe (z.B. von Antibiotika sowie Säuren und Basen) bei einem pH-Wert von 7,4 stark von ihren Lipid/Wasser-Verteilungskoeffizient abhängt. Substanzen mit geringer Lipidlöslichkeit gelangen nur langsam durch Porendiffusion in die Blutbahn. Die Absorption ist zudem stark von der Molekülgröße abhängig. Lipophile Substanzen werden mit einer Halbwertszeit von 1 min und schneller absorbiert, während bei hydrophilen Substanzen die Absorptionshalbwertszeit etwa 1 h beträgt (Pfeifer et al., 1995).

Die Abschätzung der pulmonalen Bioverfügbarkeit und der Anreicherung an Feinpartikeln von 2,3,7,8-TCDD in einatembaren Bodenpartikeln mittels in-vivo-Testverfahren mit weiblichen Ratten wurden durch Nessel et al. (1992) durchgeführt. Hierfür wurde die Testlösung (0,2 ml Salzlösung mit 10 mg Probenmaterial) der Ratte intratracheal verabreicht und die aufgenommene Menge im Organismus analysiert.

Wesentlich für die Abschätzung der inhalativen Aufnahme partikelgebundener Schadstoffe ist die Verteilung der Schadstoffgehalte an den unterschiedlichen Korngrößenfraktionen. Die Untersuchungen von Smith et al. (2009) mit As zeigen, dass der As-Gehalt in der < 2,5 µm-Fraktion höher ist im Vergleich zum Gesamtgehalt in der < 100 µm-Fraktion. Dies bestätigen die Ergebnisse von Nessel et al. (1992) und Ruby et al. (2002) für die PCDD/PCDF.

Durch neue Aerosolmesstechniken (Kuhlbusch & John, 2000), die größenfraktionierte Schwebstaubmassen- und Inhaltsbestimmungen möglich machen, und den Ergebnissen aus der Lungengängigkeit von luftgetragenen Partikeln können Stäube in einatembare und nicht-einatembare Fraktionen differenziert werden. Die beiden relevanten Fraktionen sind die PM₁₀ (Partikel < 10 µm; einatembar) und die PM_{2,5} (Partikel < 2,5 µm, lungengängig, Feinschwebstaub); PM = Particulate Matter. Die europäische Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa (2008) bezeichnet die PM_{2,5} als Schadstoff (Pkt. 11), für den andere Regeln gelten sollten als für andere Luftschadstoffe. In Anhang 2 der Richtlinie werden ein oberer und unterer Beurteilungsschwellenwert im Jahresmittel für PM_{2,5} festgelegt: 70 % des Grenzwertes 17 µg/m³ (obere Beurteilungsschwelle) und 50 % des Grenzwertes 12 µg/m³ (untere Beurteilungsschwelle). Die Referenzmethoden für die Probenahme und Messung von PM_{2,5} ist die DIN EN 14907:2005-11 und von PM₁₀ ist die DIN EN 12341:1999-03.

Die Arbeitsgruppe „Wirkungen von Feinstaub auf die menschliche Gesundheit“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN (vgl. Kappos et al., 2003) sah hingegen keine Notwendigkeit für spezielle PM_{2,5}-Grenzwerte wegen der häufig engen Korrelation zwischen PM₁₀ und PM_{2,5}, forderte jedoch eine Absenkung der Grenzwerte nach der Richtlinie 1999/30/EG. In der gültigen Richtlinie 2008/50/EG wurden jedoch Ziel- und Grenzwerte für PM_{2,5} festgelegt.

Ein kostengünstiges und relativ einfaches Siebverfahren zur Extraktion der Fraktion < 10 µm (PM₁₀) aus Böden beschreiben Ljung et al. (2008). Das Problem an dieser Suspensionsmethode, die den Prinzipien des Gesetzes von Stoke entsprechen (Sinkgeschwindigkeit in einer Wassersäule), ist, dass es sich um eine Nasssiebung der Partikel < 63 µm handelt. Obwohl hierzu deionisiertes Wasser eingesetzt wird (mit anschließender Zentrifugation), ist eine mögliche Auswirkung auf die Freisetzung und somit die Resorptionsverfügbarkeit speziell organischer Kontaminanten nicht auszuschließen. Vor Einsatz dieser Methodik zur Siebung der einatembaren Fraktion (< 10 µm) aus Böden, ist der mögliche Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit zu überprüfen.

Für eine Trockensiebung der Fraktion < 10 µm (PM₁₀) aus Böden können alternativ auch handelsübliche Nylon-Siebe mit Maschenweiten bis zu 10 µm verwendet werden. Die Eignung dieser Nylon-Siebe ist für organische Schadstoffe fraglich, da es sich um ein Material aus Polyamiden (synthetische Polyamidfasern) handelt und eine

Fremdkontamination durch Abrieb bei der Siebung nicht auszuschließen ist. Deshalb wird der Einsatz von Nylon-Sieben nur für Untersuchungen von Metallen empfohlen. Für organische Stoffe geeignete Edelstahlsiebe mit einer Maschenweite < 10 µm konnten bisher nicht eruiert werden.

Eine sehr präzise Methode für die Partikelgrößenanalyse in Boden- und Sedimentproben ist die Laserbeugungstechnik gemäß ISO 13320:2009-10. Mit geeigneten Laser-Partikelmessgeräten können die Partikelgrößenverteilungen in trockenen und nassen Proben bestimmt werden. Die Messgeräte haben gemäß der ISO 13320:2009-10 einen Gesamtmessbereich von 0,1 - 3.000 µm.

Eine technische Herausforderung in der in-vitro-Simulation zur Aufnahme bodengebundener Partikel über die Lunge liegt darin, die inhalative Exposition in kultivierten/ gezüchteten Lungenzellen (A549) oder Gewebe nachzubilden. Hier könnte das CULTEX®-System erfolgsversprechend sein (Aufderheide et al., 2003; Deschl et al., 2011), womit die konzentrationsabhängigen zytotoxischen und genotoxischen Effekte von komplexen Stoffgemischen oder Dieselabgasen bzw. Zigarettenrauch auf die epithelen Lungenzellen (A549) aus dem Respirationstrakt in einem Aufnahmeapparat analysiert werden können. Die Methode ist aber aufwendig und kostenintensiv, da die Versuchsdurchführung ohne die hierfür speziell entwickelte Versuchszelle (das CULTEX®-Modul) nicht möglich ist. Daher ist das Verfahren nicht praxistauglich.

Ein sehr vielversprechendes einfaches Verfahren zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit wurde durch Wragg & Klinck (2007) entwickelt, in Anlehnung an die Methode nach Dennis et al. (1982). Die Bearbeitung erfolgte im Rahmen von Untersuchungen durch die Bioaccessibility Research Group of Europe (BARGE). Eine ausführliche Beschreibung des Versuchsdesigns und des eingesetzten Extraktionsmittels (Gamble's solution) sind dem Anhang 1 zu entnehmen. Zusammengefasst, handelt es sich um eine kumulative Bestimmung des Schadstoffanteils, der nach dem extrahieren im Respirationstrakt verbleibt (Retention) für die Resorption aus der Lungenflüssigkeit in den Blutkreislauf zur Verfügung steht.

3.4 Methoden zur Bestimmung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit

Den bisherigen Forschungsergebnissen ist zu entnehmen, dass die perkutane Schadstoffaufnahme von der Hautoberfläche in den Organismus relativ gut untersucht ist. Hingegen ist der Übergang einer Substanz vom Partikel (Carrier) auf die Hautoberfläche kaum erforscht.

Neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe (K_{ow} -Wert) und der Haut (TEWL) wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Stoffübergang vom Partikel auf die Hautoberfläche angesehen.

Im internationalen Vergleich existieren wenige und zudem sehr unterschiedliche Methoden zur Abschätzung des tatsächlichen Risikos nach perkutaner Aufnahme bodengebundener Schadstoffe.

Grundsätzlich wird zwischen zwei Fragestellungen zur Hautpenetrationen von Substanzen differenziert:

Einerseits ist von großem Interesse, in welchen Maße gewisse Substanzen in Abhängigkeit ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften durch die Haut diffundieren, also die tatsächliche perkutane Absorption (Wester et al., 1990; Yang et al., 1989).

Andererseits stehen aktuelle Untersuchungen unter dem Aspekt, in welchem Maße partikelgebundene Stoffe auf der Haut freigesetzt werden und somit zur Diffusion zur Verfügung stehen, also die relative perkutane Absorption bzw. Penetrationsverfügbarkeit (Ertl, 2006; Gildemeister et al., 2005; Reifenrath et al., 2002; Suschke et al., 2010).

Ein theoretisches Modell wurde durch McKone (McKone, 1990) entwickelt, das unter Berücksichtigung der Henrykonstanten (k_H) und dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) unter vereinfachenden Annahmen die Diffusion einer Substanz aus Bodenpartikeln abschätzt. Die Annahmen (z.B. überproportionale Berücksichtigung der k_H) führen bei der Abschätzung des resorbierten Anteils zu einer fehlerhaften Modellierung, also zu einer Über- bzw. Unterbewertung der dermalen Resorption (Suschke et al., 2010).

Es existiert von der OECD ein Leitfaden zu Tests für die Hautabsorption mittels in-vitro-Verfahren (OECD Test Guideline No. 428, 2004). Die darin aufgeführten geeigneten

Messverfahren sind die statische sowie die Durchfluss-Diffusionszelle unter Berücksichtigung der Aufnahme Flüssigkeit (receptor fluid). Die Europäische Kommission hat ebenfalls eine Handlungsanleitung für die dermale Absorption veröffentlicht (EC, 2004), in der ein stufenweiser Ansatz der perkutanen Aufnahme in der Risikoabschätzung beschrieben wird (in Anlehnung an OECD-TG428, 2004). Die Begriffe Bio- bzw. Resorptionsverfügbarkeit werden in beiden Dokumenten nicht aufgeführt bzw. nicht in die Betrachtung mit aufgenommen. Stattdessen wird die Formulierung Penetration verwendet.

Um Hautirritationen zu untersuchen, ist in der Medizin der transepidermale Wasserverlust (TEWL) zur Messung der Barrierefunktion der Haut wesentlich (Brüning et al., 2009; Marquardt & Schäfer, 2004). Verschiedene Stoffe, die physikalische und chemische Effekte hervorrufen und eine Erhöhung der TEWL zur Folge haben, können somit besser charakterisiert werden. Mittels dieser Methode sind aber keine Rückschlüsse über das Migrationsverhalten und den Hautmetabolismus möglich.

Das erste bekannte in-vitro-Modell zur Abschätzung der perkutanen Absorption wurde durch Franz (1975) entwickelt. In der statischen Diffusionszelle wird als zu durchdringende Membran abgestorbene Haut von Menschen oder Tieren eingesetzt. Dieses Versuchsdesign wurde in Vergleichsuntersuchungen durch Wester et al. (1993a, 1993b, 1993c, 1992, 1990) sowie Yang et al. (1989) angewandt.

Eine aufwendige in-vitro-Methode ist das Modell der isolierten, hämoperfundierte Schweineextremität als ein experimentelles System der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin, das durch Godt (2007) und Maschmann (2008) verwendet wurde (aufbauend auf den Untersuchungen von Grosse-Siestrup et al., 2002). Der Vorteil gegenüber anderen Hautmodellen wie Zellkulturen oder Diffusionszellen ist, dass im Experiment eine kontinuierliche Perfusion des Gewebes stattfindet. Bei diesem Versuch wird der resorptionsverfügbare Anteil in einem Perfusionsmedium analysiert, das die isolierte Extremität vom Schwein durchströmt. Das Perfusat ist autologes Blut.

Reifenrath et al. (2002) entwickelte ein dynamisches in-vitro-Haut-Penetrations-/Evaporations-Modell mit präparierter Schweinehaut. Die Durchführungen erfolgen in einer kleinen Diffusionszelle, in der die eingesetzte Haut oberhalb eines Luftstroms

exponiert ist und unterhalb von einer Rezeptorflüssigkeit durchströmt wird. Die exponierte Hautfläche in der Versuchszelle mit der Bodenprobe beträgt 0,8 cm². Der penetrierte Schadstoffanteil wird in der Rezeptorflüssigkeit gemessen. Der durch die Zelle durchgeführte Luftstrom mündet in einem Röhrchen mit 200 mg Tenax® TA zur Aufnahme der Chemikalien, die auf der Haut evaporiert werden.

Ein ähnliches in-vitro-Verfahren zur Abschätzung der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen wurde durch die AG Rotard der Technischen Universität Berlin entwickelt (Gildemeister et al., 2005; Suschke et al., 2010). Mit diesem Modell wird die Verfügbarkeit bzw. Freisetzung der Schadstoffe aus dem Boden auf der Haut und nicht die Aufnahmerate durch die Haut ermittelt. Die Quantifizierung der Freisetzungsraten erfolgt mit Hilfe einer Durchflussdiffusionszelle mit einer durchlässigen Polymermembran. Zur Bestimmung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit liegt das Probenmaterial (ca. 2 g) auf der Membran, die die Durchflussdiffusionszelle in den oberen und unteren Gasraum trennt. Die Temperatur der gesamten Zelle wird mittels erwärmten Wasserstroms kontinuierlich auf 32 °C gehalten, was der durchschnittlichen Oberflächentemperatur der menschlichen Haut entspricht. Durch beide Gasräume fließt jeweils ein Inertgasstrom (Stickstoff). Der obere und untere Gasraum besitzen einen Gasauslass, an dessen Ende sich Sorptionsröhrchen (mit Tenax® TA als Adsorber) befinden. Die freigesetzten Schadstoffmengen, die aus dem unteren Gasraum aufgefangen werden, entsprechen der dermal resorptionsverfügbaren Menge.

Eine vielversprechende Elutionsmethode ist das physiologenahe in-vitro-Verfahren von Ertl (2006) zur Abschätzung der dermalen Penetrationsverfügbarkeit (Freisetzung auf der Haut). Hierfür wurde eine eigene Rezeptur für einen künstlichen Schweiß-Oberflächenfilm, der im Wesentlichen aus Kochsalz, Milchsäure, Aminosäuren und Lipiden besteht (pH-Wert 5,2), erstellt. Diese synthetische Schweißlösung dient als Elutionsmittel. Mit einem Reagenzglas-Rotator (Überkopfschüttler) erfolgt die Elution in verschlossenen Zentrifugengläsern unter konstanter Temperatur von 32 °C (Brutschrank) für die Dauer von 1 h. Die Proben werden anschließend zentrifugiert. Der für die Penetration verfügbare Anteil wird im Eluat gemessen. Die Methode wurde anhand von zwei Versuchen (in-vitro- und Human-Experiment) mit echtem Schweiß

validiert. Eine detailliertere Beschreibung des Versuchsdesigns nach Ertl (2006) ist im Anhang 1 enthalten.

3.5 Probenmaterialien

Die verwendeten Probenmaterialien zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit sind kontaminierte Bodenproben. Zum Einsatz kommen frisch kontaminierter (gespikter) Boden (FkB), real kontaminierter Boden (RkB) und zertifizierte bzw. standardisierte Referenzmaterialien (RM). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Probenmaterialien sind z.T. sehr unterschiedlich und wurden nicht in allen Literaturquellen beschrieben. Die Schadstoffgesamtgehalte hingegen wurden in den meisten Untersuchungen aufgeführt.

In den Vergleichsuntersuchungen sind zu erprobende Schadstoffe teilweise als Reinsubstanzen verwendet worden, die mit Hilfe von Lösungsmitteln in Lösung vorlagen, um den Unterschied zu partikelgebundenen Stoffen darzustellen.

Die Probennahmen sind bis auf wenige Ausnahmen nicht beschrieben. Hingegen werden zur Probenaufbereitung der Bodenmaterialien die Trocknung sowie die Siebung durchgängig aufgeführt. Zumeist unterliegen die Proben der Lufttrocknung oder werden in seltenen Fällen in einem Trockenschrank bei $> 35\text{ °C}$ getrocknet (Wragg & Klinck, 2007). Die Materialien werden durchgehend auf die Fraktion $< 2\text{ mm}$ gesiebt. In vielen Vorhaben (speziell in der internationalen Literatur) wird auf die Fraktion $< 250\text{ }\mu\text{m}$ gesiebt. Die Vorgehensweise wird damit begründet, dass insbesondere die Fraktion $< 250\text{ }\mu\text{m}$ für die Exposition maßgeblich ist, da gerade bei Kindern diese Feinfraktion an den Händen haften bleiben und durch die Hand-zum-Mund-Bewegung zur Aufnahme/Ingestion gelangen. Dies trifft auch für die Exposition bei dermalen Aufnahme zu, weil hauptsächlich die Feinfraktion auf der Haut haften bleibt und somit relevant für die Bewertung ist. Die bewertungsrelevanten Fraktionen für die inhalative Aufnahme aus den Recherchen sind meist $< 100\text{ }\mu\text{m}$ sowie $< 2,5\text{ }\mu\text{m}$. Die Probenahmetiefe richtete sich häufig nach der Annahme der für Kinder maximal erreichbaren Tiefe, die 35 cm uGOK beträgt. Es kann aber vorkommen, dass verschiedene Proben tiefer entnommen wurden, was nicht immer nachvollziehbar war aufgrund fehlender Informationen.

Der FBU empfiehlt für die Probenahmeplanung und Probenahmeverfahren die Bodenkundliche Kartieranleitung der BGR Hannover (AG Boden, 2005) sowie die Reihe der DIN ISO 10381 (DIN ISO 10381-1:2003-08, 10381-2:2003-08, 10381-3:2002-08 und 10381-4:2004-04) für den Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze (Terytze, 2005).

In der aktuell gültigen Fassung der BBodSchV (1999) sowie in der novellierten Fassung (BMU, 2011) wird auf die DIN ISO 10381-2:2003-08 und DIN ISO 10381-3:2002-08 und DIN 4021:1990-10 verwiesen.

3.6 Bewertungsmaßstäbe der BBodSchV

Der Gefährdungsbeurteilung von Altlasten, altlastverdächtigen Flächen und schädlichen Bodenverunreinigungen liegen gemäß dem § 8 BBodSchV (1999) Prüf- und Maßnahmenwerte zugrunde, die sich nach den relevanten Schutzgütern (menschliche Gesundheit, die Qualität von Nahrungspflanzen und Futtermitteln sowie das Bodensickerwasser auf dem Weg zum Grundwasser) richten. Die einschlägige Literatur zur Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten entsprechend der BBodSchV ist sehr komplex und umfangreich. Deshalb werden für die Auswertung nur die relevanten Sachverhalte berücksichtigt, die für die Fragestellung des Dissertationsvorhabens von Interesse sind (Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit beim Wirkungspfad Boden - Mensch).

Die Ableitung der Prüfwerte für das Schutzgut menschliche Gesundheit basiert auf einer einheitlichen Methodik für humantoxikologische Bewertungsmaßstäbe. Die zur Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte im Anhang 2 der BBodSchV (1999) herangezogenen Methoden und Maßstäbe sind im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999 (BMU, 1999), stoffspezifisch in UBA (1999; ergänzend hierzu UBA, 1998) sowie z.T. sehr ausführlich in Eikmann et al. (2010) veröffentlicht. Nach diesen Methoden und Maßstäben richtet sich gemäß § 4 Absatz 5 der BBodSchV (1999) die Ableitung von Prüf- oder Maßnahmenwerten. Dabei sind neben den Stoffeigenschaften die Aufnahmepfade und Exposition zu berücksichtigen. Die Tabelle 3 zeigt die in Abhängigkeit von der Nutzung (Kinderspielflächen, usw.) zu betrachtenden Expositionspfade.

Tabelle 3: In Abhängigkeit von der Nutzung zu betrachtende Expositionspfade
(Quelle: BMU, 1999)

Exposition durch	orale Bodenaufnahme	inhalative Bodenaufnahme	dermale Bodenaufnahme
Kinderspielflächen	X	X	X
Wohngebiete	X	X	X
Park- und Freizeitanlagen	X	X	X
Industrie- und Gewerbeflächen		X	

Die vorrangig zu betrachtende Exposition ist die orale Aufnahme bodengebundener Schadstoffe, weil sich hiermit das höchste Gefahrenpotenzial in Bezug zum Schutzgut Mensch und zur aufgenommenen Schadstoffmenge (im Verhältnis zu den anderen beiden Expositionspfaden) verbindet (Stanek & Calabrese, 1992). Dabei sind Kinder besonders gefährdet, weil sie einerseits durch Hand-zu-Mund-Bewegungen Bodenmaterialien oral aufnehmen und andererseits aufgrund ihrer körperrgewichtbezogenen Physiologie höheren Expositionen ausgesetzt sind. Erwachsene sind jedoch nicht von oraler Aufnahme von Bodenmaterialien auszuschließen, insbesondere bei entsprechendem beruflichen Hintergrund. In Studien wurden mit 19 Familien die Unterschiede in der täglichen Aufnahmerate von Bodenmaterialien (mg/d) zwischen Kindern (3 - 8 a) und Erwachsenen ermittelt. Für die mittlere Bodenaufnahmerate bei Kindern wurden 37 - 207 mg/d und bei Erwachsenen 23 - 625 mg/d nachgewiesen. Als Tracer diente Titan wegen der höchsten Wiederfindungsrate (Davis & Mirick, 2006). Die anderen beiden zu beachtenden Expositionen beziehen sich auf die inhalative und vereinzelt auch auf die dermale Aufnahme (BMU, 1999).

Im Detail sieht der Bundesanzeigers 161a (BMU, 1999) für die Prüfwertableitungsmaßstäbe die folgenden bedeutsamen Rahmenbedingungen als unverletzlich an. Die Ableitung der Prüf- wie auch der Maßnahmenwerte berücksichtigt hinsichtlich der Expositionen die Stoff- und Bodeneigenschaften, die unterschiedlichen Aufnahmepfade und Expositionsdauer sowie die Qualität und Anzahl der verfügbaren Daten statistischer und epidemiologischer Art. Zur Ableitung der Prüfwerte wird von dem „ungünstigsten Fall“ ausgegangen, was je nach vorhandenem Umfang und der stoffspezifischen Präzision der Daten variiert. Die Prüfwerte werden dabei als Gesamtgehalt des jeweiligen Schadstoffes angegeben (BMU, 1999: S. 8). Dies bestätigen die Recherchen

durch Terfehr (2004) im Rahmen ihrer Dissertation. Demnach entschied die Arbeitsgruppe von LABO und LAGA bei der Festlegung der Ableitungskriterien, die Prüfwerte auf Basis der Gesamtgehalte abzuleiten (Terfehr, 2004: S. 101).

Zu den Maßnahmenwerten wird im Bundesanzeiger 161a (BMU, 1999) festgelegt, dass mit Ausnahme der Dioxine keine Maßnahmenwerte angegeben werden, weil „die fachlichen Grundlagen und Methoden noch ausstehen, um den Maßnahmenwert als den für den Menschen resorptionsverfügbaren Gehalt eines Schadstoffes im Boden anzugeben“ (BMU, 1999: S. 8). Die Ausnahme bilden die Dioxine, weil hierzu Untersuchungen zu PCDD/PCDF in Kieselrot durch die AG Rotard (Rotard et al., 1995) vorlagen, die für das Schlacke-Material eine geringe Resorptionsverfügbarkeit der Dioxine nachwiesen (vgl. Kapitel 4.1.2). Des Weiteren heißt es, dass die Messung des resorptionsverfügbaren Anteils am Gesamtgehalt eines bodengebundenen Schadstoffes als wesentliche methodische Voraussetzung für die Einführung von Maßnahmenwerten angesehen werden (BMU, 1999: S. 8).

Zur Prüfwertableitung werden die tolerablen resorbierten Dosen (TRD) als Bewertungsmaßstab herangezogen, die für den inhalativen und oralen Expositionspfad prioritärer Schadstoffe vorliegen. Im Anhang 2 sind die recherchierten (aktuellen) TRD-Werten zusammengefasst. „Der TRD-Wert bezeichnet die pfadspezifische, resorbierte Körperdosis, also die täglich ausschließlich über den betrachteten Pfad resultierende innere Belastung“ (STARS 4.2.1, Glossar, Stand der Kontrolle: 03.05.2011). Die Ableitung des TRD-Wertes (innere Gesamtbelastung) basiert auf der Körperdosis bzw. der zugeführten Dosis, die auf Beobachtungen am Menschen (z.B. Arbeitsunfälle) oder auf Tierversuchen beruht (BMU, 1999). Aus solchen Experimenten wird für den jeweiligen Aufnahmepfad bei kurzfristigen oder langfristigen Expositionen der sogenannte „LOAEL“ (Lowest Observed Adverse Effect Level) bzw. „NOAEL“ (No Observed Adverse Effect Level) bestimmt. Der LOAEL kennzeichnet die niedrigste Gefahrstoffdosis, bei der noch adverse Effekte eintreten, und der NOAEL indes die höchste Gefahrstoffdosis, nach der keine adversen Effekte mehr einsetzen. Für Stoffe mit Verdacht der kanzerogenen Wirkung werden keine NOAEL abgeleitet. Der adverse (schädliche) Effekt wird als eine empirisch nachweisbare Störung eines Organismus definiert. Die tolerable resorbierte Dosis (TRD-Wert) ergibt sich aus der zugeführten Dosis in Abhängigkeit der prozentualen Resorptionsquote. Die Resorptionsquote wird stoffspezifisch überwiegend aus tierexperimentellen Studien erhoben und auf den Menschen rückgerechnet. Der Vorteil der TRD-Werte gegenüber vergleichbaren Schwellenwerten ist, dass Werte wie

z.B. der ADI- oder PTWI-Wert der WHO keine Resorptionsquote berücksichtigen. Für den Fall, dass keine stoffspezifischen Untersuchungen zur Resorption beim Menschen oder Versuchstieren vorliegen, wird eine Resorptionsquote von 100 % angenommen, falls anhand qualitativer Abschätzungen der Stoffeigenschaften von einer guten Bioverfügbarkeit auszugehen ist.

UBA (1999) sowie Eikmann et al. (2010) beinhalten die stoffspezifischen Resorptionsquoten und sind für ausgewählte Schadstoffe im Anhang 3 tabellarisch zusammengefasst.

Entsprechend dem Bundesanzeiger 161a (BMU, 1999) werden die Berechnungen der Prüfwerte nachfolgend erläutert. Dabei wird anhand der Expositionspfade in orale, inhalative und dermale Bodenaufnahme unterschieden.

Orale Bodenaufnahme

Der Prüfwert für Substanzen mit nichtkanzerogener Wirkung nach oraler Aufnahme wird wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} & \text{Prüfwert} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] \\ = & \frac{\text{zugeführte Dosis} \left[\frac{\text{ng}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right] \cdot (\text{Faktor zur Gefahrenverknüpfung} - \text{Standardw. Hintergrund})}{\text{Bodenaufnahmerate} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right]} \end{aligned} \quad (3)$$

Die zugeführte Dosis ist substanzspezifisch. Der Faktor zur Gefahrenverknüpfung entspricht den humanrelevanten Sicherheitsfaktoren (SF) und ist ebenfalls den stoffspezifischen tabellarischen Zusammenfassungen der toxikologischen Basisdaten in UBA (1999) zu entnehmen. Der Standardwert des Hintergrundgehaltes (Standardw. Hintergrund) wird mit dem Faktor 0,8 angesetzt, weil von einer Hintergrundbelastung mit 80 % des TRD-Wertes ausgegangen wird. Dies resultiert aus Berechnungen für As, Cd und Pb, da für weitere Stoffe kaum Daten vorliegen. Die für die Prüfwertableitung angenommene Bodenaufnahmerate für Kinderspielflächen beträgt 33 mg/kg Körpergewicht pro Tag, abgeleitet mit einer angenommenen täglichen oralen Aufnahmemenge von 0,5 g pro Tag und einem Körpergewicht von 10 kg (BMU, 1999: 35f.). Die Bodenaufnahmerate wird folgendermaßen berechnet:

$$\text{Bodenaufnahmerate} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] = \frac{\text{tägliche orale Bodenaufnahmemenge} \left[\frac{\text{mg}}{\text{d}} \right] \cdot \text{Aufenthaltszeit} \left[\frac{\text{d}}{\text{a}} \right]}{\text{Körpergewicht} [\text{kg}] \cdot 365 \left[\frac{\text{d}}{\text{a}} \right]} \quad (4)$$

$$\text{Bodenaufnahmerate} = \frac{500 \frac{\text{mg}}{\text{d}} \cdot 240 \frac{\text{d}}{\text{a}}}{10 \text{ kg} \cdot 365 \frac{\text{d}}{\text{a}}} = 33 \frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \quad (5)$$

Für Wohngebiete ist die Bodenaufnahmerate um den Faktor 2 (16,5 mg/kg · d) und für Park- und Freizeitanlagen um den Faktor 5 (6,6 mg/kg · d) geringer.

Die Prüfwerte für Stoffe mit kanzerogener Wirkung werden wie folgt berechnet:

$$\text{Prüfwert} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] = \frac{\text{Dosis bei Risiko } 10^{-5} \left[\frac{\text{ng}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right] \cdot \text{Faktor zur Gefahrenverknüpfung} \cdot \text{Expositionszeitfaktor}}{\text{Bodenaufnahmerate} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right]} \quad (6)$$

Für Stoffe, die unter dem Verdacht stehen, kanzerogene Wirkungen zu besitzen, werden keine TRD-Werte abgeleitet, da bei kanzerogen wirkenden Substanzen nicht von einer tolerierbaren Dosis ausgegangen werden kann. Deshalb wird die entsprechende stoffspezifische Körperdosis („unit risk“ genannt) mit dem rechnerischen Risiko von 10^{-5} multipliziert. Der Expositionszeitfaktor beträgt 8,75 und leitet sich aus dem angenommenen Lebensalter von 70 a und der angenommen Bodenaufnahmezeit von 8 a ($70 \text{ a} / 8 \text{ a} = 8,75$) ab. Dabei wird davon ausgegangen, dass ab dem achten Lebensjahr keine Exposition durch orale Aufnahme verunreinigter Böden mehr erfolgt.

Inhalative Bodenaufnahme

Die Prüfwerte für Stoffe mit nichtkanzerogener Wirkung nach inhalativer Aufnahme ergeben sich wie folgt:

$$\text{Prüfwert} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] = \frac{\text{zugeführte Dosis} \left[\frac{\text{ng}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right] \cdot (\text{Faktor zur Gefahrenverknüpfung} - \text{Standardw. Hintergrund})}{\text{Bodenaufnahmerate} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right] \cdot \text{Anreicherungsfaktor}}$$

(7)

Es wird ein Staubkonzentrationswert von 1 mg/m³ angenommen. Die Aufnahme­rate beträgt 0,082 mg/kg·d für Kinderspielplätze und eine um den Faktor 2 bzw. 5 geringere Bodenaufnahmerate für Wohngebiete bzw. Park- und Freizeitanlagen. Zudem spielt der Anreicherungsfaktor eine entscheidende Rolle in den Berechnungsgrundlagen. Für Metalle ist der Anreicherungsfaktor 5 und für organische Substanzen 10, d.h. dass der Schadstoffanteil in der Feinkornfraktion um dieses Vielfache höher ist als in der nach oraler Aufnahme bewertungsrelevanten Fraktion < 2 mm. Für die respirationstoxischen Stoffe mit lokaler Wirkung wird abweichend von dieser Formel die Referenzkonzentration anstatt der zugeführten Dosis angeben, weil bei Wirkungen auf den Respirationstrakt die lokale Konzentration am Wirkungsort und nicht die aufgenommene Körperdosis ausschlaggebend für adverse Effekte ist (BMU, 1999: 43). In der im Entwurf vorliegenden novellierten BBodSchV (BMU, 2011) wird unter Punkt 2.1.1 Wirkungspfad Boden - Mensch die Bewertung der Feinkornfraktion bis 20 µm und in der aktuell gültigen Fassung (1999) bis 63 µm vorgeschrieben.

Für Stoffe mit kanzerogener Wirkung ist die Berechnungsformel wie folgt:

$$\text{Prüfwert} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] = \frac{\text{Dosis bei Risiko } 10^{-5} \left[\frac{\text{ng}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right] \cdot \text{Faktor zur Gefahrenverknüpfung} \cdot \text{Expositionszeitfaktor}}{\text{Bodenaufnahmerate} \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot \text{d}} \right] \cdot \text{Anreicherungsfaktor}}$$

(8)

Bei respirationstoxischen Stoffen verändert sich die Berechnungsformel so, dass die Staubkonzentration für die Bodenaufnahmerate in die Berechnung einfließt.

Dermale Bodenaufnahme

Der dermalen Schadstoffaufnahme liegt keine Berechnungsformel zugrunde. Nach UBA (1999) wird angenommen, dass die perkutane Resorption für anorganische Schadstoffe

vernachlässigbar ist. Für die organischen Schadstoffe wird das McKone-Modell (McKone, 1990) verwendet, das anhand des K_{ow} und der k_h die perkutane Resorption abschätzt. Nach UBA (1999) ergibt sich für leichtflüchtige Stoffe eine dermale Resorption von 24 %. Dieser Wert ist die von Wester et al. (1993a) im Tierversuch ermittelte Resorptionsquote für PCP nach 24 h und beträgt 5 % nach 5 h. Bisher konnte keine höhere Resorptionsquote für organische Substanzen belegt werden.

Anhand der Methoden und Maßstäbe für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten der BBodSchV (BMU, 1999) sowie den Berechnungsgrundlagen der Prüfwerte (UBA, 1999) wird ersichtlich, dass durch die tolerierbare resorbierte Dosis-(TRD)-Werte für einige Metalle eine von 100 % abweichende orale Resorptionsquote bereits berücksichtigt wird. Dies betrifft die Berechnungen der Prüfwerte von Cd, Hg-anorg., Ni, Pb und V beim Wirkungspfad Boden - Mensch.

In ihrer aktuellen Studie kommen die Autoren Steinweg & Günther (2011) zu dem Schluss, dass die Resorptionsverfügbarkeit in die Prüfwertableitung einiger Metalle bereits einfließt (in diesem Fall von Pb). Die Schlussfolgerung wird damit begründet, dass in der Plausibilitätsprüfung der Prüfwertableitung bei Pb nach UBA (1999) zwei repräsentative epidemiologische Studien herangezogen werden. Solche epidemiologischen Studien sind z.T. sehr zeit- und kostenintensiv und werden auch als Human-Biomonitoring bezeichnet (vgl. Exkurs 2)

Exkurs 2: Human-Biomonitoring

Für die gesundheitsbezogene Umweltbeobachtung (Abteilung Gesundheit und Umwelthygiene im Umweltbundesamt) kann mit dem Human-Biomonitoring die Schadstoffbelastung im Blut oder im Urin analysiert und bewertet werden (also die bereits in den Organismus resorbierte Schadstoffdosis). Solche Untersuchungen liefern wesentliche Erkenntnisse zu den Referenz- und HBM-Werten, die von der Kommission Human-Biomonitoring erstellt werden. Der Referenzwert ist ein gebietsbezogener Wert einer definierten Gruppe, der auf einem bestimmten statistischen Verfahren beruht und für eine Reihe ausgewählter Schadstoffe vorliegt. Der HBM-I-Wert ist dabei der Prüfwert und der HBM-II-Wert ist der Maßnahmenwert, die für die Stoffe Cd, Hg, Tl, PCP und DEHP-Metabolite vorliegen. Die HBM-Werte beruhen auf toxikologischen und epidemiologischen Untersuchungen. Die Untersuchungsergebnisse werden in der Umweltprobenbank des Bundes gesammelt und dauerhaft gesichert.

Den Schlussfolgerungen durch Steinweg & Günther (2011) ist entgegen zu halten, dass für die Ableitung der TRD-Werte (speziell für Pb) ausschließlich die Resorption bzw. Resorptionsquote ausgewiesen wird, die z.B. im Rahmen eines Human-Biomonitoring in Abhängigkeit des Expositionspfades und der Expositionsdauer ermittelt wird, und nicht die Resorptionsverfügbarkeit. Deshalb sei an dieser Stelle der Sachverhalt zum prioritären Schadstoff Pb näher erläutert.

Anhand der humantoxikologischen Belastungsdaten (Human-Biomonitoring), die der Plausibilitätsprüfung der errechneten Prüfwerte zugrunde liegen, konnten Annahmen getroffen werden, dass der Blutbleispiegel im Mittel um 5 µg/l pro 100 mg Pb/ kg Boden zunimmt, wodurch eine Blutbleikonzentration von 20 µg/l mit einem Gesamtgehalt von 400 mg/kg zu erwarten ist. Die Bleikonzentration von 100-150 µg/l im Blut von Kindern hat nachweislich adverse (schädliche) Effekte. Eine höhere Konzentration als 20 µg/l erscheint deshalb als nicht tolerabel, weil dadurch die Gefahr besteht, dass die Konzentrationen bei einem größeren Anteil von Kindern im Bereich 100-150 µg/l liegen würden. Zu diesem Zweck wurde der Prüfwert von Blei für Wohngebiete auf 400 mg/kg und für Kinderspielflächen gemäß einer anzunehmenden höheren Bodenaufnahmerate auf 200 mg/kg festgelegt (UBA, 1999). Die errechneten Prüfwerte für Pb betragen hingegen für Kinderspielflächen 70 mg/kg, für Wohngebiete 145 mg/kg sowie für Park- und Freizeitflächen 360 mg/kg (Industrie- und Gewerbeflächen unzweckmäßig hoch) und wurden nach der Plausibilitätsprüfung auf die in der BBodSchV aufgenommenen Prüfwerte festgelegt.

Obwohl die festgelegten Prüfwerte für Pb auf humantoxikologischen Belastungsdaten basieren und eine Resorptionsquote bereits berücksichtigt wird, bedeutet das für die Gesetzesauslegung nicht, dass der Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit auf mit Pb verunreinigten Böden nicht mehr angewandt werden kann. Der alternativ vorgeschlagene Ansatz durch Steinweg & Günther (2011) ist bedenklich, wonach der berechnete Prüfwert (vor der Plausibilitätsprüfung) nach UBA (1999) bei der Ermittlung des resorptionsverfügbaren Schadstoffgehaltes für die Gefahrenabschätzung heranzuziehen ist. Denn die Blutbleikonzentration von 20 µg/l korreliert mit den im Königswasser extrahierten Pb-Gesamtgehalten von 400 mg/kg. Die Bedenken an dieser Vorgehensweise werden mit einem Rechenbeispiel von Kalberlah et al. (1999) begründet.

Wie schon erwähnt, wird für viele Stoffe, bei denen zuverlässige Erkenntnisse fehlen, eine Resorptionsquote von 100 % angenommen. Dahinter verbirgt sich jedoch die Gefahr einer Risikounterschätzung, wenn die tatsächliche Resorption $< 100\%$ ist. Das Rechenbeispiel ist wie folgt: Anhand von Tierversuchen konnten mit einer verabreichten Körperdosis von $10 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$ bereits adverse Effekte in der Leber von Mäusen festgestellt werden. Unter der Annahme einer Resorption von 100 % verursacht die Dosis von 10 mg/kg einen Effekt. Eine tatsächliche Resorptionsquote von 40 % bedeutet jedoch, dass die effektive resorbierte Dosis nur $4 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$ beträgt, wodurch der Stoff schon bei geringeren inneren Belastungen als angenommen zu Effekten führt (Kalberlah et al., 1999: S. 10).

Hieraus ist zu schlussfolgern, dass die Resorptionsquote für die Risikoabschätzung mit Hilfe der abgeleiteten Prüfwerte maßgeblich ist, aber nicht identisch mit der Resorptionsverfügbarkeit, wie bereits in Kapitel 2.1 erläutert (vgl. Abbildung 1). Denn die Resorptionsverfügbarkeit stellt nur den in Lösung übergegangenen Schadstoffanteil dar, der zur Resorption maximal zur Verfügung steht (vgl. Abbildung 2).

Abschließend ist festzuhalten, dass die bereits in der Einleitung getroffenen Aussagen, nachdem die Prüfwerte und die Risikoabschätzung im nachsorgenden Bodenschutz beim Wirkungspfad Boden - Mensch ausschließlich auf den Gesamtgehalten beruhen, legitim sind.

Eine Zusammenfassung zu den wesentlichen TRD-Werten sind dem Anhang 2 und der angenommenen Resorptionsquoten dem Anhang 3 zu entnehmen.

Exkurs 3: Neue Erkenntnisse in der Toxikologie von Cadmium

Mit dem Forschungsbericht der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit – EFSA (EFSA, 2009) ist eine Diskussion entstanden, ob die bisherigen Grenzwerte in den verschiedenen Rechtsbereichen (Lebensmittel, Futtermittel, Düngemittel, Klärschlamm, Bioabfall, Bodenrecht) angepasst werden müssen (Giese, 2009; unveröffentlicht). Hintergrund sind neue Erkenntnisse zur humantoxikologischen Wirkung speziell der adversen Effekte auf die Nierenfunktion durch Cd. Der Berichtskommission zufolge unterschätzt der bisherige PTWI-Wert der WHO von 7 µg/kg Körpergewicht die tatsächlich adversen Effekte auf Menschen. Anhand der Erkenntnisse zur höheren Nierentoxizität von Cd wurde ein TWI (tolerable weekly intake)-Wert von 2,5 µg/kg Körpergewicht festgelegt. Dieser Wert gilt nur für Erwachsene, weshalb Untergruppen der Exponenten (Vegetarier, Kinder, Raucher und Menschen, die in hochkontaminierten Bereichen leben) den TWI-Wert mehr als das Zweifache überschreiten (EFSA, 2009).

Hieraus ersichtlich wird der Harmonisierungsbedarf des neuen TWI-Wertes der EFSA mit verschiedenen Rechtsbereichen, wie auch mit den Bewertungsmaßstäben zur Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten der BBodSchV.

Eine gute Zusammenfassung zu den Bewertungsmethoden und -maßstäben von Bodenbeurteilungswerten auf europäischer Ebene wurde unter Leitung des JRC (Joint Research Centre) der Europäischen Kommission veröffentlicht (Carlson (Hrsg.), 2007). Im Anhang befinden sich die jeweiligen Länderberichte (Kurzberichte zu den länderspezifischen Bewertungsmethoden) und die länderspezifischen Beurteilungs- bzw. Grenzwerte für Bodenschadstoffe. Als kurze Schlussfolgerung aus der Recherche ist hervorzuheben, dass die meisten europäischen Länder in ihrem nationalen Bodenrecht dem deutschen Bodenrecht sehr ähnlich sind, z.B. die sequentielle Herangehensweise in der Gefährdungsabschätzung (in der Bundesrepublik Deutschland erfolgt erst nach der orientierenden Untersuchung die Veranlassung einer Detailuntersuchung) oder die Einteilung in Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte. Die Problematik der Resorptionsverfügbarkeit wird einzig im Länderbericht von Dänemark thematisiert, jedoch nur marginal und im Ausblick für die zukünftigen Entwicklungen in der Risikobewertung. Hingegen steht die Bioverfügbarkeit häufiger im Fokus der Bewertungsmaßstäbe, was aber hauptsächlich für den Wirkungspfad Boden - Pflanze zutrifft.

3.7 Statistische Methoden

In diesem Kapitel werden die statistischen Materialien und Methoden vorgestellt. Es handelt sich bei den recherchierten Materialien um Datensätze aus Untersuchungsergebnissen zur Resorptionsverfügbarkeit prioritärer Schadstoffe, die ausschließlich nach DIN 19738 (vorwiegend gemäß der Fassung 2004-07) unter Zusatz von Vollmilchpulver ermittelt wurden. Das in der statistischen Auswertung nur diese Ergebnisse (DIN 19738 unter Zusatz von Vollmilchpulver und ohne Speichelersatz) berücksichtigt wurden, obwohl hierdurch eine viel geringere Anzahl an Daten betrachtet werden kann, ist einerseits der Gleichwertigkeit des Versuchsdesigns, mit dem die zu analysierenden Daten ermittelt wurden, geschuldet. Andererseits haben die bisherigen Ergebnisse gezeigt, dass insbesondere unter Zusatz von Vollmilchpulver die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit die absolute Bioverfügbarkeit nicht unterschätzt und somit die Werte „auf der sicheren Seite“ sind.

Die verwendeten Daten stammen von Hack et al. (2002) und zum überwiegenden Teil aus anonymisierten Laborberichten zu Untersuchungen von realen Bodenverunreinigungen (keine gespikten Proben) auf verschiedenen Standorten unterschiedlicher Nutzung in der Bundesrepublik Deutschland. Für die Bereitstellung der umfangreichen Daten gilt der Dank der IFUA-Projekt-GmbH in Bielefeld, dem Umweltamt der Stadt Duisburg, dem Sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie in Freiberg und Anderen, die hier namentlich nicht genannt werden.

Die hier für die statistischen Analysen eingesetzte Datenmenge (n) ist im Rahmen der DIN-Methode für die Stoffe As, BaP, Cd und Pb sehr repräsentativ. Die Anzahl der Daten ist für die verschiedenen Vergleichsuntersuchungen (resorptionsverfügbarer Anteil in Abhängigkeit des Gesamtgehaltes oder der Bodenart) unterschiedlich, weil die Datenparameter in den Datensätzen nicht durchgehend einheitlich sind. Somit wurde für alle Proben jeweils der Gesamtgehalt und der resorptionsverfügbare Gehalt bestimmt, jedoch nicht der Boden-pH-Wert oder der TOC-Anteil. Die Bodenart wurde ebenfalls nicht durchgehend in sämtlichen Proben klassifiziert.

Die statistische Auswertung ist so gegliedert, dass zunächst für ausgewählte Schadstoffe eine Regressionsanalyse zwischen dem resorptionsverfügbaren bzw. mobilisierten Gehalt und dem jeweiligen Gesamtgehalt erfolgt. Anschließend werden Vergleichsuntersuchungen zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und der Bodenart,

zwischen dem resorptionsverfügbaren Gehalt und dem Boden-pH-Wert sowie dem TOC-Anteil durchgeführt. Die Auswahl dieser Parameter wird damit begründet, dass insbesondere der Feinkornanteil, pH-Wert und TOC-Anteil für die Adsorption bzw. Mobilität der Bodenkontaminanten eine wesentliche Rolle spielen. Natürlich ist die Auswahl auch den zur Verfügung gestandenen Datenparametern in den Laborberichten geschuldet.

Die Regressionsanalyse, als herangezogene statistische Methode, stellt die Beziehungen der jeweiligen Eingangsvariablen zueinander dar. Die Herangehensweise ist vergleichbar mit derjenigen durch Büschel et al. (2010) und Barkowski et al. (2003). Der Regressionsanalyse wird die Datenaufbereitung vorangestellt, in der sämtliche Einzelwerte (resorptionsverfügbare und Gesamtgehalte) dekadisch logarithmiert werden. Dies ist erforderlich, weil die Grundgesamtheit der Wertepaare einer Normalverteilung zu entsprechen hat (Lohninger, 2011). Des Weiteren ergibt sich aus der Anwendung logarithmierter Daten eine lineare Funktion der Regressionsgleichung, wodurch der stoffspezifische Vergleich der Ergebnisse im Gegensatz zu Potenzfunktionen, die sich aus nicht logarithmierten Daten ergeben, vereinfacht wird (Büschel et al., 2010). Die Datenaufbereitung beinhaltet zudem die Entfernung von Extremwerten. Diese stammen zumeist aus Ungenauigkeiten seitens der chemischen Analytik und können nur mit Hilfe von Doppel- bis Mehrfachbestimmungen derselben Proben korrekt interpretiert werden. Solche Details aus Prüfberichten waren jedoch nicht verfügbar. Grundsätzlich stellt sich aber die Frage, ob es legitim ist, Wertepaare zu entfernen. Die Frage wird in den Schlussfolgerungen (vgl. Kapitel 5.1) aufgenommen und versucht zu erörtern. Es wurden dennoch alle Wertepaare entfernt, die einen resorptionsverfügbaren Anteil von $\leq 0\%$ (unter der analytischen Bestimmungsgrenze) und $\geq 100\%$ aufwiesen, wodurch sämtliche stoffspezifischen Regressionsmodelle eine Gültigkeit für den Wertebereich $0 < f(x) < 100$ besitzen. Als einfachen statistischen Ausreißertest wird der Vergleich zwischen dem ermittelten Median und Mittelwert herangezogen.

Mit Hilfe dieses Regressionsmodells kann die Resorptionsverfügbarkeit für die ausgewählten Schadstoffe im gültigen Wertebereich modelliert werden. Somit ist es möglich, anhand eines Gesamtgehaltwertes den resorptionsverfügbaren Gehalt (beide in mg/kg) sowie den resorptionsverfügbaren Anteil (in %) abzuschätzen. Für die Berechnung von Realwerten (in mg/kg) ist es jedoch erforderlich, das Regressionsmodell der ausgewählten Schadstoffe (lineare Gleichung aus

logarithmierten Wertepaaren) wieder in eine Potenzfunktion zu transferieren. Die Zuverlässigkeit des stoffspezifischen Modells wird mit dem Bestimmtheitsmaß (R^2) wiedergegeben. Das Bestimmtheitsmaß gibt den Anteil an der Gesamtvarianz an, der sich durch das Regressionsmodell erklären lässt und berechnet sich aus dem Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten (R). Ist $R^2 = 0$ besteht kein linearer Zusammenhang, wohingegen mit $R^2 = +1$ bzw. -1 ein perfekter positiver bzw. negativer linearer Zusammenhang nachgewiesen wird, wodurch 100 % der Varianz der unabhängigen Variable y (in diesem Fall der resorptionsverfügbare Gehalt) durch das lineare Regressionsmodell erklärt werden. Die Streuung einer Verteilung ist ein gutes Maß für die Variabilität und somit auch der Verlässlichkeit der Daten (Lohninger, 2011). Die Standardabweichung wird neben dem Bestimmtheitsmaß als geeignetes Streumaß der einzelnen Variablen herangezogen und gibt ebenfalls Hinweise für die Präzision der Daten.

Die Darstellung der Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit der Bodenart wird mittels der Box-Whisker-Plots (Boxplot) grafisch umgesetzt. Der Vorteil dieser Abbildung ist, dass mehrere statistische Parameter in einer Grafik gegenübergestellt werden. Die Box wird limitiert durch die Quantilwerte, die die Werte einer Verteilung wiedergeben, die innerhalb eines festgelegten Prozentsatzes der Fälle – das untere Quartil (25 %) und das obere Quartil (75 %) – liegen. Die beiden Quartile geben den Wertebereich wieder (Interquartilsabstand), in dem genau 50 % der Daten innerhalb der Verteilung liegen (gesamte Box). Der Median (mittleres Quartil) entspricht dem durchgehenden Strich in der Box. Die Werte außerhalb dieses Bereiches werden durch die Whisker dargestellt, die in den unteren und oberen Whisker gegliedert wird. Die Grenzen werden durch den 2,5%-Quantil und den 97,5%-Quantil definiert. Die Whiskergrenzen beinhalten somit 95 % sämtlicher Werte. Alle Daten außerhalb dieser Grenzen werden als Ausreißer und Extremwerte bezeichnet. Die Ausreißer sind die Werte, die zwischen 1,5 und 3 Boxenlängen vom oberen/ unteren Quartil abweichen, und die Extremwerte sind die Werte, die mehr als drei Boxenlängen vom oberen/ unteren Quartil abweichen (Janssen & Latz, 2005).

Der Einfluss des Boden-pH-Wertes und des TOC-Anteils auf den resorptionsverfügbaren Gehalt wird in Abhängigkeit des Gesamtgehaltes in einem dreiseitigen Koordinatensystem dargestellt. Dies hat den Vorteil, dass somit nicht nur Aussagen über die Korrelation zwischen der Resorptionsverfügbarkeit (in %) und dem pH-Wert bzw.

TOC-Anteil möglich sind, sondern zusätzlich der Einfluss der beiden Bodenparameter auf den resorptionsverfügbaren Gehalt in Relation zum Gesamtgehalt berücksichtigt wird. Damit erhöht sich die Aussageschärfe der Vergleichsuntersuchungen für die ausgewählten Schadstoffe. Dies bringt leider den Nachteil mit sich, dass die Beziehungen zwischen dem pH-Wert bzw. TOC-Anteil und der Resorptionsverfügbarkeit (in %) nicht direkt ablesbar sind. Aus diesem Grund erfolgt die Einteilung der Wertepaare in vier Resorptionsverfügbarkeits-Gruppen (0 - 25 %, 25 - 50 %, 50 - 75 % und 75 - 100 %), die farblich gekennzeichnet sind.

Aus technologischer Sicht wurde für die statistische Auswertung der bewertungsrelevanten Daten die Software MS-Excel 2007 und SPSS 17.0 eingesetzt. Die ausführlichen stoffspezifischen Erläuterungen sind dem Kapitel 4.4.1.2 vorbehalten.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst sämtliche Ergebnisse zu den recherchierten Resorptionsverfügbarkeiten, die mit den unterschiedlichen Verfahren ermittelt wurden, erfasst. Dafür wird in orale, inhalative und dermale Resorptionsverfügbarkeiten unterschieden (vgl. Kapitel 4.1, 4.2 und 4.3). Aufgrund der Datenvielfalt wird bei der oralen Resorptionsverfügbarkeit in Metalle (die Halbmetalle wie As und Sb fallen ebenfalls in diese Kategorie) und organische Kontaminanten gegliedert. Für die inhalative Aufnahme werden die beiden Expositionsgruppen Stäube und Bodenluft getrennt voneinander betrachtet. Anschließend folgen die Vergleichsuntersuchungen zur Abklärung der Robustheit geeigneter Verfahren (vgl. Kapitel 4.4). Der Fokus ist hierbei insbesondere auf die Resorptionsverfügbarkeit nach oraler Aufnahme gerichtet, weil sich damit im Sinne einer Gefährdungsabschätzung das höchste Gefahrenpotenzial in Bezug zum Schutzgut Mensch und zur aufgenommenen Schadstoffmenge verbindet. Dabei wird vorrangig die Robustheit der ermittelten Daten mit der DIN-Methode analysiert, wobei sich die Betrachtung auf die beiden Aspekte des Versuchsdesigns sowie des eingesetzten Probenmaterials und die damit verbundene Anfälligkeit des Extraktionsverfahrens auf Veränderungen richtet.

4.1 Orale Resorptionsverfügbarkeit

4.1.1 Metalle

Die Erprobung der oralen Resorptionsverfügbarkeit erfolgte bisher für folgende Metalle:

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

Für die prioritären anorganischen Schadstoffe nach der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden - Mensch stehen somit Untersuchungsergebnisse zur Verfügung. Eine sehr solide Datenmenge zur Resorptionsverfügbarkeit existiert für die anorganischen Kontaminanten As, Cd und Pb. Dieser Sachstand geht mit den Ergebnissen einer vom UBA beauftragten Befragung der Unteren Bodenschutzbehörden einher, in der As, Pb und Cd als die prioritären anorganischen Schadstoffe angegeben werden und zu denen am häufigsten Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit veranlasst wurden (Macholz, 2010; unveröffentlicht). Die in der Befragung erhobenen

Wertebereiche zu ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten nach DIN 19738 unter Zusatz von Vollmilchpulver unter Angabe der Probenanzahl (n) betragen für die folgenden Metalle: As < 1 - 24 % (n = 23), Cd < 1 - 69 % (n = 9) und Pb < 3 - 42 % (n = 29)

Die grundlegenden Untersuchungen für die Metalle stammen aus der Bundesrepublik Deutschland 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 Bioverfügbarkeit ausgewählter Bodenkontaminanten im Tiermodell (Göttinger Minischweine) mit der nach E DIN 19738:2000 (Entwurf) bestimmten Resorptionsverfügbarkeit. Darin sind umfangreiche Erkenntnisse 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 19738:2000 mit dem 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 %. Die hierzu analog gemessene relative Bioverfügbarkeit bei jungen Göttinger Minischweinen beträgt für As 7 - 58 % (n = 6), Pb 22 - 72 % (n = 6) und BaP 14 - 39 % (n = 4) (Hack et al., 2002: 270, Tab. 150). Die Schlussfolgerungen durch die Autoren sind, dass die Zugabe von Vollmilchpulver zum Testansatz die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden erhöht und die besten Übereinstimmungen mit den Ergebnissen aus den Tierversuchen liefern. Die Resorptionsverfügbarkeit aus unterschiedlichen Böden unterliegt einer erheblichen Streubreite, womit Einzelfallprüfungen notwendig werden.

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 E DIN 19738:2000-05 durchführten. Es wurden hauptsächlich Bodenverunreinigungen mit As, Cd und Pb bezüglich ihrer Resorptionsverfügbarkeit bewertet. Durch die Autoren werden folgende Schlussfolgerungen aufgeführt: bei Cd deutet sich eine pH-Abhängigkeit der Resorptionsverfügbarkeit an und die Verfügbarkeit von Pb ist anscheinend unabhängig vom Gesamtgehalt, wohingegen Ba, Cd, Cu und Zn mit steigenden Gesamtgehalten eine eher abnehmende Verfügbarkeitsquote besitzen. Das angewandte Konzept zur Durchführung von Einzelfallprüfungen nach Prüfwertüberschreitungen für den

Direktpfad Boden - Mensch hat sich in der Praxis bewährt. Zur Kostenreduzierung kann die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit der direkt zugänglichen Schicht (0 - 0,3 m uGOK) auf die Quote der darunter liegenden Schicht übertragen werden. Zur Beurteilung großflächiger Bodenbelastungen wird empfohlen, die gebietsbezogenen Verfügbarkeitsquoten zu bestimmen und anzuwenden. Die gebietsbezogenen Beurteilungswerte sind aus der Verteilung der Verfügbarkeitsquoten abzuleiten. Die Messungen zur Resorptionsverfügbarkeit sind nur innerhalb eines Unsicherheitsbereiches nötig; für Standort Osnabrück-Wüste z.B.: Pb (intensives Kinderspiel) = 100 - 250 mg/kg, Pb (Hausgarten) = 250 - 500 mg/kg und Cd (Hausgarten) = 2 - 5 mg/kg. Die daraus resultierende Ableitung von Maßnahmenwerte (Bezeichnung durch die Autoren) für Pb ergibt einerseits eine „weiche“ Maßnahme ab 70 mg Pb (resorptionsverfügbar) /kg Boden. Es werden somit Nutzungsempfehlungen oder -beschränkungen festgelegt. Andererseits gibt es eine „harte“ Maßnahme ab 150 mg Pb (resorptionsverfügbar) / kg Boden. Bei Überschreitung ist eine Sicherungs- oder Sanierungsmaßnahme zur Gefahrenabwehr notwendig.

Durch das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen veranlasste Untersuchungen auf Kinderspielflächen im Duisburger Süden (Gerbracht et al., 2006) brachten folgende Ergebnisse: die Resorptionsverfügbarkeit von Pb in 30 Oberbodenproben lag zwischen 8 und 85 %, wodurch eine Resorptionsverfügbarkeit für Pb im Duisburger Süden im Mittel mit 35 - 45% anzunehmen ist. Die Autoren leiten aus den Untersuchungen ab, dass die Verfügbarkeit des im Boden befindlichen Pb von der Ursache der Pb-Belastung im Boden sowie von der Bindungsform, in der das Pb im Boden vorliegt, abhängig ist. Für die Übertragbarkeit auf andere Einzelfälle sind die folgenden Kriterien zu prüfen: a) Grundlast der Blutbleibelastung, b) Expositionsbedingungen und c) Verfügbarkeit des im Boden befindlichen Pb. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien bringt eine Übertragung der Ergebnisse nur mit geringer Wahrscheinlichkeit eine Unterschätzung des damit verbundenen gesundheitlichen Risikos mit sich (Gerbracht et al., 2006).

In den Untersuchungen durch Rotard et al. (1999) wurden die Resorptionsverfügbarkeiten stoffbezogen aus fünf Bodenproben in der Mund/Magen- sowie der Darmphase separat analysiert (ohne Zusatz von Vollmilchpulver). Die Durchführung des Digestionsansatzes erfolgte unter Berücksichtigung der Mundphase, also unter Zusatz von synthetischem Speichel. Es konnten für einige Metalle folgende Resorptionsverfügbarkeiten nachgewiesen werden: bei As sind Steigerungen und

Absenkungen der Mobilisierbarkeit zu beobachten, weil As in sehr unterschiedlichen Formen an die Feststoffmatrix gebunden ist, dabei beträgt die Resorptionsverfügbarkeit in der Magenstufe 0,9 - 76,8 % und 1,8 - 65,8 % in der Darmstufe. Cd hat trotz niedriger Gesamtgehalte in den Bodenproben eine hohe Resorptionsverfügbarkeit von 64 - 100 % in der Magenstufe und 10 - 42 % in der Darmstufe. Cr besitzt eine relativ niedrige Resorptionsverfügbarkeit von 0 - 7,6 % in der Magenstufe und war in der Darmphase kaum nachweisbar; für Fe wurde eine sehr niedrige Resorptionsverfügbarkeit in der Magen- (0,03 - 1,4 %) sowie in der Darmpassage (0,07 - 0,2 %) nachgewiesen. Mn kann in der Magenphase mit bis zu 100 % sehr gut mobilisiert werden und wird in der schwach alkalischen Darmphase kaum ausgeflockt und behält eine Resorptionsverfügbarkeit von über 60 %. Pb wird in der Magenstufe gut mobilisiert (2,2 - 100 %), wohingegen in der Darmstufe Pb als Hydroxid ausflockt und an der Feststoffmatrix adsorbiert wird (1,4 - 5,7 %). Die Resorptionsverfügbarkeit von Hg wird durch die sehr unterschiedlichen Bindungsformen in der Matrix bestimmt und beträgt in der Magenstufe 35 % und in der Darmstufe 9,7 % (Untersuchung nur einer Probe). Die Elemente Cu, Ni und Zn können leicht Koordinationsverbindungen (Komplexverbindungen) eingehen, wodurch die Resorptionsverfügbarkeiten in der Darmphase gegenüber der Magenphase ansteigen können. Die Resorptionsverfügbarkeit von Cu in der Magenstufe ist zumeist recht hoch (9,1 - 100 %) und steigt in der Darmphase an (11,5 - 100 %). Die Resorptionsverfügbarkeit von Ni kann von der Magen- (9,1 - 100 %) zur Darmphase (10,3 - 97 %) ansteigen, aber nicht so stark wie im Fall von Cu. Für Zn sollte ähnliches erwartet werden, jedoch ist Zn in vielen Enzymen und Proteinen komplex gebunden, wodurch hohe Blindwerte an Zn in den Testmixturen analysierbar sind. Die Resorptionsverfügbarkeit von Zn in der Magenphase ist von 24 - 62 % nachweisbar und lässt sich in der Darmphase wegen zu hoher Blindwerte nicht mehr auswerten. In der Auswertung der Untersuchungsergebnisse konnte eine gute Korrelation ($r = 0,9492$) zwischen der Resorptionsverfügbarkeit für As in der Magenstufe und dem C_{org} -Gehalt nachgewiesen werden. Hingegen sind keine guten Korrelationen mit KAK_{pot} zu erhalten. Die Vergleichsuntersuchungen zwischen Schütteln und Rühren zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit.

Den Ergebnissen in Türk et al. (2001) liegen die Untersuchungen aus dem Landkreis Goslar mit großflächig schädlichen Bodenverunreinigungen zugrunde. Die mittleren Resorptionsverfügbarkeiten (Median mit der Anzahl n der untersuchten Bodenproben)

betragen für As 14,7 % (n = 33), für Cd 49 % (n = 39) und für Pb 8,1 % (n = 30). Bemerkenswert ist die maximale Resorptionsverfügbarkeit von 166 % bei Cd. Auf Nachfrage bei den Autoren ist dieser Wert messtechnisch bedingt, da der resorptionsverfügbare Gehalt auf den im Königswasseraufschluss ermittelten Schwermetallanteil bezogen wird, der Messfehlern unterliegt. Der im Königswasser ermittelte Anteil kennzeichnet nur näherungsweise bzw. nicht immer den Gesamtanteil der Substanz im Boden, d. h. den durch Totalaufschluss ermittelbaren Anteil. Der Gehalt im Totalaufschluss liegt i.d.R. höher als der im Königswasser, wo bei Schwermetallen nicht-extrahierbare Rückstände verbleiben. Andererseits unterliegt auch der Resorptionsverfügbarkeitswert Unsicherheiten. Kommt es dann zu einer ungünstigen Kombination, also Unterschätzung des Elementgehaltes im Feststoff und gleichzeitig Überschätzung des resorptionsverfügbaren Anteils, dann können unrealistische Resorptionsverfügbarkeitswerte > 100 % die Folge sein. Demzufolge muss man hier mit einer vollständigen Mobilisierung von Cd im Verdauungstrakt rechnen. Zudem handelte es sich in den Untersuchungen um eine Bodenprobe mit sehr geringem Cd-Gesamtgehalt und das zeigt, dass geringe Gehalte die Unsicherheiten der Aussage durchaus erhöhen können. Den Aussagen von Herrn Türk ist entgegenzusetzen, dass die Qualitätssicherungsmaßnahmen zur Durchführung der Untersuchungen gemäß DIN 19738:2004-07 eine Doppelbestimmung beinhalten, um möglichst diese Fehler zu vermeiden. Die Empfehlungen für eine korrekte Herangehensweise bei Bodenuntersuchungen werden in den Schlussfolgerungen aufgeführt (siehe Kapitel 5.3).

Anhand der Untersuchungsergebnisse wurden regionale Maßnahmenwerte abgeleitet, was kritisch zu betrachten ist, weil eine Regionalisierung von Prüf-, Maßnahmen- und Vorsorgewerten durch die Bodenschutzrechtsverordnung nicht vorgesehen ist. Die Umrechnung eines Prüfwertes in einen Maßnahmenwert kann nur dann erfolgen, wenn damit die wirksame Exposition des Schutzguts zutreffend beschrieben werden kann. Beim Direktpfad sollte dazu die Verteilung der regionalen Resorptionsverfügbarkeit möglichst schmal sein, was im vorliegenden Fall nicht gegeben war (Borries, 2002). Daher der Vorschlag durch Borries (2002), die Bezeichnung „regionaler Eingriffsschwellenwert (ESW_{reg})“ zu verwenden (in Anlehnung an den Begriff des Eingriffs im Verwaltungsverfahrensgesetz). Die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit erfolgt, wenn die mit der Analytik für den Prüfwert gemessene Belastung den ESW_{reg} überschreitet. Alternativ kann auch die Bezeichnung „Handlungsschwellenwert“ genutzt werden.

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 Bodenbelastungen der untersuchten Proben sind zum einen durch hohe geogene Grundbelastung (metallogenetische Situation sowie die intensive Vererzung) in den Erzgebirgsregionen und zum anderen durch lang andauernde bergmännische Förderung von Rohstoffen und deren lokale Verbreitung bedingt. Die durchschnittliche Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004 für verschiedene Regionen des Erzgebirges beträgt für As 13 - 30 %, Cd 35 - 59 %, Pb 15 - 33 % und U 25 - 31 %.

Auf internationaler Ebene ist zunächst die Bioaccessibility Research Group of Europe (BARGE) zu nennen. 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.

Die Analysen von Grøn (2005) wurden mit der RIVM-Methode (optimiertes Versuchsdesign in Anlehnung an das DIN-Verfahren) anhand von sechs Böden mit unterschiedlich nutzungsgeprägten Bodenverunreinigungen aus Dänemark durchgeführt. Die ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten betragen für Cd 35 - 85 %, für Pb 6 - 107 % und für Ni 12 - 32 %. Der Autor weist analog zu Hack et al. (2002) darauf hin, dass ein wesentliches Kriterium zur Anwendbarkeit des Verfahrens eine gute

Korrelation mit Ergebnissen aus in-vivo-Tests ist. Dieser Nachweis wurde für As und Cd bereits erbracht. Hingegen sind noch notwendige Vergleichsuntersuchungen für PAK und Ni erforderlich. Anhand dieser Studie kann die RIVM-Methode (ohne Nahrungsmittelzugabe) zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit für Metalle (Cd, Pb und Ni) und PAK empfohlen werden sowie zur quantitativen Abschätzung der Bioverfügbarkeit von Pb bei oraler Exposition (ohne Darmsimulation). Der Ansatz der relativen Resorptionsverfügbarkeit kann zur Evaluierung von Cd- und Pb-Gesamtgehalten im Boden zur Einhaltung von Bodenqualitätszielen und Grenzwerten (basierend auf reduzierte Bio-/Resorptionsverfügbarkeit) für eine flächenspezifische Risikobewertung empfohlen werden. Jedoch erlaubt der Ansatz keine generelle Verordnung von Bodenqualitätszielen und Grenzwerten für spezifische Schadstoffe und Bodentypen. Für Ni und PAK können die ermittelten Resorptionsverfügbarkeitswerte nur zur relativen Risikoabschätzung in Verbindung mit verschiedenen Bodentypen genutzt werden. Der Forschungsbedarf für zukünftige Risikoabschätzungen mittels Bio-/Resorptionsverfügbarkeit besteht in der Evaluierung der Redox-Bedingungen im Darm und die Auswirkung auf die Resorptionsverfügbarkeit (Wahl der aeroben/anaeroben Bedingungen für den Resorptionsverfügbarkeit-Test von Redox-empfindlichen Substanzen) sowie in der Beschreibung der Aufnahmemechanismen (Lösung und Absorption in verschiedenen Segmenten, mit verschiedenen Trägern, etc.). In einer zuvor durchgeführten Literaturrecherche durch Grøn & Andersen (2003) konnte bereits festgestellt werden, dass sich ein genereller Trend in den USA und Kanada hin zur Anwendung von Bio-/Resorptionsverfügbarkeitstests als ein zusätzliches Instrument in der Altlastenbewertung abzeichnet. In Großbritannien wird der Ansatz für Gebiete mit hohen geogen bedingten Metallgesamtgehalten angewandt und in den Niederlanden werden die erhobenen Daten für die flächenspezifische Einzelfallbestimmung genutzt.

Ein erster Ringversuch zur Resorptionsverfügbarkeit von As, Cd und Pb wurden durch Oomen et al. (2002) mit fünf in-vitro-Modellen (SBET-, DIN-, RIVM-, SHIME- und TIM-Methode; vgl. Tabelle 1) für drei verschiedene Referenzböden (F - Flander, O- Oker und M - Montana) durchgeführt. Es konnten große Spannweiten nachgewiesen werden: für As 6 – 95 % (F), 1 – 19 % (O) und 10 – 59 % (M); für Cd 7 – 92 % (F), 5 – 92 % (O) und 6 – 99 % (M); für Pb 4 – 91 % (F), 1 – 56 % (O) und 3 – 90 % (M). Die Durchführungen erfolgten z.T. mit und ohne Zusatz von Vollmilchpulver (gemäß der Tabelle 1). Die mit der DIN-Methode analysierten Werte belegen für alle drei Metalle jeweils mittlere

Quoten im Vergleich zu den anderen in-vitro-Modellen. Die TIM-Methode unterscheidet sich aufgrund des angelegten dynamischen Versuchsdesigns zu den anderen Methoden, indem die Bodenprobe stufenweise in der Magenphase der Absenkung des pH-Wertes von 5 auf 3,5 (30 min) und 2,5 (60 min) bis 2 (90 min) exponiert ist. Analog hierzu verhält es sich mit der Anhebung des pH-Wertes in der Darmphase von 6,5 (im Duodenum) zu 6,8 (im Jejunum) auf 7,2 (im Ileum). In den Vergleichsuntersuchungen von Oomen et al. (2002) wurden mit der TIM-Methode im Vergleich zu der DIN-Methode sehr vergleichbare (fast identische) Ergebnisse erzielt.

Durch van de Wiele et al. (2007) wurden Ergebnisse eines zweiten Ringversuchs zur Resorptionsverfügbarkeit von Pb veröffentlicht. Mit der PBET-, DIN-, RIVM-, SHIME- und TIM-Methode wurde eine real kontaminierte Bodenprobe untersucht. Die mittleren Resorptionsverfügbarkeiten für Pb betragen methodenübergreifend (ohne und mit Zusatz von Nahrungsmittelsurrogat) zwischen 7 und 47 %. Auffällig in den Untersuchungen waren die Unterschiede, ob mit oder ohne Zusatz von Nahrungsmitteln, wobei nur die beiden Verfahren RIVM und TIM vergleichbare Ergebnisse mit den in-vivo-Tests lieferten. Denn die RIVM- und TIM-Methode schätzten im Gegensatz zur PBET-, DIN- und SHIME-Methode die Resorptionsverfügbarkeit bei nüchternem Status höher ab, als im Status mit Nahrungsmittelsurrogat.

Durch das British Geological Survey veranlasste Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von As in Thailand wurden von Williams et al. (1998) veröffentlicht. Es wurden zwei Bodenproben sowie eine Haldenmaterialprobe mit einem sehr hohen As-Gehalt (20.000 mg/kg) mit der PBET-Methode analysiert. Die Ergebnisse der extrahierten As-Mengen mittels der PBET-Methode zeigen ungefähr um den Faktor 5 geringere Werte als die Gesamtkonzentration. Die mittlere Absorption von As aus dem Boden in der Magenphase nach 1 h beträgt 11,2 % (vom Gesamtgehalt) und steigt auf 18,9 % nach der Simulation der Dünndarmphase (nach 5,5 h). Für As im Haldenmaterial konnte eine mittlere Absorption von 10,9 % in der Magenphase und nach der Dünndarmphase von 35,7 % (nach 5,5 h) nachgewiesen werden. Die Versuche erfolgten ohne Nahrungsmittelzusätze, die die Bioverfügbarkeit im PBET-Modell reduzieren.

Ein dritter Ringversuch wurde mit dem von der BARGE entwickelten einheitlichen Extraktionsverfahren (UBM) unter der Leitung des BGS durchgeführt (Wragg et al.,

2009). An dem Ringversuch haben folgende internationale Institute teilgenommen: RIVM (Niederlande), DHI (Dänemark), INERIS (Frankreich), Universität von Ghent (Belgien), Ohio State Universität (USA), Royal Military College (Kanada) und BGS (England). Die Prüfmaterialien beinhalteten Schlackenmaterial, Böden, Flusssedimente und Hausstaub jeweils mit den prioritären Kontaminanten As, Cd und Pb. Zusätzlich wurden zwei standardisierte Referenzmaterialien bzw. -böden (NIST 2710 und 2711) eingesetzt. Die Wiederholpräzision und Vergleichspräzision (vgl. Glossar) wurden gemäß der ISO 5725-2:2002-12 berechnet. Die zusammengefassten Ergebnisse des Ringversuches durch Wragg et al. (2009):

Die mittlere relative Standardabweichung der Wiederholpräzision in der Magen- und Darmphase beträgt für As 6,9 %, Cd 6,7 % und Pb 14,6 % und ausschließlich in der Magenphase für As 5,7 %, Cd 3,4 % und Pb 3,6 %. Die mittlere relative Standardabweichung der Vergleichspräzision (auch Vergleichsstandardabweichung) ergab in der Magen- und Darmphase für As 25,9 %, Cd 35,3 % und Pb 81,4 % und ausschließlich in der Magenphase für As 29,5 %, Cd 7,0 % und Pb 22,8 %.

In einem zusätzlichen Versuch wurde der Einfluss der Verweilzeit auf die Resorptionsverfügbarkeit von As in der Darmphase von 4 h im Gegensatz zu 3 h untersucht. Mit dem UBM-Verfahren wurden nach mit einer Extraktionszeit von 3 h höhere Resorptionsverfügbarkeiten für As bestimmt, als nach der standardisierten Extraktionszeit von 4 h.

Sehr aktuelle Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Cr mit dem UBM-Verfahren wurden von Broadway et al. (2010) veröffentlicht. Mit 5 % wird die durchschnittliche orale Resorptionsverfügbarkeit von Cr(Gesamt) in der Magen- und Darmphase angegeben. Cr(VI) war in den Extrakten nicht detektierbar. Der Grund hierfür ist die pH- und C_{org} -bedingte Reduktion zu Cr(III), das überwiegend als Cr(III)-Huminkomplexe nachgewiesen werden kann.

Erste Untersuchungen mit dem einheitlichen Resorptionsverfügbarkeitsverfahren (UBM-Methode) stammen aus Frankreich von Caboche (2009) im Rahmen Ihrer Dissertation. Das Verfahren wurde durch Experten der BARGE ungefähr im Jahr 2005 entwickelt. Für 15 Böden von drei unterschiedlichen Flächen konnten große Spannweiten in der Resorptionsverfügbarkeit von As (3 - 78 %), Pb (8 - 82 %) und Cd (12 - 91 %), mit Ausnahme von Sb (< 20 %), nachgewiesen werden.

Ebenfalls mit dem einheitlichen UBM-Verfahren untersuchten Roussel et al. (2010) städtische Oberbodenkontaminationen im Norden Frankreichs aus historisch bedingter atmosphärischer Emission mit Cd, Pb und Zn. Es wurde folgende Resorptionsverfügbarkeit in der Magen- und Darmphase ermittelt: für Cd 31 %, Pb 32 % und Zn 23 %. Nur in der Magenphase waren die Werte um mindestens den Faktor 2 höher: Cd 68 %, Pb 62 % und Zn 47 %. Die Autoren haben signifikante Korrelationen (R^2 von 0,87 - 0,98) zwischen der mobilisierbaren Konzentration mit UBM, dem Gesamtgehalt der Probe und den Bodeneigenschaften festgestellt. Folgende Zusammenhänge wurden gefunden: die Resorptionsverfügbarkeit von Cd in der Magenphase ist vom Fe-Anteil und in der Magen-/ Darmphase vom N-Anteil im Boden abhängig, der mobilisierbare Pb-Anteil in der Magenphase wird beeinflusst durch den Karbonat- und Eisenanteil und in der Magen-/ Darmphase durch den N-Anteil und dem pH-Wert, der Tongehalt bestimmt den mobilisierbaren Zn-Anteil in der Magen-/ Darmphase. Die Autoren begründen diese Beziehungen „durch Interaktionen von Metallen mit den unterschiedlichen Bodenkompartmenten“ (Roussel et al., 2010; S. 951). Die Ergebnisse sind gut vergleichbar mit den Ringversuchsuntersuchungen durch Wragg et al. (2009).

Mit Proben aus dem gleichen Untersuchungsgebiet ermittelten Pelfrêne et al. (2011) die Resorptionsverfügbarkeit von Cd, Pb und Zn mit der UBM-Methode. Es wurden relativ gut vergleichbare Ergebnisse erzielt: für Cd 82 %, Pb 55 % sowie Zn 33 % in der Magenphase und in der Magen-/ Darmphase für Cd 45 %, Pb 20 % sowie Zn 10 %. Wieso die Ergebnisse mit denen von Roussel et al. (2010) so verschieden sind, kann nicht erklärt werden. Ebenso wenig die schlechte Übereinstimmung mit den Ringversuchsergebnissen, die von den Autoren nicht genannt werden.

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 die Arbeitsgruppe Juhasz et al. (2007a, 2009, 2010) Vergleichsuntersuchungen zwischen der Resorptionsverfügbarkeit (in-vitro) und der Bioverfügbarkeit (in-vivo) für As, Cd und Pb angestellt.

Mit dem von Ruby et al. (1996) entwickelten Digestionsmodell (PBET) wurde folgende Resorptionsverfügbarkeiten aufgezeigt. Für Pb beträgt die Resorptionsverfügbarkeit 1,3 - 83 % in der Magenphase und 0,6 - 54 % in der Darmphase, für As 31 - 50 % (berechnet

aus durchschnittlich gelöste As-Menge in der Dünndarmsimulation dividiert durch Gesamt-Gehalt von As). In Tierversuchen wurden Bioverfügbarkeitsquoten für As von 20 % (Affen) bis 48 % (Kaninchen) gemessen, womit die PBET-Ergebnisse die potenzielle Bioverfügbarkeit überbewerten. Für Pb konnte durch in-vivo-Versuche (mit Sprague-Dawley-Ratten) eine Bioverfügbarkeit von 8,7 - 41 % nachgewiesen werden. Mit Hilfe eines linearen Regressionsmodells konnte zu den in-vitro-Tests ein Bestimmtheitsmaß von $r^2 = 0,93$ ($n=7$) belegt werden. Die Autoren schlussfolgern aus den Ergebnissen, dass die Abschätzung der flächenspezifischen Bioverfügbarkeiten von Pb und As aus Böden mittels der PBET-Methode für die Expositionsabschätzung im Einzelfall geeignet ist. Die im PBET ermittelte Bioverfügbarkeit für As von 10 - 25 % in Böden und Hausstaub wurde durch die staatliche Regulierungsbehörde (Oklahoma und Michigan) für den Gebrauch bei flächenspezifischen Expositionsabschätzungen akzeptiert. Weitere Ergebnisse sind, dass die Lösung von Pb in der Magenphase stark pH-abhängig ist, da die Höhe der Lösung bis auf 65 % sinkt (durchschnittlich 57 %), wenn der pH-Wert in der Magensimulation von 1,3 auf 2,5 angehoben wird. Die Löslichkeit von As sinkt dabei um nur 16 %. Deshalb ist die pH-Überwachung in der Magenphase für As weniger wichtig als für Pb. Durch die Neutralisation in der Dünndarmsimulation ist die Pb-Menge aus der Lösung höher als die von As, was im Einklang mit Adsorptions- und Ausfällungsprozessen von Pb (nicht aber As) im neutralen pH-Bereich steht. Die Unterschiede in den Bioverfügbarkeiten zwischen den Kaninchen- und Affen-Versuchen sind mehr in der Physiologie der Tiere als in der Bodenmatrix begründet. Der organische Kohlenstoff stellt eine Sorptionsoberfläche für im Boden vorkommendes Pb dar, das im Magen-Darm-Trakt desorbiert werden kann. Die mit dem Digestionsmodell PBET erhobenen Daten aus verschiedenen Arbeiten werden in Ruby (2004) dokumentiert und evaluiert. Die Methode eignet sich demnach für die Metalle As, Pb, Cd sowie bedingt für Hg und Ni. Nachfolgend werden die Ergebnisse mit der PBET-Methode einiger Anwender aufgeführt.

In den Vergleichsuntersuchungen durch Rodriguez et al. (1999) mit dem in-vitro-Verfahren IVG und IVG-AB (unter Zusatz von Eisenhydroxid-Gel als Adsorber) und einem in-vivo-Modell (Jungschweine) wurden gute Zusammenhänge belegt. Es wurden 15 real kontaminierte Böden verwendet. Eine lineare Korrelation wurde zwischen extrahiertem As im IVG-Modell (Magen- bzw. Darmphase) und in-vivo-Versuch ($r = 0,83$ und $0,82$) sowie IVG-AB-Modell und in-vivo-Versuch ($r = 0,80$ und $0,79$) nachgewiesen.

Die relative Bioverfügbarkeit von As im Tierversuch betrug 2,7 - 42,8 % und wurde durch die UEF (urinary excretion fraction; ausgeschiedene Fraktion über den Urin) ermittelt. In den Versuchen mit dem PBET-Modell konnte keine gute statistische Äquivalenz zwischen dem in-vivo-Versuch ($r = 0,51$ und $0,75$) abgeleitet werden.

In einer Literaturrecherche durch Rodriguez et al. (2003) wurden die mittleren Resorptionsverfügbarkeiten für As unter Einsatz von einfachen Extraktionsmethoden in folgender Reihenfolge zusammengetragen: Ammonium-Oxalat (53,6 %) \geq Hydroxylamin-Hydrochlorid (51,7 %) > Phosphat (10,5 %), Natriumacetat (7,16 %) > Wasser (0,15 %). Die stärkste Korrelation zwischen gemessenem As bei Extraktionsmethoden und verfügbarem As im Tierversuch (durchschnittlich extrahiertes As 25,6 %) wurde für die Hydroxylamin-Hydrochlorid-Methode berechnet ($r = 0,88$). In Vergleichsuntersuchungen mit Schweinen wurde eine relative Bioverfügbarkeit für As von 25,6 % detektiert. Die Autoren schlussfolgern, dass die derzeitigen Boden-Extraktionsmethoden nicht genauer sind als die in-vitro-Gastrointestinal-Methode (IVG) von Rodriguez et al. (1999).

Ebenfalls Vergleichsuntersuchungen zwischen in-vivo- (Jungschweine) und in-vitro-Versuchen (IVG mit und ohne Teig als Nahrungsmittelsurrogat) stellten Schroder et al. (2004) an. Die gemessene mittlere Resorptionsverfügbarkeit für Pb durch das IVG-Verfahren in der Magenphase (GE) betrug mit Teig 23 % und ohne Teig 32,2 %, in der Darmphase (IE) mit Teig 0,56 % und ohne Teig 1,06 %. Es konnten bedingt gute lineare Korrelationen zwischen IVG-GE mit Teig ($r > 0,76$), IVG-IE mit Teig ($r > 0,56$) und IVG-GE ohne Teig ($r > 0,81$) gegenüber den gemessenen Bioverfügbarkeiten von Pb bewiesen werden. Nach Ansicht der Autoren besteht die Möglichkeit, dass die Phytinsäure durch Zugabe von Teig die Resorptionsverfügbarkeit von Pb reduziert. Neben Pb ist die IVG-Methode ebenfalls zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von As und Cd geeignet.

Den Effekt eines „Dosierrägers“ (dosing vehicle) bzw. eines Nahrungsmittelsurrogats (hier eine teigähnliche Masse) auf die Resorptionsverfügbarkeit von As untersuchten Basta et al. (2007) mit der IVG-Methode. Die Ergebnisse zeigen, dass der Teig kaum Veränderungen der Resorptionsverfügbarkeit in der Magenphase verursacht, hingegen signifikant in der Darmphase. Die Autoren vermuten als Ursache Ligandenaustausch-Reaktionen von Arsenaten mit Phosphaten im Teig.

Den Effekt der Bodenalterung auf die Resorptionsverfügbarkeit von As, Cr und Pb mittels des PBET-Verfahrens beschreiben Fendorf et al. (2004) an zwei Proben. Die zwei gespikten Proben (also frisch kontaminiert) stammen von einer Bodenprobe, aber aus unterschiedlichen Bodenhorizonten. Der A-Horizont ist gekennzeichnet durch einen höheren pH-Wert, höheren Anteil an organischer Bodensubstanz (OM), geringeren Ton- und Schluffanteil. In fast allen Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass sich mit steigendem Alter der Bodenkontamination (bis 400 d) die Mobilisierbarkeit von As sowie Cr signifikant ($r^2 > 0,91$) und von Pb geringfügig ($r^2 = 0,1 - 0,6$) verringert. Während der ersten 100 d nach der Kontamination nahm die Resorptionsverfügbarkeit mit dem PBET-Modell exponentiell ab. Die Abnahme der austauschbaren Fraktion von As, Cr und Pb (bestimmt im MgSO₄-Extrakt) und die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit korrelieren sehr gut miteinander. Dies gibt Hinweise für eine tatsächliche Veränderung der Rückhalte Mechanismen über diesen Zeitraum. Die Autoren fassen zusammen, dass die Mobilisierung der Metalle im Digestionsmodell begrenzt ist (Gleichgewichtseinstellung z.T. schon nach 14 d) und dass die chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften (Ionenaustauschkapazität, Porenvolumen) den wesentlichen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit besitzen.

Meunier et al. (2011a) haben zu den Effekten der Alterung und der organischen Bodensubstanz (OM) auf die Resorptionsverfügbarkeit von As Versuche mit dem PBET-Verfahren durchgeführt und dabei festgestellt, dass eine OM > 25 % dazu führen kann, dass die Resorptionsverfügbarkeit von As ansteigt. Durch die Autoren konnte die Alterung der As-Kontamination (bis zu 2 a) mit der organischen Bodensubstanz so in Verbindung gesetzt werden, dass in 15 von 31 Proben, für die jeweils vor Versuchsbeginn eine Resorptionsverfügbarkeit > 30 % und eine organische Bodensubstanz > 25 % ermittelt wurden, die Resorptionsverfügbarkeit von As mit der Zeit signifikant ansteigt.

In den Vergleichsuntersuchungen von Juhasz et al. (2007a, 2009, 2010) wurden die Resorptionsverfügbarkeiten von As, Cd und Pb analysiert. Mit 12 unterschiedlich kontaminierten Böden verschiedener historischer Nutzungen wurden die Bioverfügbarkeiten von As im Tierversuch (Schweine/Large White swine) bestimmt und im Ergebnis zwischen 6,9 % und 74,7 % erhalten. Mit identischen Proben wurden mit der SBET-Methode Mobilisierbarkeiten von 5 - 89 % aufgezeigt. Im Vergleich der in-vitro und in-vivo ermittelten Daten mit 12 Böden lässt sich eine lineare Korrelation von

$r^2 = 0,92$ ableiten. Die hohe Schwankungsbreite resultiert aus den unterschiedlichen Böden, die getestet wurden (Juhasz et al., 2007a).

Die Resorptionsverfügbarkeit von Pb in zwei unterschiedlichen Böden wurde mittels der SBRC-Methode für die Magenphase sowie die Darmphase bestimmt (Juhasz et al., 2009). Die Bioverfügbarkeit resultiert aus Tierversuchen (Schweine). Die Resorptionsverfügbarkeit schwankte in der Magenphase zwischen 35,7 - 64,1% und verringert sich auf 1,2 - 2,7% in der Darmphase. Die berechnete relative Resorptionsverfügbarkeit aus beiden Phasen beträgt zwischen 11,7 - 26,1 %. Das Bestimmtheitsmaß zwischen beiden Ansätzen ist $r^2 = 0,53$.

Die Vergleichsuntersuchungen durch Juhasz et al. (2010) für Cd basieren auf in-vivo-Tests mit Mäusen und auf in-vitro ermittelten Daten aus der Literatur (SBRC-, IVG-, PBET- und DIN-Methode). Die relative Bioverfügbarkeit betrug zwischen 10,1 - 92,1 %, was ein Bestimmtheitsmaß im Vergleich zu den Ergebnissen mit den in-vitro-Modellen von $r^2 = 0,348 - 0,835$ ergibt. Das PBET-Modell hat dabei die höchste Übereinstimmung $r^2 = 0,835$.

Den Effekt der Partikelgröße auf die gemessene Resorptionsverfügbarkeit anhand von 29 Bodenproben ist in Smith et al. (2009) belegt. Die mittlere Resorptionsverfügbarkeit von As mittels SBET-Methode steigt demnach mit abnehmender Partikelgröße: 25 % (250 μm -Fraktion), 33 % (100 μm -Fraktion) und 42 % (10 μm -Fraktion). Der As-Gesamtgehalt in den Proben der jeweiligen Fraktion verhält sich ähnlich. Generell war der resorptionsverfügbare Anteil von As kleiner als 50 % und in anthropogen verunreinigten Böden höher (23 - 34 %) als in geogen belasteten Proben (6,6 %). Es konnte gezeigt werden, dass das As in anthropogen verunreinigten Böden in Verbindung mit der amorphen Eisenfraktion (z.B. Fe(III)-Hydroxid) steht und hingegen das geogene As mit schlecht löslichen Fe(II)-Sulfid. Aus vorherigen Untersuchungen (Smith et al., 2008) konnten die Autoren bereits ableiten, dass die amorphe Eisenphase den wesentlichen Anteil zum gelösten, mobilisierten As im SBET-Modell beiträgt bedingt durch die Desorption und/oder Solubilisierung von Eisenhydroxidoberflächen.

Barnett & Turner (2001) analysierten die Resorptionsverfügbarkeit von Hg in fluviatilen Sedimenten aus Überschwemmungsgebieten unterschiedlicher Beprobungstiefen. Die angewandte Extraktionsmethode wird nicht eindeutig benannt, ist aber der PBET-Methode mit dem Extraktionsmittel HCl in der Magenphase sehr ähnlich. In der

Magenphase herrscht ein pH-Wert von 2,5 und in der Darmphase von 6,5 vor. In 20 getesteten Böden mit Gesamtgehalten von 15 - 2.630 mg/kg wurde eine mittlere Resorptionsverfügbarkeit für Hg von 5,3 % nachgewiesen, wobei nur fünf Proben eine Resorptionsverfügbarkeit > 5 % aufweisen und davon eine 46 %. Somit ergibt sich eine mittlere Resorptionsverfügbarkeit von 3,2 % für die 19 Proben (ohne die Probe mit 46 %). Die Böden aus tieferen Bodenschichten besitzen dabei eine höhere durchschnittliche Verfügbarkeit (3,6%) als die Böden der oberflächennahen Probenahme (1,6 %). Dies spricht für eine Verlagerung der höher wasserlöslichen Hg-Form von der Oberfläche in die Tiefe durch Wasserinfiltration.

Den Einfluss der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Böden auf die Resorptionsverfügbarkeit von Cr(III) untersuchten Stewart et al. (2003a). Es wurden 19 Böden überwiegend horizontspezifisch mit der PBET-Methode (nur Magenphase) untersucht. Die Gesamtgehalte an Cr_{Gesamt} reichten von 736 - 17.460 mg/kg. Die resorptionsverfügbaren Cr(III)-Anteile schwanken zwischen 3,0 - 54,7 % (nach 1 d) und 1,5 - 35,5 % (nach 100 d). Die Auswirkungen der Alterung, der Bodeneigenschaften und des Bodenhorizontes auf die Resorptionsverfügbarkeit von Cr(III) konnten mit diesen und zusätzlichen Versuchen (Stewart et al., 2003b) bewiesen werden. Somit steigt die Resorptionsverfügbarkeit von Cr(III) mit der Entnahmetiefe sowie mit zunehmenden Ton- und gleichzeitig abnehmendem organischen (TOC) und anorganischen (TIC) Kohlenstoffanteil. Mit zunehmender Alterung verringert sich die Resorptionsverfügbarkeit. Der Alterungseffekt kann durch stärkere Oberflächenbindungen von Cr an Bodenpartikeln oder schwächeren Ausfällungsreaktionen erklärt werden. Die Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit des Bodenhorizonts wird maßgeblich durch Verlagerungsprozesse bestimmt. Die geringere Resorptionsverfügbarkeit mit steigenden TIC begründen die Autoren damit, dass die Anwesenheit von TIC die Bildung von festen Cr(III)-Hydroxiden begünstigt. Diese Hydroxide (z.B. Cr(OH)₃) fallen aus, überdecken die Oberfläche der Bodenpartikel und sind unter sauren Bedingungen, wie im künstlichen Magensaft der PBET-Methode, nur bedingt löslich und somit schwer resorptionsverfügbar. Mit steigendem Tonanteil nimmt die Resorptionsverfügbarkeit ebenfalls zu, da in Tonmineralen eher negativ geladene Flächen auf den Oberflächen überwiegen, aufgrund isomorpher Substitution, und dadurch die Kationen (Cr³⁺) durch die negativ geladenen Flächen angezogen werden und schwache, elektrostatische Bindungen entstehen. Mit steigender Oberflächengröße der Bodenpartikel, die durch

höhere Tonmineralanteile begünstigt wird, steigt die Fähigkeit, mehr Cr im Boden zu adsorbieren und im künstlichen Magensaft in Lösung überzugehen.

Das nordamerikanische Äquivalent zur BARGE ist Bioaccessibility Research Canada (BARC), die sich mit Studien zur Resorptionsverfügbarkeit anorganischer sowie organischer Bodenkontaminanten beschäftigt und dabei Institutionen aus Wissenschaft, Wirtschaft und Politik zusammenführt. Anfang des Jahres 2011 veröffentlichte die BARC die Ergebnisse eines Ringversuches zur Resorptionsverfügbarkeit von Metallen mit standardisiertem Referenzmaterial (NIST 2710) in Zusammenarbeit mit verschiedenen Institutionen aus Europa und Nordamerika (Koch et al., 2011). Dabei kamen insgesamt 17 unterschiedliche in-vitro-Verfahren zum Einsatz, darunter waren neben vielen einfachen Verfahren (Simulation des Magentraktes) auch die physiologienahen Verfahren IVG, PBET, RIVM, SHIME und UBM. Neben dem Extraktionsprinzip unterscheiden sich die angewandten in-vitro-Modelle in ihren experimentellen Details, besonders im W/F-Verhältnis sowie den pH-Werten. In Kürze die wesentlichen Ergebnisse des Ringversuches:

Die Wiederholpräzisionen des eingesetzten Referenzmaterials NIST 2710 waren gut, denn für die meisten Elemente konnte in allen Phasen (Magen und Darm) eine relative Standardabweichung der Wiederholpräzision von unter 15 % abgeleitet werden. Die prozentuale Vergleichspräzision (Vergleichsstandardabweichung; vgl. Glossar) von fünf prioritären Metallen war: As 22 - 44 %, Cd 11 - 41 %, Cu 15 - 30 %, Pb 45 - 83 % und Zn 18 - 56 %. Generell waren die Wiederholpräzisionen und Vergleichspräzisionen für die Magenphase besser als für die Magen- und Darmphase. Die berechneten Mittelwerte aller Ergebnisse zu den gemessenen Resorptionsverfügbarkeiten aus dem Hauptlabor und den individuellen Prüflaboratorien sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Ringversuch-Ergebnisse der BARC – Resorptionsverfügbarkeit (RV) (Mittelwerte in %) für ausgewählte Metalle (Referenzmaterial NIST 2710; 17 in-vitro-Verfahren) (Quelle: Koch et al., 2011: 51)

Verdauungsstufe im in-vitro-Verfahren	Resorptionsverfügbarkeit (in %)				
	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Magenphase	42 - 48	73 - 76	63 - 74	59 - 61	28 - 30
Magen- und Darmphase	31 - 34	45 - 51	50 - 58	17 - 19	13 - 19

Die OECD hat verschiedene Handlungsempfehlungen für akute orale Toxizitätstests von Chemikalien veröffentlicht. 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 zu den organischen Kontaminanten als nicht relevant betrachtet.

Die recherchierten oralen Resorptionsverfügbarkeiten, die mit den unterschiedlichen in-vitro-Verfahren ermittelt wurden, sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Die Zusammenfassung der ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten erfolgt unter stoffspezifischer Berücksichtigung der recherchierten Referenzen, der eingesetzten Matrix, des verwendeten Extraktionsverfahren sowie der Ausgangsgehalte in Proben. Überwiegend werden die mittleren Gesamtgehalte sowie mittleren Resorptionsverfügbarkeiten (Mittelwerte) angegeben. Teilweise werden die Spannweiten der ermittelten Ergebnisse oder die Maximalwerte (*) wiedergegeben. Eingeschränkt wird auch die Anzahl der getesteten Böden oder der Boden-pH-Wert angegeben.

Zum Vergleich sind die bisher angenommenen stoffspezifischen Resorptionsquoten (UBA, 1999; SMUL, 2006), die die entsprechenden Bewertungsmaßstäbe für die Ableitung der Prüfwerte der BBodSchV (BMU, 1999) begründen, grau hinterlegt. Am Ende der Tabelle 5 befindet sich die Legende. Die Literaturrecherche umfasst jedoch nicht alle bisher durchgeführten experimentellen in-vitro-Untersuchungen zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit von Metallen resp. Organische Kontaminanten, beinhaltet aber die wesentlichen und meist zitierten Arbeiten. Insbesondere für die DIN 19738 wurden die ausschlaggebenden sowie veröffentlichten Vergleichsuntersuchungen berücksichtigt.

Tabelle 5: Recherchierte orale Resorptionsverfügbarkeiten für ausgewählte Metalle

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	Resorptionsverfügbarkeit [%]	Referenz
As	Boden			100	UBA, 1999
As	k. A.	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	25 - 105	6 - 7	Berghof GmbH, 2007
As	RkB; n=158; pH 6,2	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	140	30	Büschel et al., 2010

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	Resorptionsverfügbarkeit [%]	Referenz
As	RkB; n=108; pH 5,6	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	261	13	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=108; pH 5,9	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	67,5	24	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=84; pH 5,9	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	58	26	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=28; pH 5,6	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	68	21	Büschel et al., 2010
As	RkB; n=100; pH 5,9	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	118	14	Büschel et al., 2010
As	RkB	E DIN 19738:1999 unter Zusatz von Vollmilchpulver	2,2 - 199	5 - 60	Hack et al., 2002
As	RkB; n=12; pH 5,2-8,8	SBET-Methode	42 - 1.114	5 - 89	Juhasz et al., 2007a
As	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	55 - 82	6 - 95	Oomen et al., 2002
As	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	206 - 236	1 - 19	Oomen et al., 2002
As	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	81 - 103	10 - 59	Oomen et al., 2002
As	RkB und Bodenmaterial	2 Digestionsmethoden (IVG, PBET)	401 - 17.460	8,26 - 16,7	Rodriguez et al., 1999
As	RkB	Einfache Extraktion mit Hydroxylamin-Hydrochlorid	233 - 17.500	51,7	Rodriguez et al., 2003
As	RkB	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	4,8 - 679	1 - 77*	Rotard et al., 1999
As	RkB und Bodenmaterial	PBET-Methode (Darmphase)	170 - 3.900	31 - 50	Ruby et al., 1996
As	RkB; n=29; Fraktion: < 250 µm < 100 µm < 10 µm	SBET-Methode (Magenphase)	13 - 12.781	25 33 42	Smith et al., 2009
As	RkB	DIN 19738:1999 (Speichel-Magen-Darmmodell)	25 - 12.000	3 - 25,5	Türk et al., 2001
As	RkB und Bodenmaterial	PBET-Methode (Magenphase)	1.406 - 2.123	11,2	Williams et al., 1998
As	RkB und Bodenmaterial	PBET-Methode (Darmphase)	1.406 - 2.123	18,9	Williams et al., 1998
As	Haldenmaterial	PBET-Methode (Magenphase)	20.000	10,9	Williams et al., 1998
As	Haldenmaterial	PBET-Methode (Darmphase)	20.000	35,7	Williams et al., 1998
Cd	Boden			5	UBA, 1999
Cd	RkB; n=158; pH 6,2	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	3,45	58,8	Büschel et al., 2010
Cd	RkB; n=108; pH 5,6	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	1,2	39,9	Büschel et al., 2010
Cd	RkB; n=100; pH 5,9	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	1,4	35,4	Büschel et al., 2010
Cd	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darmmodell)	0,26 - 28	35 - 85	Grøn, 2005
Cd	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	14 - 18	7 - 92	Oomen et al., 2002
Cd	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	1 - 19	5 - 92	Oomen et al., 2002
Cd	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	35 - 41	6 - 99	Oomen et al., 2002
Cd	RkB	UBM-Methode (Magen- und Darmphase)	2,4 - 13	1,4 - 4,2*	Pelfrène et al., 2011
Cd	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	0,33 - 1,6	10 - 100*	Rotard et al., 1999

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	Resorptionsverfügbarkeit [%]	Referenz
Cd	RkB	UBM-Methode (Magen- und Darmphase)	3,1 - 31,4	16 - 59*	Roussel et al., 2010
Cd	RkB	DIN 19738:1999 (Speichel-Magen-Darmmodell)	2 - 64	15,7 - 166,7	Türk et al., 2001
Cd	RkB	E DIN 19738:1999 unter Zusatz von Vollmilchpulver	0,6 - 66	35 - 83	Hack et al., 2002
Cr (VI)	Boden			5 **	SMUL, 2006
Cr	RkB	UBM-Methode (Magen- und Darmphase)	65 - 229	1 - 31	Broadway et al., 2010
Cr	RkB	E DIN 19738:1999 unter Zusatz von Vollmilchpulver	54 - 183	4 - 54	Hack et al., 2002
Cr	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	0,5 - 33	0 - 7,6	Rotard et al., 1999
Cr(III)	RkB; n=35	PBET-Methode (Magenphase)	736 - 17.460	1,5 - 54,7	Stewart et al., 2003a
Cu	Boden			50	SMUL, 2006
Cu	k. A.	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	170 - 300	46 - 51	Berghof GmbH, 2007
Cu	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	14 - 1.550	9,1 - 100*	Rotard et al., 1999
Fe	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	9.720 - 38.970	0,03 - 1,4*	Rotard et al., 1999
Hg, anorg.	Boden			7	UBA, 1999
Hg	RkB	Entwicklung der DIN 19738		7 - 10	Barkowski et al., 1998
Hg	k. A.	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	3 - 5	6 - 10	Berghof GmbH, 2007
Hg	RkB	E DIN 19738:1999 unter Zusatz von Vollmilchpulver	0,1 - 38	7 - 52	Hack et al., 2002
Hg	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	609	9,7 - 35*	Rotard et al., 1999
Hg, org.	Boden			100	UBA, 1999
Mn	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	178 - 4.060	3,2 - 100*	Rotard et al., 1999
Ni	Boden			6	UBA, 1999
Ni	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darmmodell)	10 - 69	12 - 32	Grøn, 2005
Ni	RkB	E DIN 19738:1999 unter Zusatz von Vollmilchpulver	11 - 77	8 - 54	Hack et al., 2002
Ni	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	5,7 - 23	9,1 - 100*	Rotard et al., 1999
Pb	Boden			50 (Kinder)	UBA, 1999
Pb	RkB	E DIN 19738:2000 unter Zusatz von Vollmilchpulver	26,5 - 649	25 - 70	Barkowski et al., 2003
Pb	RkB	E DIN 19738:2000 unter Zusatz von Vollmilchpulver	< 2 - 7.900	5 - 100	Barkowski et al., 2003
Pb	k. A.	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	400 - 600	26 - 35	Berghof GmbH, 2007
Pb	RkB; n=158; pH 6,2	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	425	33	Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=108; pH 5,6	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	115	15	Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=108; pH 5,9	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	140	24	Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=84; pH 5,9	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	110	24	Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=28; pH 5,6	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	99,5	28	Büschel et al., 2010
Pb	RkB; n=100; pH 5,9	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	142	17	Büschel et al., 2010

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	Resorptionsverfügbarkeit [%]	Referenz
Pb	RkB	DIN 19738: 2004	31 - 2.200	6 - 90	Gerbracht et al., 2006
Pb	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darmmodell)	33 - 3.900	6,1 - 107	Grøn, 2005
Pb	RkB	E DIN 19738:1999 unter Zusatz von Vollmilchpulver	32 - 5.420	11 - 70	Hack et al., 2002
Pb	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	612 - 730	4 - 91	Oomen et al., 2002
Pb	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	5.454 - 6.380	1 - 56	Oomen et al., 2002
Pb	RM	5 Digestionsmethoden (SBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM)	1.022 - 1.082	3 - 90	Oomen et al., 2002
Pb	RkB	UBM-Methode (Magen- und Darmphase)	105 - 824	6 - 172*	Pelfrène et al., 2011
Pb	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	8 - 3.050	1,4 - 100*	Rotard et al., 1999
Pb	RkB	UBM-Methode (Magen- und Darmphase)	95 - 3.026	14 - 63*	Roussel et al., 2010
Pb	RkB und Bodenmaterial	PBET-Methode (Magenphase)	1.388 - 10.230	1,3- 83	Ruby et al., 1996
Pb	RkB und Bodenmaterial	PBET-Methode (Darmphase)	1.388 - 10.230	0,6 - 54	Ruby et al., 1996
Pb	RkB	IVG-Methode (Magenphase)	1.270 - 14.200	32,2	Schroder et al., 2004
Pb	RkB	IVG-Methode (Darmphase)	1.270 - 14.200	1,06	Schroder et al., 2004
Pb	RkB	DIN 19738:1999 (Speichel-Magen-Darmmodell)	240 - 44.000	0,5 - 23,0	Türk et al., 2001
Pb	RM	5 Digestionsmethoden (PBET, DIN, RIVM, SHIME, TIM – mit und ohne Zusatz Nahrungsmittelsurrogat)	3.060	7 - 47	van de Wiele et al., 2007
U	RkB; n=26; pH 5,8	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	2,91	30,8	Büschel et al., 2010
U	RkB; n=24; pH 6,0	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	2,09	24,9	Büschel et al., 2010
Tl	Boden			100	UBA, 1999
V	Boden			n. a.	UBA, 1999
Zn, anorg.	Boden			100	Stubenrauch et al., 1997
Zn	k. A.	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	300 - 450	19 - 66	Berghof GmbH, 2007
Zn	RkB	UBM-Methode (Magen- und Darmphase)	182 - 1.250	15 - 251*	Pelfrène et al., 2011
Zn	Böden und Bodenmaterial	Entwicklung der DIN 19738 (Magen- und Darmphase)	75 - 716	13,8 - 62*	Rotard et al., 1999
Zn	RkB	UBM-Methode (Magen- und Darmphase)	326 - 6.908	8 - 47*	Roussel et al., 2010

Legende	
<i>grau hinterlegt</i>	angenommene Werte zur Resorptionsquote
*	Maximalwert
**	schlecht abgesichert
k. A.	keine Angabe
n	Anzahl der Datensätze
n. a.	nicht abgeleitet
pH	Boden-pH-Wert
RkB	Real kontaminierter Boden
RM	Referenzmaterial

4.1.2 Organische Kontaminanten

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

- BaP, HCH, MKW, PAK, PCB und PCDD/PCDF

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, 2010; unveröffentlicht).

Analog zu den Metallen stammen die grundlegenden Arbeiten zur E DIN 19738:2000 (Entwurf) für die PAK von der AG Hack & Selenka (Hack et al., 2002) sowie der IFUA-Projekt GmbH (Barkowski et al., 2000). Es wurden ebenfalls Vergleichsuntersuchungen mit Minischweinen durchgeführt. Bei Hack et al. (2002) betrug die Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus 22 real kontaminierten Böden zwischen 7 - 61 %. Wohingegen im Tierversuch für BaP aus 7 real kontaminierten Böden eine mittlere relative Bioverfügbarkeit von 14 - 39 % ermittelt wurde.

Die Autoren Hack et al. (2002) und Barkowski et al. (2000) schlussfolgern aus ihren Vergleichsuntersuchungen, dass die Methode E DIN 19738:2000 die besten Übereinstimmungen mit den Ergebnissen aus dem Tiermodell unter Zusatz von Vollmilchpulver liefert. Für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von PAK mit deren Leitsubstanz BaP sind zusätzliche Informationen zur mikrobiellen Umsetzung der PAK im Verdauungstrakt notwendig (Hack et al., 2002). Einer starken Streuung unterliegt der verfügbare Gehalt von BaP (mittlere Resorptionsverfügbarkeit: $61 \% \pm 36 \%$) und ist unabhängig vom Gesamtgehalt (Barkowski et al., 2003).

Aktuelle Ergebnisse zur Resorptionsverfügbarkeit von PAK und MKW stammen aus dem Verbundvorhaben BioRefine, Förderschwerpunkt REFINA des BMBF (Terytze et al., 2011; Suschke et al., 2010). Die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit der gealterten Bodenkontaminanten beträgt für BaP 3 - 12 % und für MKW (C₁₀ bis C₄₀) 10 - 45 %. Die Ergebnisse zeigen, dass die Resorptionsverfügbarkeit um Größenordnungen unter der angenommenen Resorptionsquote von 100 % für BaP (UBA, 1999) liegt. Dies gilt auch für die Ergebnisse von MKW, die ebenfalls unter der angenommenen Resorptionsverfügbarkeit von 85 % (Schneider et al., 2005) liegen.

Die grundlegenden Untersuchungen zu PCDD/PCDF stammen von Rotard et al. (1995). Im sogenannten Kieselrot aus Marsberg (Laugungsrückstände nach Kupfergewinnung; Nordrhein-Westfalen), das als Baustoff für Sport- und Spielplätze eingesetzt wurde, ist mit Hilfe eines Entwurfsdesigns der DIN 19738 die resorptionsverfügbare Menge von PCDD/PCDF untersucht worden. Der resorptionsverfügbare Anteil von PCDD/PCDF im Kieselrot betrug mit verschiedenen Modellmixturen der E DIN 19738 (Entwurfsdesign) maximal 2 % (gemessen am I-TEq).

Diese Ergebnisse werden durch Barkowski et al. (1998) aus Elutionsversuchen unter Verwendung von Speiseöl durch Brockmann (1992) verglichen, in der eine Resorptionsverfügbarkeit von 18 % für das Kongener OCDF nachgewiesen wurde.

In Tierversuchen mit Göttinger Minischweinen wurde durch Wittsiepe et al. (2007) eine Bioverfügbarkeit für PCDD/PCDF (2378-chlorsubstituierten Kongenere) aus Böden von 0,64 - 21,9 % (Mittelwert: 10,1 %) und eine relative Bioverfügbarkeit 2 - 42 % (Mittelwert: 28,4 %) nachgewiesen. Gemessen am I-TEq beträgt die Bioverfügbarkeit 13,8 %.

Die Resorptionsverfügbarkeit von PCB untersuchte die IFUA-Projekt GmbH (Barkowski et al., 2000) mittels DIN 19738 (Entwurfsdesign) an frisch kontaminiertem (43 - 85 %) und real kontaminiertem Bodenmaterial (32 - 83 %). Damit zeigt sich, dass die Resorptionsverfügbarkeit und somit auch die Mobilisierung mit der Alterung der Kontamination tendenziell abnehmen.

Sehr interessante Untersuchungen nach DIN 19738:2004-07 praktizierte Ertl (2006) zur Resorptionsverfügbarkeit an Hausstaub gebundene organische Schadstoffe. Es wurden folgende mittlere Resorptionsverfügbarkeiten ohne und mit Zusatz von Vollmilchpulver (in dieser Reihenfolge) nachgewiesen: DDT (7 % / 33 %), HCH (31 % / 56 %), PCB (32 % / 63 %), PCP (12 % / 31 %), Chlorpyrifos (14 % / 37 %) Permethrin (6 % / 49 %). Es konnten gute Übereinstimmungen mit diesen Ergebnissen für Hausstaub mit den Werten aus der Literatur für bodengebundene Schadstoffe belegt werden. Dem Versuchsdesign entsprechend (vgl. Anhang 1) ist der Einsatz von Bodenmaterialien stellvertretend für Hausstaub durchaus denkbar und sollte in der Versuchsdurchführung keine Schwierigkeiten bereiten.

Auf europäischer Ebene wurden Untersuchungen in den Niederlanden durch Oomen et al. (2000) für die Stoffgruppen PCB und HCH in Referenzböden mit der DIN 19738 (Entwurfsdesign nach Rotard et al., 1995) durchgeführt. Die mittlere Resorptionsverfügbarkeit für PCB (52, 118, 153 und 180) betrug 35 % und für γ -HCH 57 %. Die Ergebnisse zeigten zudem, dass Gallensalze und Proteine die Resorptionsverfügbarkeit von PCB erhöhen. Insbesondere die Gallensalzmizellen spielen eine große Rolle bei der Mobilisierung der HOC von der Bodenmatrix. Hingegen ist die Mobilisierbarkeit der HOC unabhängig von der Höhe des Gesamtgehaltes.

Mit der RIVM-Methode konnte Grøn (2005) in seinen Untersuchungen relative Resorptionsverfügbarkeiten in Proben verschiedener historischer Nutzungen für BaP zwischen 5,7 - 38 % und für DBahA zwischen 12 - 40 % belegen. Die Ausnahme bildet ein teerkontaminierter Boden mit Gesamtgehalten von 52 mg BaP /kg und 10 mg DBahA /kg und die ermittelte relative Resorptionsverfügbarkeiten betrug > 100 % (124 % für BaP und 152 % für DBahA). Grøn (2005) gibt keine Erläuterungen für die Überbewertung und führt keine physikochemischen Bodeneigenschaften auf, mit der eine vorläufige Interpretation möglich wäre. Den Effekt der Testbedingungen auf die Resorptionsverfügbarkeit von PAK untersuchte Grøn anhand des pH-Wertes sowie der Extraktionszeit im RIVM-Modell. Für den pH-Wert konnte kein signifikanter Einfluss nachgewiesen werden. Hingegen steigt die Resorptionsverfügbarkeit von BaP und DBahA mit steigender Inkubationszeit in der Darmphase (von 2 zu 4 h). Zusammenfassend kann die RIVM-Methode mit und ohne Nahrungsmittelzugabe zur qualitativen Abschätzung der Bioverfügbarkeit von PAK angewandt werden.

Mit der SHIME-Methode analysierten van de Wiele et al. (2004) mit real kontaminierten und gealterten Böden aus Belgien die Resorptionsverfügbarkeit von PAK. Die PAK-Freisetzung war in allen drei Stufen des Modells < 1 % und wurde durch Zusatz von Nahrungsmitteln von durchschnittlich 0,83 % auf 1,4 % erhöht. Es konnten konkrete Zusammenhänge zwischen der PAK-Mobilisierung und der Zentrifugation bewiesen werden. Die aus Böden desorbierten PAK können demnach in drei Gruppen geteilt werden: bodengebundene PAK (an großen Aggregaten absorbiert und Ablagerung bei 1.500g), komplexgebundene PAK (an Gallensalzen oder organische Substanz und bleibt bei 1.500g in Suspension und erst bei 3.000g abgelagert) sowie freie PAK und aufgenommene PAK in kleinen Komplexen mit Gallensalz und DOM (bleibt bei 3.000g in

der Lösung). Letztere ist die resorptionsverfügbare Fraktion. Die Unterschiede der PAK-Freisetzung in den drei Modellen können in der Kombination aus Komplexbildung und Ausfällungsprozesse mit Gallensalzen, der gelösten organischen Substanz oder der Darmflora (Mikrobiota) begründet sein. Die Gallensalze oder die organische Substanz in der wässrigen Phase erhöhen anfangs die PAK-Desorption vom Boden, jedoch können desorbierte PAK große Aggregate mit Gallenflüssigkeit sowie organischer Substanz und kleine Aggregate die frei gelöste PAK-Fraktion im Überstand bilden. Die Freisetzungsraten sind unabhängig von der Wasserlöslichkeit der einzelnen PAK-Vertreter. Jedoch ist eine stärkere Freisetzung der höhermolekularen PAK mit dem erhöhten Löslichkeitseffekt durch Kolloide verbunden, der mit zunehmender Hydrophobizität der Substanzen ansteigt.

Durch Cave et al. (2010) aus England wurden Untersuchungen für PAK mit einem Verfahren durchgeführt, das näherungsweise der RIVM-Methode entspricht. Das Verfahren nennt sich FOREhST (Fed ORganic Estimation human Simulation Test) und wurde parallel mit Ergebnissen aus der SHIME-Methode verglichen. Für die Summe der 6 PAK (Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyrene, Dibenz[a,h]anthracen und Indeno[1,2,3-c,d]pyren) konnte eine Resorptionsverfügbarkeit zwischen 10 - 60 % nachgewiesen werden. Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen aus der SHIME-Methode gut miteinander überein, wobei die Resorptionsverfügbarkeit mit dem FOREhST-Verfahren meist höher war. Mit einem multiplen Regressionsmodell konnte gezeigt werden, dass die resorptionsverfügbare PAK-Fraktion im Zusammenhang mit der Bodenart sowie dem PAK-Gesamtgehalt im Verhältnis zum C_{org} -Gehalt steht. Die komplexen Prozesse und Effekte werden im Kapitel 4.4.1.4 zur Abschätzung der Robustheit geeigneter Verfahren näher erläutert.

In den USA wurden Ergebnisse zur Resorptionsverfügbarkeit von PAK mit der PBET-Methode durch Tang et al. (2006) erzielt. Die durchschnittliche Resorptionsverfügbarkeit beträgt 4 - 60 % und ist in der Simulation des Dünndarmbereiches signifikant höher (9,2 - 60,5 %) als in der Magenphase (3,9 - 54,9 %). Die Resorptionsverfügbarkeit einzelner PAK-Verbindungen in Böden nimmt generell ab mit steigender Ringanzahl der PAK (unter Magen- sowie Dünndarmbedingungen). Die Resorptionsverfügbarkeitsrate einzelner PAK-Verbindungen im Magen zu denen im Dünndarm nimmt generell ab mit abnehmender Ringanzahl. Dies zeigt einen relativ

ausgeprägten Effekt der Gallenflüssigkeit auf die verbesserte Resorptionsverfügbarkeit von PAK mit hoher Ringanzahl charakterisiert durch ihren K_{OW} -Wert.

Untersuchungen zu MKW in real kontaminierten Böden stammen von Holman et al. (2002). Die Resorptionsverfügbarkeiten betragen 2 - 31 % (Mittelwert: 12 %), die mittels eines physiologienahen Extraktionsverfahren für den Dünndarmbereich (PSI-Methode) ermittelt wurden. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Löslichkeit der MKW in der gesättigten (gefütterten) Phase viel höher ist (ca. 12 %) als in der ungesättigten (nüchternen) Phase (ca. 5 %). Die gastrointestinale Löslichkeit ist zudem von Diesel in kontaminierten Böden bedeutend höher als von Rohöl. Außerdem steigt die Löslichkeit durch die Erhöhung der Konzentration von Gallensalzen. In der gefütterten und nüchternen Phase reduziert sich die Mobilisierbarkeit durch steigenden C_{org} im Boden, weil der C_{org} -Anteil der wesentliche Parameter für die fest-flüssig Verteilung von hydrophoben organischen Kontaminanten ist.

Vergleichsuntersuchungen zur Bioverfügbarkeit von PCDD/PCDF aus in-vivo-Studien mit der Resorptionsverfügbarkeit aus einem modifizierten in-vitro-Testverfahren (in Anlehnung an die PBET-Methode) stammen von Ruby et al. (2002). Eine Resorptionsverfügbarkeit von 19 - 34 % (Mittelwert: 25 %) konnte für die siebzehn 2378-substituierten Kongenere in acht Böden aus den USA nachgewiesen werden. Die Resorptionsverfügbarkeit der einzelnen Kongenere scheint dabei nicht mit dem Grad der Chlorierung zu korrelieren. Die Proben enthielten einen C_{org} -Gehalt zwischen 1 - 4 %. Es konnte ebenfalls bewiesen werden, dass die prozentualen Massenanteile des PCDD/PCDF-Gesamtgehaltes in der Feinfraktion (< 250 μm) mit z.T. deutlich über 60 % größer sind als in der Grobfraktion (250 - 2.000 μm).

Weitere Vergleichsuntersuchungen zur Bio- und Resorptionsverfügbarkeit von PCDD/PCDF wurden durch Finley et al. (2009) durchgeführt. Das angewandte in-vitro-Verfahren ist mit dem Extraktionsverfahren von Ruby et al. (2002) identisch. Die relative Bioverfügbarkeit an Sprague Dawley Ratten schwankte zwischen 17 - 51 % (Mittelwert: 38 %), gemessen am I-TEq. Mit der in-vitro-Methode konnte eine durchschnittliche Resorptionsverfügbarkeit von 22 % (I-TEq) analysiert werden. Obwohl eine deutliche Beziehung zwischen geringerer Bio-/ Resorptionsverfügbarkeit mit steigender Chlorierung der Kongenere nachgewiesen werden konnte, ist eine

einfache Extrapolation der Ergebnisse von einem auf ein anderes Kongener mit großen Unsicherheiten behaftet.

Sehr aktuelle Ergebnisse zur Bioverfügbarkeit und Resorptionsverfügbarkeit von DDTr (= DDT + DDD + DDE) präsentieren Smith et al. (2012). Für die Untersuchungen wurden einerseits in-vivo-Tests mit BALB/c-Mäusen und andererseits die PBET-, UBM- und FOREhST-Methode angewandt. Mit allen drei in-vitro-Verfahren ist die Resorptionsverfügbarkeit < 4 % in jeweils sieben Böden mit unterschiedlichen DDTr-Gesamtgehalten (ca. 25 - 8.650 mg/kg).

Die recherchierten Resorptionsverfügbarkeiten für organische Kontaminanten sind in der Tabelle 6 zusammengefasst. Die angenommenen Resorptionsquoten sind grau hinterlegt. Die Legende inklusive Abkürzungsverzeichnis befindet sich am Ende der Tabelle.

Tabelle 6: Recherchierte orale Resorptionsverfügbarkeiten für ausgewählte organische Kontaminanten

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	Resorptionsverfügbarkeit [%]	Referenz
Acenaphthen	Boden			100	SMUL, 2006
Aldrin	Boden			100	UBA, 1999
Anthracen	Boden			100	SMUL, 2006
BaP	Boden			100	UBA, 1999
BaP	RkB	E DIN 19738: 2000		61	Barkowski et al., 2003
BaP	k. A.	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	3	14	Berghof GmbH, 2007
BaP	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darmmodell)	0,12 - 5,4	5,7 - 38	Grøn, 2005
BaP	RkB	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	7,6 - 67,5	3 - 12	Suschke et al., 2010
Benzin	Boden			100	UBA, 1999
Benzol	Boden			100	SMUL, 2006
Chlorbenzol	Boden			100	UBA, 1999
Chloroform	Boden			100	UBA, 1999
Chlorphenol-2	Boden			100	SMUL, 2006
Cyanide	Boden			100	UBA, 1999
Dibenzo[a,h]-anthracen	RkB	RIVM-Methode (Speichel-Magen-Darmmodell)	0,018 - 1	12 - 40	Grøn, 2005
DDT	Boden			100	UBA, 1999
p,p-DDT	Hausstaub	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver		33	Ertl, 2006
DDTr	Boden	PBET-, UBM- und FOREhST-Verfahren	25 - 8.650	4*	Smith et al., 2012
Dichlorbenzol m-; o-	Boden			100	UBA, 1999

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	Resorptionsverfügbarkeit [%]	Referenz
Dichlorbenzol p-	Boden			100	UBA, 1999
Dichlorethen-1,2	Boden			100	SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden			100	UBA, 1999
Dichlorpropan-1,2	Boden			100	UBA, 1999
Dinitrobenzol-1,3	Boden			100	UBA, 1999
DNT-2,4; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden			80	UBA, 1999
Ethylbenzol	Boden			100	Stubenrauch et al., 1997
Fluoranthren	Boden			100	SMUL, 2006
Fluoren	Boden			100	SMUL, 2006
HCB	Boden			100	UBA, 1999
HCH-beta; -gamma	Boden			100	UBA, 1999
HCH-gamma	Hausstaub	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver		56	Ertl, 2006
HCH-gamma	FkB (RM)	DIN 19738		57	Oomen et al., 2000
MKW	Boden			85	Schneider et al., 2005
MKW	RkB	PSI-Verfahren (Dünndarmmodell)	5 - 35,3	2 - 31	Holman et al., 2002
MKW	RkB	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	2.150 - 6.150	10 - 45	Suschke et al., 2010
Naphthalin	Boden			85	SMUL, 2006
Naphthalin	RkB	k. A. (nach Battelle, 1980)		85	Schneider et al., 2004
Nitrobenzol	Boden			100	UBA, 1999
Nitroglycerin				100	GESTIS, 2009
PAK	FkB	Entwicklung der DIN 19738		35 - 66	Barkowski et al., 2000
PAK	RkB	Entwicklung der DIN 19738		7 - 95	Barkowski et al., 2000
PAK	FkB	Entwicklung der DIN 19738		35 - 66	Barkowski et al., 1998
PAK	RkB	Entwicklung der DIN 19738		7 - 95	Barkowski et al., 1998
PAK	k. A.	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver	37	12	Berghof GmbH, 2007
PAK (6 PAK)	RkB (TOC = 1-13%)	FOREhST-Methode	10 - 300	10 - 60	Cave et al., 2010
PAK	RkB	E DIN 19738:1999 unter Zusatz von Vollmilchpulver	0,3 - 3.393	7 - 61	Hack et al., 2002
PAK	RkB	PBET-Methode (Magenphase)	0,112 - 27,8	3,9 - 54,9	Tang et al, 2006
PAK	RkB	PBET-Methode (Darmphase)	0,112 - 27,8	9,2 - 60,5	Tang et al, 2006
PAK	RkB	In-vitro-Magen-Zwölffingerdarm- und Kolonmodell	49	1,4 *	van de Wiele et al., 2004
PCB	Boden			100	UBA, 1999
PCB	FkB	Entwicklung der DIN 19738		43 - 85	Barkowski et al., 2000
PCB	RkB	Entwicklung der DIN 19738		32 - 83	Barkowski et al., 2000
PCB	Hausstaub	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver		63	Ertl, 2006
PCB	FkB (RM)	E DIN 19738:1999		35	Oomen et al., 2000
PCDD/F	Kieselrot	PBET-Methode (Magen- und Darmphase)		22	Finley et al., 2009
PCDD/F	Kieselrot	In-vitro-Speichel-Magen-Darmmodell (DIN 19738)	6,05	2	Rotard et al., 1995

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamtgehalt [mg/kg TM]	Resorptionsverfügbarkeit [%]	Referenz
PCDD/F	RkB (TOC = 1-4%)	PBET-Methode (Magen- und Darmphase)	1,7 - 139 ng/kg	19 - 34	Ruby et al., 2002
PCP	Boden			100	UBA, 1999
PCP	Hausstaub	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver		31	Ertl, 2006
Permethrin	Hausstaub	DIN 19738:2004 unter Zusatz von Vollmilchpulver		49	Ertl, 2006
Phenole	Boden			100	UBA, 1999
TBT (Tributylzinnverbindungen)	RkB	k. A.		10 - 30	Nestler & Terytze, 2005
Teer und Teeröle	Boden			n. a.	SMUL, 2006
Tertyl	Boden			100	UBA, 1999
Tetrachlorethan-1,1,2,2	Boden			100 **	SMUL, 2006
Tetrachlorethen	Boden			100	UBA, 1999
Tetrachlormethan	Boden			100	SMUL, 2006
Toluol	Boden			100	UBA, 1999
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden			100	UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,1	Boden			100	UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,2	Boden			100	SMUL, 2006
Trichlorethen	Boden			100	UBA, 1999
Trichlorphenol	Boden			100	SMUL, 2006
Trimethylbenzol-Isomere				100	GESTIS, 2009
Trinitrobenzol-1,3,5	Boden			100	UBA, 1999
TNT-2,4,6	Boden			100	UBA, 1999
Vinylchlorid	Boden			100	SMUL, 2006
Xylole	Boden			100	UBA, 1999

Legende	
<i>grau hinterlegt</i>	angenommene Werte zur Resorptionsquote
*	Maximalwert
**	schlecht abgesichert
FkB	Frisch kontaminierter (gespikter) Boden
k. A.	keine Angabe
n. a.	nicht abgeleitet
RkB	Real kontaminierter Boden
RM	Referenzmaterial
TOC	total organic carbon

4.2 Inhalative Resorptionsverfügbarkeit

Auf Grund der relativ geringen Anzahl recherchierter Daten zur inhalativen Resorptionsverfügbarkeit von Bodenkontaminanten, wird im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel auf eine Gliederung in Metalle und organische Kontaminanten verzichtet.

Die Aufnahme von luftgetragenen Schadstoffen kann grundsätzlich in zwei Kategorien geteilt werden: (a) die Aufnahme von partikelgebundenen Schadstoffen an Aerosolen, Stäuben und der Feinkornfraktion des Bodens/ Bodenmaterials sowie (b) die Aufnahme von Schadstoffen im gasförmigen Zustand (Gase und Dämpfe). Obwohl die Aufnahme von gasförmigen Substanzen nicht der Fragestellung nach partikelgebundenen Schadstoffen und ihrer Resorptionsverfügbarkeit entspricht, ist der Expositionspfad Bodenluft-Mensch wichtig für Erkundungen im nachsorgenden Bodenschutz und wird hier ebenfalls berücksichtigt. Deshalb wird die inhalative Schadstoffaufnahme im Folgenden getrennt betrachtet:

4.2.1 Aufnahme von Stäuben

Entscheidend für die partikelgebundene Schadstoffaufnahme über den Respirationstrakt ist die Verteilung der Korngrößenfraktion. Bei tonigen, schluffigen Böden mit hohen Adsorptionskräften ist der überwiegende Schadstoffanteil i.d.R. in der Feinkornfraktion anzutreffen (Bracke & Klümpen, 2005; Smith et al., 2009). Der Grund dafür liegt darin, dass fast alle Bodenpartikel der mineralischen und organischen Bodensubstanz an ihren Ober- bzw. Grenzflächen elektrisch geladen sind. Dabei sind besonders die feinen Bodenpartikel ($< 2 \mu\text{m}$) aktiv aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche. Diese Partikel werden auch als Bodenkolloide bezeichnet. Dazu zählen insbesondere Tonminerale und Huminstoffe im Boden, die als wesentliche Ladungsträger und Ionenaustauscher gelten und überwiegend negativ geladen sind (Scheffer & Schachtschabel, 2010).

Die Inhalation von partikelgebundenen Stoffen ist im Wesentlichen abhängig von der Teilchengröße des einatembaren Partikels (Arts et al., 2008; BAGS, 2000; Delschen et al., 2006; DIN ISO 7708:1996-01; Ewers, 1994; Fuhrmann, 2006; Kalberlah et al., 1999; Kappos et al., 2003; Nessel et al., 1992; Stubenrauch et al., 1994; TRGS 402, 2010).

Die relevante Norm für die Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme ist die DIN ISO 7708:1996-01, die auf der Grundlage der DIN EN 481:1993-09 erarbeitet wurde. Darin wird die einatembare Fraktion als der Massenanteil aller Schwebstoffe definiert, der durch Mund und Nase eingeatmet wird, wobei feste oder flüssige Schwebstoffe, die in Gasen suspendiert sind, als Schwebstaub bezeichnet werden (Kappos et al., 2003). Der Begriff Schwebstaub wird im Rahmen der Immissionstechnik nach VDI 2463:1999-11 (Blatt 1) als die Aerosolkomponente der in der Luft vorhandenen Partikel von einem aerodynamischen Durchmesser $< 30\mu\text{m}$ definiert, was nur die weitgehend homogen in der Außenluft dispergierten Partikel umfasst. „Der thorakale Schwebstaub (PM_{10}) umfasst Partikel, die einen in der ISO 7708 definierten grössenselektierten Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist. Der alveolengängige Schwebstaub ($\text{PM}_{2,5}$) umfasst Partikel, die einen in der ISO 7708 definierten grössenselektierten Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von $2,5\ \mu\text{m}$ eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist. Er wird auch als Feinstaub bezeichnet.“ (Kappos et al., 2003: S. 258)

Die Korngrößenfraktionen einatembarer Partikel gemäß DIN ISO 7708:1996-01 sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Korngrößenfraktionen einatembarer Partikel

Staubart	Grobstaub	Inhalierbarer Feinstaub (PM_{10})	Lungengängiger Feinstaub ($\text{PM}_{2,5}$)	Ultrafeine Partikel
Korn-/Partikelgröße	$> 10\ \mu\text{m}$	$< 10\ \mu\text{m}$	$< 2,5\ \mu\text{m}$	$< 0,1\ \mu\text{m}$

Die **Abbildung 7** gibt eine Übersicht zu den Korngrößen der Partikel, die bis zu den Alveolen vordringen können.

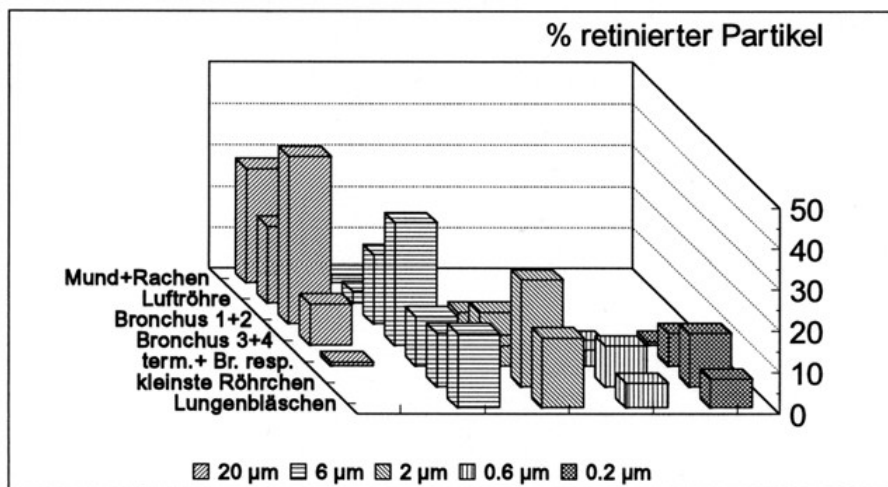


Abbildung 7: Prozentsatz retinierter Partikel in den verschiedenen Regionen des Respirationstraktes. Der Durchmesser der Partikel variiert von 0,2 bis 20 µm, und die Einatmungstiefe betrug 1,5 Liter (experimentelle Daten von Hatch und Gross, 1964). Der Übersicht halber wurde der Prozentsatz der Partikel in Mund- und Rachenraum, in den großen Bronchi (Bronchus 1+2), in den kleineren Bronchi (Bronchus 3+4) und in den terminalen und respiratorischen Bronchioli (term. + Br. resp.) zusammengezogen. (Quelle: Fuhrmann, 2006: 28, Abb. 2.6; Mit freundlicher Genehmigung des B. G. Teubner Verlags)

Es wird aus der Abbildung 7 ersichtlich, dass Partikel mit einer Größe von 20 µm in den oberen Luftwegen hängen bleiben und dass insbesondere feinste Partikel mit einem Durchmesser < 2 µm die Lungenbläschen erreichen (Fuhrmann, 2006; BAGS, 2000). Es besteht jedoch kein einheitlicher Konsens in der Literatur zu den Größenangaben. Pfeifer et al. (1995) sehen hingegen die optimale Partikelgröße für die Deposition im Bereich von 0,5-5 µm, da kleinere Partikel wieder ausgeatmet werden und größere Partikel im extrathorakalen Bereich gefiltert werden und nicht weit genug in den tracheobronchialen Bereich gelangen.

Die Ablagerung von Feinstaub in der Lunge wird in erster Linie durch die Partikelgröße limitiert (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1998; BAGS, 2000; Eikmann & Eikmann,

1995; Fuhrmann, 2006; Pfeifer et al., 1995). Dabei wird der Feinstaub zwischen 7-10 µm vorwiegend in der Nase zurückgehalten, Teilchen kleiner als 2,5 µm gelangen bis in den Zentralbereich der Lunge und Teilchen zwischen 0,2 und 0,3 µm werden zum größeren Teil wieder ausgeatmet.

Nach BAGS (2000) ist die Aufnahme von folgenden Faktoren abhängig: die Ventilation (aktivitäts- und altersabhängig), die Expositionsdauer, die physikalisch-chemischen Eigenschaften der aufgenommenen Substanzen (gasförmig, Aerosol, Teilchengröße, inert, chemisch reaktiv, Wasser- bzw. Lipidlöslichkeit), die Deposition (abhängig von Teilchengröße und vom Verhältnis Nasen-/Mundatmung) sowie der Resorption. Als Maß dient nach BAGS (2000) die Retentionsrate R_Q (in %) in Abhängigkeit der eingeatmeten (c_{ein}) und ausgeatmeten (c_{aus}) Konzentration:

$$R_Q = \frac{(c_{ein} - c_{aus})}{c_{ein}} \cdot 100 \% \quad (9)$$

Die Abschätzung der Deposition und Resorption partikelgebundener Schadstoffe ist mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. Die angenommene Resorptionsrate im Alveolarbereich beträgt 50 % (wahrscheinlicher Fall) bzw. 100 % (ungünstiger Fall). Die Annahme setzt voraus, dass die Feinstaubpartikel mit einem Durchmesser von 0,1 - 1 µm zu 90 % wieder exhaliert werden und 10 % in der Lunge verbleiben und resorbiert werden können. Dabei bestehen wesentliche Unterschiede zwischen der nasalen Atmung (hier Filter für > 10 µm) und der Mundatmung. Nach BAGS (2000) werden 40 % in der Lunge deponiert. Es verbleibt grundsätzlich nur ein Teil der im Atemtrakt deponierten Staubpartikel in der Lunge, da die restlichen 60 % durch Clearance-Mechanismen (mukoziliare Clearance) wieder ausgeschieden oder durch Verschlucken zu einer zusätzlichen oralen Aufnahme führen. Inwieweit diese zusätzliche orale Exposition für eine Gefährdungsabschätzung einatembarer Stäube relevant wird, ist weitestgehend unerforscht.

Unterschiede im Depositionsmuster für Erwachsene zeigen Kappos et al. (2003) anhand der Atmung (nasale Atmung gegenüber Mundatmung) auf. Bei ruhiger Mundatmung werden die meisten Partikel > 5 µm im Mund-Rachenraum und den großen Bronchien abgeschieden (vgl. Heyder et al., 1986). Bei nasaler Atmung werden vor allem größere Partikel (> 2,5 µm) und teilweise Partikel von 1 - 2,5 µm in der Nase gefiltert, wodurch die Deposition dieser Partikel in tieferen Lungenabschnitten vermindert wird.

Nach Eikmann & Eikmann (1995) wird zur Abschätzung der Depositionsraten in Abhängigkeit von der Korngröße eine Mischatmung angenommen, bei der etwa 50 % aller Partikel von 10 µm Durchmesser den Rachenraum passieren und in den Tracheobronchialbereich gelangen. Der Tabelle 8 sind die hieraus abgeleiteten Depositionsraten zu entnehmen.

Tabelle 8: Geschätzte Partikelanteile und Depositionsraten aufgewirbelter Stäube (nach Eikmann & Eikmann, 1995; In: BAGS, 2000)

Korngröße	< 2 µm	2-10 µm	> 10 µm
Partikelanteil (%)	50-55	35-40	5-15
Depositionsrate (%):			
Nase-Rachen-Kehlkopf	0	0	60
Tracheobronchialbereich	0	20	40
Alveolarbereich	100	80	0

Als Resorption nehmen Eikmann & Eikmann (1995) für die drei Bereiche des Respirationstraktes unter der Annahme einer Worst-Case-Betrachtung folgende Faktoren an:

Nasen-Rachen-Kehlkopf: 25 %

Tracheobronchialbereich: 25 %

Alveolarbereich: 100 %.

Nach Deutsche Forschungsgemeinschaft (1998) sind der Transport und Ablagerung von Partikeln im Atemtrakt von der Größe, der Form und der Dichte der Partikel abhängig. Die bestimmende Größe für Partikel > 0,5 µm ist der aerodynamische Partikeldurchmesser. Dieser beschreibt den Durchmesser einer Kugel mit der Dichte 1 g/cm³, welche die gleiche Sinkgeschwindigkeit in ruhender oder laminar strömender Luft besitzt wie die Partikel unter den herrschenden Bedingungen bezüglich Temperatur, Druck und relativer Feuchte (vgl. DIN ISO 7708:1996-01). Bei isometrischen Partikeln mit Durchmessern < 0,5 µm bestimmt der Diffusions-Äquivalentdurchmesser (auch Partikeldiffusionsdurchmesser genannt), die Ablagerung im Atemtrakt. Der Diffusions-Äquivalentdurchmesser entspricht dem Durchmesser

einer Kugel, die im gleichen Dispersionsmittel denselben Diffusionskoeffizienten wie der untersuchten Partikel hat.

Zur Erfassung der arbeitsmedizinisch relevanten Aerosolanteile wurden aus gemittelten experimentellen Daten für die Inhalierbarkeit und die regionale Deponierbarkeit der Abscheidegrad (entspricht den Ablagerungen im Atemtrakt) für die einatembare, thorakale und alveolengängige Fraktion des luftgetragenen Staubes im Atembereich ermittelt (siehe Abbildung 8 und Tabelle 9). Bei der Tabelle 9 ist zu beachten, dass die Angaben der Korngrößenfraktionen mit dem aerodynamischen Durchmesser nicht übereinstimmen und somit die Fraktionsgrenzen nur näherungsweise identisch sind.

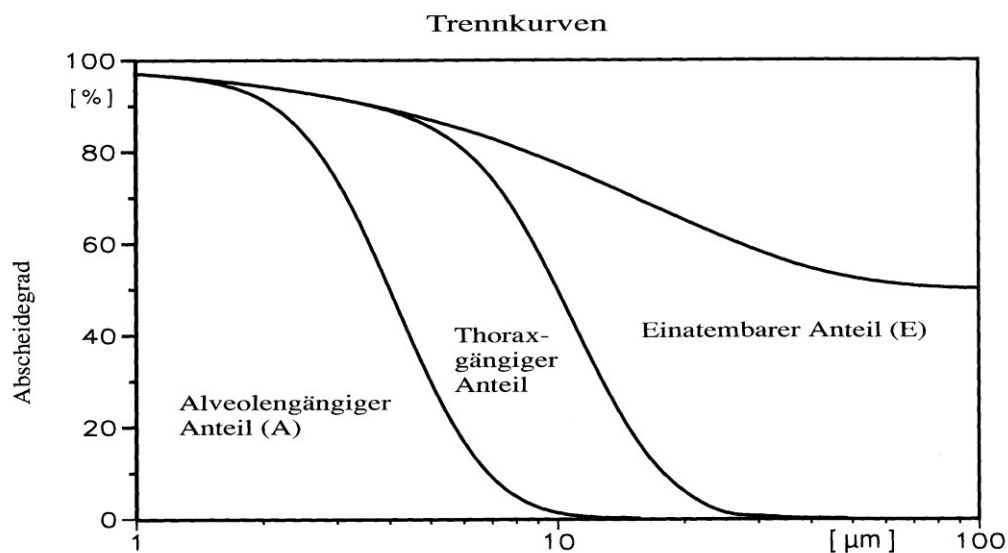


Abbildung 8: Trennkurve für den einatembaren, thorakalen und aveolengängigen luftgetragenen Staubes im Atembereich. Wegen der logarithmischen Achsenteilung ist der aerodynamische Durchmesser „null“ nicht darstellbar. Für diesen ergibt sich ansonsten ein Abscheidegrad von 100 %. (Quelle: Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1998; Mit freundlicher Genehmigung der Deutschen Forschungsgemeinschaft)

Tabelle 9: Numerische Werte der Trennkurve nach DIN EN 481:1993-09 zur Erfassung der arbeitsmedizinisch relevanten Aerosolanteile, bezogen auf das luftgetragene Aerosol/gesamte Schwebstoffe (verändert; nach Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1998)

Aerodynamischer Durchmesser [μm]	Einatembarer Anteil [%]	Thoraxgängiger Anteil [%]	Alveolengängiger Anteil [%]	Korngrößenfraktion des Feinbodens*
0	100	100	100	Ton (< 2,0 μm)
1	97,1	97,1	97,1	
2	94,3	94,3	91,4	
3	91,7	91,7	73,9	Feinschluff (2 - 6,3 μm)
4	89,3	89,0	50,0	
5	87,0	85,4	30,0	
6	84,9	80,5	16,8	
10	77,4	50,0	1,3	Mittelschluff (6,3 - 20 μm)
11	75,8	42,1	0,7	
15	70,3	18,7	0,1	
16	69,1	15,0	0	
20	65,1	5,9		
50	52,5	0		Grobschluff (20 - 63 μm)
60	51,4			
100	50,1			Sand (> 63 μm)

* Korngrößenangaben der Fraktionen (in μm) nach AG Boden (2005) stimmen nicht mit dem aerodynamischen Durchmesser (in μm) überein

Aus der Tabelle 9 geht hervor, dass insbesondere die Ton- und Feinschlufffraktion (bis 6,3 μm) als alveolengängiger Staubanteil relevant ist. Dementsprechend sind Böden mit hohen Feinkornanteilen für den inhalativen Expositionspfad von größerer Bedeutung als sandige Böden. Zudem ist die Korngrößenverteilung neben dem Feuchtegehalt entscheidend für die potenzielle Aufwirbelung von Stäuben (s.g. Schwebstaub).

Im Entwurf der novellierten Fassung des Anhang 1 der BBodSchV (BMU, 2011) wird unter Punkt 2.1.1 Wirkungspfad Boden - Mensch vorgeschrieben, zur Bewertung der inhalativen Aufnahme nur die Feinkornfraktion bis 20 μm zu berücksichtigen - in der aktuell gültigen Fassung bis 63 μm (BBodSchV, 1999). Die Vorschrift der novellierten Fassung entspricht demnach dem aktuellen Kenntnisstand des alveolengängigen

Partikelanteils. Wie die Tabelle 9 verdeutlicht, sind für eine Risikoabschätzung des alveolengängigen Schadstoffanteils im Boden (für die Exposition maßgeblicher Anteil) die Schadstoffgehalte in der Ton- und Feinschlufffraktion heranzuziehen.

Stubenrauch et al. (1997) nehmen für das UMS-System eine tatsächliche inhalative Aufnahme von 40 % an. Durch die WHO (1987) wird für die absolute Resorptionsverfügbarkeit einatembarer Staubfraktionen eine Konstante von 25 % angenommen.

Die Untersuchungsergebnisse im in-vivo-Verfahren von Nessel et al. (1992) zeigten, dass die Anreicherung von PCDD/PCDF an einatembaren Bodenpartikeln grundsätzlich erfolgt (analog zu Untersuchungen mit Flugaschen). Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die Anreicherung von TCDD in der < 10 µm-Fraktion 33-mal höher ist als in dem entnommenen Boden (< 2 mm) der Altlast. Die relative pulmonale Bioverfügbarkeit von TCDD bei den Versuchstieren beträgt 100% der einatembaren Bodenpartikel, unabhängig davon, ob die Verweildauer im Organismus einen Tag, sieben oder 28 Tage war. Die Autoren kommen zu der Schlussfolgerung, dass eine Anreicherung von TCDD an den meisten einatembaren Partikeln erfolgt und eine Verfügbarkeit von 100 % dieser Verbindungen durch die Lungen zeigt, dass die Exposition durch Inhalation bisher unterschätzt wurde. Das Problem des Verfahrens liegt aber in der intratrachealen Verabreichung am Versuchstier, weil bedingt durch das Versuchsdesign die natürlichen Filterfunktionen der oberen Atemwege umgangen werden. Des Weiteren, wie oben bereits beschrieben, wird es als weniger geeignet angesehen, die Untersuchungsergebnisse auf den Menschen zu übertragen.

Mit dem einfachen Extraktionsverfahren (in-vitro) zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit von Wragg & Klinck (2007) wird der Verbleib von partikelgebundenen Pb im Probenmaterial nach dem Extrahieren der mobilisierbaren Fraktion untersucht. Mit dieser Methode wurde eine Resorptionsverfügbarkeit für Pb in sechs verschiedenen Proben von 15 - 41 % nachgewiesen und eine mittlere Wiederfindungsrate von 95 % errechnet. In allen Proben wurde eine besonders schnelle Lösungsrate von Pb in den ersten 0 bis 10 h beobachtet. Im Extraktionsprofil stellt sich zwischen 10 und 100 h ein Gleichgewicht der kumulativ extrahierten Pb-Anteile ein. Die Autoren schlussfolgern hieraus, dass die Extraktionsdauer von 100 h für eine

repräsentative Bestimmung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit genügt. Somit konnte mit diesen Untersuchungen eine angenommene inhalative Resorptionsverfügbarkeit von 100 % für Pb widerlegt werden.

Aufbauend auf den Untersuchungen von Wragg & Klinck (2007) haben Broadway et al. (2010) die inhalative Resorptionsverfügbarkeit von Cr mit identischem Versuchsdesign bestimmt. Nach 24 h Testdauer konnte eine durchschnittliche Resorptionsverfügbarkeit in der künstlichen Lungenflüssigkeit für Cr (Gesamt) von 14 % und nach 672 h von 10 % analysiert werden. Die Feinkornfraktion < 10 µm der drei Proben beinhalteten hohe Cr-Gesamtgehalte von 223 - 3.680 mg/kg und Cr(VI)-Gehalte von 9 - 1.485 mg/kg. Durch die Autoren wird darauf hingewiesen, dass die Inhalation von Cr(VI)-belasteten Staub (< 10 µm) einen höchst gefährlichen Expositionspfad darstellt.

In der Masterarbeit von Drysdale (2008) wurde eine inhalative Resorptionsverfügbarkeit für Ni zwischen 1 - 7 % belegt. Hierbei kam ebenso die Methode nach Wragg & Klinck (2007) zum Einsatz, wobei die Extraktionsdauer von 100 h für Ni (wie schon bei Pb) als nicht ausreichend zu bewerten ist. Der Grund dafür ist, dass die Anwesenheit von Phosphaten die Extraktion z.B. von Pb durch Ausfällungsprozesse limitiert und somit herabsetzt. Wohingegen sich bei Ni die potenzielle Löslichkeit über die Zeit hin (> 100 h) stetig erhöht, weil die Reaktion von Ni mit Phosphaten viel langsamer abläuft als mit Pb.

Die aus der Literaturrecherche zusammengetragenen Angaben zu inhalativen Resorptionsverfügbarkeiten von organischen und anorganischen Substanzen sind in der Tabelle 10 dargestellt. Die angenommenen Resorptionsquoten sind grau hinterlegt.

Tabelle 10: Recherchierte inhalative Resorptionsverfügbarkeiten ausgewählter Schadstoffe

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt- gehalt	Resorption bzw. Resorptions- verfügbarkeit [%]	Referenz
<i>Anorganika</i>					
As	Boden			30	RQ UBA, 1999
Cd	Boden			25 **	RQ SMUL, 2006
Cr (VI)	Boden			50 **	RQ SMUL, 2006
Cr	RkB (< 10µm)	In-vitro-Methode (simulierte Lungenflüssigkeit/Gamble's solution)	223 - 3.680 mg/kg	14 *	RQ Broadway et al., 2010
Cu	Boden			100	RQ Stubenrauch et al.,

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt- gehalt	Resorption bzw. Resorptions- verfügbarkeit [%]	Referenz
Hg, anorg.	Boden			80	RQ UBA, 1999
Ni	Boden			35 **	RQ SMUL, 2006
Ni	RkB (< 10µm)	In-vitro-Methode (simulierte Lungenflüssigkeit/Gamble's solution)		7 *	Drysdale, 2008
Pb	Boden			40	RQ UBA, 1999
Pb	RkB (< 10µm)	In-vitro-Methode (simulierte Lungenflüssigkeit/Gamble's solution)	3.800 - 69.300 mg/kg	41 *	RV Wragg & Klinck, 2007
Tl				0	RQ GESTIS, 2009
V	Boden			3	RQ UBA, 1999
Zn, anorg.	Boden			100	RQ Stubenrauch et al., 1997
<i>Organika</i>					
Acenaphten	Boden			n. a.	RQ SMUL, 2006
Aldrin	Boden			50	RQ UBA, 1999
Anthracen	Boden			n. a.	RQ SMUL, 2006
BaP	Boden			50 **	RQ SMUL, 2006
Benzin	Boden			100	RQ UBA, 1999
Benzol	Boden			100	RQ SMUL, 2006
Benzol	Boden			50	RQ Zeddel et al., 2002
Chlorbenzol	Boden			50	RQ UBA, 1999
Chlorbenzol	Boden			50	RQ Zeddel et al., 2002
Chloroform	Boden			75	RQ Stubenrauch et al., 1997
Chloroform	Boden			75	RQ Zeddel et al., 2002
Chlorphenol-2	Boden			100	RQ Stubenrauch et al., 1997
Cyanide	Boden			70	RQ UBA, 1999
DDT	Boden			100 **	RQ SMUL, 2006
Dichlorbenzol o-	Boden			60	RQ UBA, 1999
Dichlorbenzol p-	Boden			60	RQ UBA, 1999
Dichlorbenzol m-; o-; p-	Boden			60	RQ Zeddel et al., 2002
Dichlorethen-1,2	Boden			100	RQ SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden			60	RQ SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden			60	RQ Zeddel et al., 2002
Dichlorpropan-1,2	Boden			50	RQ UBA, 1999
Dinitrobenzol-1,3	Boden			50	RQ UBA, 1999
DNT-2,4 ; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden			80	RQ UBA, 1999
Ethylbenzol	Boden			49 - 64	PV Kalberlah et al., 2002
Ethylbenzol	Boden			50	RQ Stubenrauch et al., 1997
Ethylbenzol	Boden			50	RQ Zeddel et al., 2002
Fluoranthen	Boden			n. a.	RQ SMUL, 2006
Fluoren	Boden			n. a.	RQ SMUL, 2006
HCH-beta; -gamma	Boden			100	RQ UBA, 1999
Hexachlorbenzol	Boden			50	RQ Stubenrauch et al., 1997
MKW	Boden			100	RQ SMUL, 2006
Naphthalin	Boden			100	RQ SMUL, 2006
Nitrobenzol	Boden			100	RQ UBA, 1999
Nitroglycerin	Boden			100	RQ Stubenrauch et al., 1997
PCB				90	RQ GESTIS, 2009

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt- gehalt	Resorption bzw. Resorptions- verfügbarkeit [%]	Referenz
PCP	Boden			76 - 88	RQ GESTIS, 2009
PCP	Boden			76 - 88	PV Kalberlah et al., 2002
Phenole	Boden			100	RQ UBA, 1999
Phenole	Boden			100	RQ Zeddel et al., 2002
Styrol	Boden			59 - 70	PV Kalberlah et al., 2002
Teer und Teeröle	Boden			50	RQ SMUL, 2006
Tertyl	Boden			50	RQ UBA, 1999
Tetrachlorethan- 1,1,2,2	Boden			100 **	RQ SMUL, 2006
Tetrachlorethan- 1,1,2,2	Boden			50	RQ Zeddel et al., 2002
Tetrachlorethen	Boden			50	RQ UBA, 1999
Tetrachlorethen	Boden			75	PV Kalberlah et al., 2002
Tetrachlorethen	Boden			50	RQ Zeddel et al., 2002
Tetrachlormethan	Boden			40	RQ SMUL, 2006
Toluol	Boden			50	RQ UBA, 1999
Toluol	Boden			50 - 83	PV Kalberlah et al., 2002
Toluol	Boden			50	RQ Zeddel et al., 2002
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden			100	RQ UBA, 1999
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden			100	RQ UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,1	Boden			30	RQ UBA, 1999
Trichlorethan-1,1,1	Boden			30	RQ Zeddel et al., 2002
Trichlorethan-1,1,2	Boden			100	RQ SMUL, 2006
Trichlorethen	Boden			50	RQ UBA, 1999
Trichlorethen	Boden			50	RQ Zeddel et al., 2002
Trichlorphenol	Boden			100 **	RQ SMUL, 2006
Trimethylbenzol- 1,3,5; -Isomere	Boden			60	RQ UBA, 1999
Trimethylbenzol- 1,3,5	Boden			60	RQ Zeddel et al., 2002
Trinitrobenzol-1,3,5	Boden			50	RQ UBA, 1999
Trinitrotoluol-2,4,6	Boden			75	RQ UBA, 1999
Vinylchlorid	Boden			40	RQ SMUL, 2006
Vinylchlorid	Boden			40	RQ Zeddel et al., 2002
Xylole	Boden			65	RQ UBA, 1999
Xylole	Boden			50 - 73	PV Kalberlah et al., 2002
Xylole	Boden			65	RQ Zeddel et al., 2002

Legende	
<i>grau hinterlegt</i>	angenommene Werte zur Resorptionsquote
*	Maximalwert
**	schlecht abgesichert
n. a.	nicht abgeleitet
PV	Pulmonale Verfügbarkeit
RkB	real kontaminierter Boden
RQ	Resorptionsquote
RV	Resorptionsverfügbarkeit

4.2.2 Aufnahme von Bodenluft

Die Betrachtungsweise für eine Abschätzung der Aufnahme von Bodenluft ändert sich im Vergleich zu der partikelgebundenen Aufnahme von Schadstoffen generell. Hier setzen die Berücksichtigungen der Filterfunktionen des Respirationstraktes aus, weil unter Bodenluft immer die Aufnahme gasförmiger Substanzen verstanden wird, d. h. von Gasen oder Dämpfen.

Dabei stehen von der maximal 100 % inhalierten Konzentration nur 50 % zur Resorption zur Verfügung, weil die andere Hälfte zeitnah wieder ausgeatmet wird (Fuhrmann, 2006; Pfeifer et al., 1995). Die angenommene Resorptionsrate von 50 % kann für die gemessene Bodenluftkonzentration angesetzt werden.

Zusätzliche Untersuchungsmethoden werden wahrscheinlich nicht notwendig sein, weil die inhalative Aufnahme von gasförmigen Substanzen durch den Rezeptor sehr individuell ist (Körpergewicht, Lungenvolumen, etc.). Für jegliche Abschätzungen wird aber vereinbarungsgemäß der Rezeptor Mensch immer gleich betrachtet.

Für den Übergang von Schadstoffen aus der Bodenluft in Gebäude hinein und die Anreicherung in geschlossenen Räumen gibt das Positionspapier der LABO orientierende Hinweise für flüchtige Stoffe (LABO, 2008). Für die Ableitung von Orientierungswerten flüchtiger Stoffe bezüglich des Transferpfades Bodenluft-Kellerinnenräume wird ein Transferfaktor von 1:1.000 zugrunde gelegt. D.h., dass sich die (Schadstoff)-Konzentration beim Übergang in die Innenraumluft um den Faktor 1.000 verdünnt. In Einzelfällen kann dieser Transferfaktor niedriger oder auch höher liegen. Die Orientierungswerte einiger Stoffe werden dabei nutzungsspezifisch für Wohngebiete sowie Industrie- und Gewerbegebiete angegeben. Es bedarf einer Einzelfallprüfung bei der Anwendung dieser Werte.

Die Ableitung erfolgt nach humantoxikologischen Bewertungsmaßstäben (TRD-Werte), aber nicht nach den für den Anhang 2 der BBodSchV (1999) herangezogenen Methoden und Maßstäben.

4.3 Dermale Resorptionsverfügbarkeit

Auf eine Gliederung in Metalle und organische Kontaminanten wird wie im vorangegangenen Kapitel verzichtet, da nur wenige Daten zur dermalen Resorptionsverfügbarkeit von Bodenkontaminanten recherchiert wurden.

Der Prozess der perkutanen Aufnahme wird anscheinend hauptsächlich durch die Interaktion der physikalisch-chemischen Eigenschaften der eindringenden Substanz und der Haut (USEPA, 1992; McKone, 1990) beeinflusst. Ein sehr wichtiger Faktor ist dabei der K_{ow} -Wert der Stoffe.

In Tabelle 11 wird vereinfacht die dermale Absorption von ausschließlich organischen Substanzen in Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften (K_{ow} -Wert und Henry-Konstante) abgeschätzt. Untersuchungsergebnisse aus in-vivo- und in-vitro-Versuchen bestätigen jedoch Schwächen im Modell von McKone (1990), wodurch diese Daten nicht ohne Weiteres angewendet werden können.

Tabelle 11: Dermale Absorption von organischen Substanzen im Boden (nach McKone, 1990)

K_{ow}	Henry-Konstante	Resorption (%) bei 12 h Kontakt
$\leq 10^6$	$< 0,001$	100 %
< 10	$\geq 0,01$	bis 40 %
	$\geq 0,1$	3 %

Erste Vergleichsuntersuchungen zur perkutanen Aufnahme von in-vitro-Verfahren gegenüber den in-vivo-Untersuchungsergebnissen stammen von Wester et al. (1993a, 1993b, 1993c, 1992, 1990) und Yang et al. (1989). Die Versuchstiere waren Rhesusaffen und Sprague-Dawley-Ratten. Das in-vitro-Verfahren mit abgestorbener Haut erfolgte jeweils in einer Diffusionszelle. Wester et al. ermittelten mit den in-vitro-Tests die perkutane Absorption aus Böden für As 0,8 %, BaP 1,5 %, Cd 0,1 - 0,2 %, DDT 1 % und PCP 0,1 - 0,2 %. Kontrolluntersuchungen mit Acetonlösungen von BaP, DDT und PCP zeigen nur geringe Korrelationen mit der perkutanen Absorption aus Böden. Die

perkutane Absorption aus der Acetonlösung ist im Vergleich zu der Absorption aus Böden generell höher. Bei anorganischen Substanzen (As und Cd) wurde eine Wasserlösung zu Vergleichszwecken genutzt (Wester et al., 1992 und 1993b). Die Absorption beider Substanzen war aus der Wasserlösung höher als über den Boden.

In den Versuchen von Yang et al. (1989) konnte eine sehr gute Korrelation für die dermale Bioverfügbarkeit von BaP zwischen in-vivo- und in-vitro-Verfahren nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Haut-Absorption von Rohöl 4- bis 5-mal (38 %) höher ist gegenüber bodengebundenem Öl (8,4 %).

Für PCB konnten Wester et al. (1993c) in Tierversuchen mit Rhesusaffen eine dermale Absorption von ca. 14 % nach 24 h für PCB nachweisen. Anhand dieser Untersuchungen nimmt die USEPA für die Risikoabschätzung kontaminierter Böden einen dermalen Absorptionsfaktor von 14 % für PCB an. Mayes et al. (2002) schlussfolgern jedoch, dass dieser Resorptionsfaktor die tatsächliche Exposition überschätzt und begründen dies einerseits mit dem sehr geringen organischen Gehalt in den Proben, was die Anzahl an Bindungsflächen für PCB begrenzt und somit die resorptionsverfügbare Fraktion verringert, und andererseits damit, dass durch Wester et al. (1993c) gespikete Probematerialien verwendet wurden, was im Gegensatz zu gealterten Bodenkontaminanten wiederum eine erhöhte Extrahierbarkeit und daher auch Resorptionsverfügbarkeit zur Folge hat (Mayes et al., 2002: S. 290). Dieser Kritik liegen die Vergleichsuntersuchungen von Mayes et al. (2002) zugrunde, in denen für PCB eine dermale Absorption bei Rhesusaffen von ca. 4 % nachgewiesen wurde. Die Absorptionsrate ist im Vergleich zu Wester et al. (1993c) von 14 % viel geringer. Die Autoren begründen diesen Unterschied hauptsächlich mit einem höheren Anteil der Feinschluff- und Tonfraktion in den Probenmaterialien sowie mit dem viel höheren organischen Gehalt von 5 - 6 % (≤ 2 mm Fraktion) bzw. 8,7 % (< 150 μ m Fraktion) im Gegensatz zu 0,9 % in den Proben bei Wester et al. (1993c).

Zusammenfassend zeigen alle Ergebnisse, dass die Haut-Absorption über den Boden deutlich geringer ist als die Aufnahme als Reinsubstanz oder in einem Lösemittel. Wester et al. geben die beste Abschätzung zur Absorption in menschliche Haut für BaP mit 35 - 50 % und für DDT mit > 20 % (24 h Exposition) an. Des Weiteren wird die perkutane (und orale) Bioverfügbarkeit von PCP als relativ gut eingeschätzt. Die Untersuchungen von Mayes et al. (2002) zeigen in Tierversuchen eine geringere als bisher angenommene dermale Absorptionsrate für PCB in Böden von 4 %.

Mit dem in-vitro-Verfahren an der isolierten, hämoperfundierte Schweineextremität durch Godt (2007) und Maschmann (2008) können Resorptionsuntersuchungen unter Ausschaltung von Metabolisierung oder Umverteilung im Organismus durchgeführt werden. Die Applikationszeit der Probe auf die Extremität beträgt jeweils 210 min, wobei Maschmann (2008) die Benzoesäure als in Lösung gebrachte Reinsubstanz und Godt (2007) mit CdCl₂ gespickten Sand auftragen. Nach Versuchsende (210 min) wurde nur ein sehr geringer prozentualer Anteil der applizierten Dosis von Cd im Blut und Dialysat (zwischen 0,01 bis 0,04 %) durch Godt (2007) wiedergefunden, was eine sehr geringere dermale Resorptionsverfügbarkeit von bodengebundenem Cd belegt. Marschmann (2008) wies dagegen eine hohe Resorptionsrate von 25,7 % für Benzoesäure nach. Zum einen bestätigt dies, dass die Aufnahme als Reinsubstanz größer ist als die Aufnahme bodengebundener Kontaminanten (Wester et al., 1990; Yang et al., 1989). Zum anderen kann die Penetration von Benzoesäure dadurch begünstigt werden, dass Benzoesäure kein Depot in der Hornschicht bildet und rasch durch die tieferen Hautschichten penetriert.

Die Methode ist aber für die Einzelfallprüfung nicht praktikabel, weil das Versuchsdesign sehr aufwendig ist. Hingegen können quasi in-vivo-Daten ermittelt werden, ohne auf Tierversuche zurückzugreifen.

Untersuchungen mit einer Diffusionszelle zur perkutanen Absorption von ¹⁴C-markierten sprengstofftypischen Verbindungen (STV) aus Böden führten Reifenrath et al. (2002) ebenfalls mit präparierter Schweinehaut durch. Die ermittelte relative perkutane Penetration betrug ungefähr 10 % (bis auf RDX mit ca. 50 %). Die Absorption aus der Acetonlösung im Kontrollversuch war höher als der Übergang aus dem Boden. Für den Boden mit dem höheren TOC-Anteil (1,9 % gegenüber 9,5 %) wurde eine überwiegend höhere Penetration nachgewiesen. Die Autoren zeigen, dass die substanzspezifische perkutane Absorption aus Böden gut mit der Wasserlöslichkeit sowie dem Dampfdruck der jeweiligen Verbindungen korreliert. Dagegen konnte keine signifikante Korrelation zwischen dem molekularen Gewicht und der relativen Penetration nachgewiesen werden.

Die Anwendung von dermalen Penetrationsdaten in der Risikoabschätzung, die unter experimentellen Bedingungen ermittelt wurden und vergleichbar sind mit realen Expositionsbedingungen, wird von Sartorelli et al. (1999) als notwendig angesehen. In

den Versuchen wurde der Matrixeffekt auf die perkutane Penetration von PAK aus Schmieröl (nicht partikelgebunden) untersucht. Die Durchführung erfolgt mit Hilfe eines statischen Diffusions-Zell-Systems, in dem die Autoren als Membran Affenhaut mit allen Schichten nutzt, weil die Permeation gut mit der von menschlicher Haut korreliert. Die Expositionsfläche beträgt 1,77 cm². Im Vergleich der Penetration von 13 PAK aus Schmieröl und aus einer Acetonlösung mit künstlichem Schweiß konnte eine signifikant langsamere Permeation für 7 PAK aus dem Ölgemisch festgestellt werden als aus der Acetonlösung. Dies könnte zu einer Überbewertung der dermalen Exposition von Arbeitern führen, die mit Schmieröl exponiert sind. Für Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen und Benzo[a]pyren konnte die Permeation ausschließlich aus der Acetonlösung mit künstlichem Schweiß nachgewiesen werden.

Nach Ertl (2006), Gildemeister et al. (2005) sowie Suschke et al. (2010) ist der bestimmende Faktor der perkutanen Schadstoffaufnahme die Freisetzung der Schadstoffanteile aus auf der Haut haftenden Partikeln (z.B. Bodenmaterial). Dies entspricht der Fragestellung nach der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe. Der Stoffübergang vom Partikel auf die Hautoberfläche wird durch die Desorption des Schadstoffes vom Partikel in die Gas- oder Wasserphase und anschließend die Sorption von der Gas- oder Wasserphase in die lipophile Hautoberfläche (Hornschicht) bestimmt.

Mit Hilfe einer Durchflussdiffusionszelle bestimmten Suschke et al. (2010) die dermale Resorptionsverfügbarkeit von gealterten Bodenkontaminationen mit PAK und BTEX. Für zwei Vertreter der BTEX wurde folgende mittlere Resorptionsverfügbarkeit bestimmt: Ethylbenzol (34 %), Summe m- und p-Xylol (46 %) und o-Xylol (18 %). Die dermale Resorptionsverfügbarkeit von PAK lag in jeder Probe unter 0,025 %. Die Autoren deuten darauf hin, dass die Untersuchungsergebnisse den Resorptionsverfügbarkeitsquoten gemäß den Bewertungsmaßstäben für die BBodSchV kaum entsprechen, mit Ausnahme von Ethylbenzol.

Das von Ertl (2006) entwickelte in-vitro-Verfahren ist ein einfaches Elutionsverfahren zur Abschätzung der dermalen Penetrationsverfügbarkeit (Freisetzung auf der Haut). Das Verfahren wurde mit Hausstaubproben durchgeführt. Die ermittelte Penetrationsverfügbarkeit betrug für die Biozide 62 % und für die PCB 66 %. Bei der

dermalen Exposition wird der ADI-/TDI-Wert der PCB und DDT bei Kindern bereits bei mittleren Stoffgehalten im Staub mit max. 300 % deutlich überschritten und bei Erwachsenen um 60 %. Der Autor schlussfolgert, dass somit in bisherigen Expositionsabschätzungen für Hausstaub die dermale Aufnahme unterschätzt wurde.

Exkurs 4: PAK in verbrauchernahen Produkten

In einem Versuch durch das Bundesinstitut für Risikoforschung (BfR) wurden die gesundheitlichen Risiken durch Exposition von PAK-haltigen Hammergriffen untersucht (BfR, 2006). Bei dem Versuch hielt eine Person mit einem Schweißsimulanz benetzten Handschuh eine Stunde lang einen gummierten Hammerstiel mit einem Gehalt von 2.200 mg PAK/kg Gummiarmierung (PAK nach EPA). Nach Versuchsende konnten im Handschuh 28 mg PAK nachgewiesen werden. Unter Einbeziehung eines Resorptionsfaktors von 22 % (nach GESTIS-Gefahrstoffdatenbank) beträgt die Aufnahme 0,07 mg BaP, was einer Aufnahme von BaP aus dem Rauch von 3.520 Zigaretten entspricht. Da keine validen Studien zur Penetration von PAK durch die menschliche Haut (insbesondere der Hände) verfügbar waren, wurde der Forschungsbedarf vom BfR aufgelistet: In welchem Umfang migrieren PAK aus den betroffenen Produkten und wie viel davon trägt zur Exposition bei? Wie groß ist die Penetration der PAK durch die Haut und welche Rolle spielt dabei der Stoffwechsel in der Haut?

In einer weiteren Stellungnahme des BfR wird der Resorptionsfaktor für PAK von 22 % als gerechtfertigt angesehen. Zudem wird anhand weiterer Untersuchungen gefordert, PAK in verbrauchernahen Produkten so weit wie möglich zu minimieren (BfR, 2009).

Die aus der Literaturrecherche zusammengetragenen Angaben zu dermalen Resorptionsverfügbarkeiten von anorganischen und organischen Substanzen sind in der Tabelle 12 enthalten. Die angenommenen Resorptionsverfügbarkeitsquoten sind grau hinterlegt. Die Legende befindet sich am Ende der Tabelle.

Tabelle 12: Recherchierte dermale Resorptionsverfügbarkeiten ausgewählter Schadstoffe

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt- gehalt	Resorption [%]	Referenz
<i>Anorganika</i>					
As	Boden			0 *	RQ UBA, 1999
As	FkB	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)	0,0004 µg/cm ²	0,33±0,25 **	PA Wester et al., 1993a
Cd	Boden			0 *	RQ UBA, 1999
Cd	Boden			0,14 - 1	RQ USEPA, 1992

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt- gehalt	Resorption [%]	Referenz
Cd	FkB	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)	13 ppb	0,13±0,05 **	PA Wester et al., 1992
Cr (III)	Boden			7	RQ SMUL, 2006
Cr (VI)	Boden			70	RQ SMUL, 2006
Cu	Boden			0	RQ Stubenrauch et al., 1997
Hg, anorg.	Boden			0 *	RQ UBA, 1999
Ni	Boden			0 *	RQ UBA, 1999
Pb	Boden			0 *	RQ UBA, 1999
Tl	Boden			70	RQ SMUL, 2006
V	Boden			0 *	RQ UBA, 1999
Zn, anorg.	Boden			50	RQ Stubenrauch et al., 1997
<i>Organika</i>					
Acenaphten	Boden			42	RQ SMUL, 2006
Acrylnitril	Boden			14	RQ SMUL, 2006
Aldrin	Boden			0 *	RQ UBA, 1999
Ammoniak	Boden			10,5	RQ SMUL, 2006
Anthracen	Boden			28	RQ SMUL, 2006
BaP	Boden			56	RQ SMUL, 2006
BaP	RkB	k. A.		25	PA Schneider et al., 2004
BaP	FkB	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)		0,3 - 2,2	PA Wester et al., 1990
BaP	FkB	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)		8,4	PA Yang et al., 1989
Benzin	Boden			n. a.	RQ UBA, 1999
Benzol	Boden			3,5	RQ SMUL, 2006
Bleitetraethyl	Boden			70	RQ SMUL, 2006
Bleitetramethyl	Boden			70	RQ SMUL, 2006
Chlorbenzol	Boden			4,2	RQ SMUL, 2006
Chloroform	Boden			4,2	RQ SMUL, 2006
Chlorphenol-2	Boden			70	RQ SMUL, 2006
Cyanide	Boden			70	RQ SMUL, 2006
DDT	Boden			42	RQ SMUL, 2006
DDT	FkB	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)		0,3 - 1,7	PA Wester et al., 1992
p,p-DDT	Hausstaub	Elutionsmethode mit synthetischen Schweiß		46	PEV Ertl, 2006
Dichlorbenzol m-; o-	Boden			2,8	RQ SMUL, 2006
Dichlorbenzol p-	Boden			3,15	RQ SMUL, 2006
Dichlorethan-1,1	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Dichlorethan-1,2	Boden			14	RQ SMUL, 2006
Dichlorethen-1,1	Boden			3,5	RQ SMUL, 2006
Dichlorethen-1,2	Boden			3,5	RQ SMUL, 2006
Dichlormethan	Boden			4,9	RQ SMUL, 2006
Dichlorphenol-2,4	Boden			70	RQ SMUL, 2006
Dichlorpropan-1,2	Boden			3,5	RQ SMUL, 2006
Dinitrobenzol-1,3	Boden			10	RQ UBA, 1999
Dinitrophenol-2,4	Boden			70	RQ SMUL, 2006
DNT-2,4; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden			10	RQ UBA, 1999
DNT-2,4	FkB (TC 1,9/9,5 %)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		6/4,15	RPA Reifenrath et al., 2002
DNT-2,6	FkB (TC 1,9/9,5 %)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		6/2,92	RPA Reifenrath et al., 2002
Ethylbenzol	Boden			21	RQ SMUL, 2006

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt- gehalt	Resorption [%]	Referenz
Ethylbenzol	Boden	Durchflussdiffusionszelle		34	RV Suschke et al., 2010
Fluoranthren	Boden			28	RQ SMUL, 2006
Fluoren	Boden			20	RQ SMUL, 2006
Hexachlorcyclohexan (HCH), mix.	Boden			70	RQ SMUL, 2006
HCH-alpha	Boden			31,5	RQ SMUL, 2006
HCH-beta; -gamma	Boden			70	RQ SMUL, 2006
HCH-gamma	Hausstaub	Elutionsmethode mit synthetischen Schweiß		94	PEV Ertl, 2006
Hexachlorbenzol	Boden			21	RQ SMUL, 2006
HMX	FkB (TC 1,9/9,5 %)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		0,4/0,15	RPA Reifenrath et al., 2002
Kresole	Boden			70	RQ SMUL, 2006
Naphthalin	Boden			17,5	RQ SMUL, 2006
Nitrobenzol	Boden			38,5	RQ SMUL, 2006
Nitroglycerin				70	RQ GESTIS, 2009
PAK	Werkzeuggriff			22	RQ BfR, 2009
PAK	Boden	Durchflussdiffusionszelle		0,025 **	RV Suschke et al., 2010
PCB	Boden			0	RQ UBA, 1999
PCB (6 Indikator-PCB)	Hausstaub	Elutionsmethode mit synthetischen Schweiß		27 - 100	PEV Ertl, 2006
PCP	Boden	aus: Wester et al., 1993a		24,4 (in 24 h) 5 (in 5 h)	RQ UBA, 1999
PCP	Boden			70	RQ SMUL, 2006
PCP	FkB	In-vitro-Modell (Durchflusszelle)	0,7 µg/cm ²	0,14±0,1	PA Wester et al., 1993
PCP	Hausstaub	Elutionsmethode mit synthetischen Schweiß		35	PEV Ertl, 2006
Phenanthren	Boden			49	RQ SMUL, 2006
Phenole	Boden			70	RQ SMUL, 2006
Phthalate, DBP	Boden			70	RQ SMUL, 2006
Phthalate, DEHP	Boden			31,5	RQ SMUL, 2006
RDX	FkB (TC 1,9/9,5 %)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		0,48/1,38	RPA Reifenrath et al., 2002
TCDD	Boden			0,1 - 3	RQ USEPA, 1992
TCDD-2,3,7,8	Boden			10,5	RQ SMUL, 2006
Tertyl	Boden			10	RQ UBA, 1999
Tertyl	FkB (TC 1,9/9,5 %)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		0,02/0,06	RPA Reifenrath et al., 2002
Tetrachlorethan-1,1,2,2	Boden			24,5	RQ SMUL, 2006
Tetrachlorethen	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Tetrachlormethan	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Toluol	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Trichlorbenzol	Boden			0,6 - 6	RQ USEPA, 1992
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden			2,8	RQ SMUL, 2006
Trichlorethan-1,1,1	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Trichlorethan-1,1,2	Boden			17,5	RQ SMUL, 2006
Trichlorethen	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Trichlorphenol-2,4,5;-2,4,6	Boden			28	RQ SMUL, 2006
TNB-1,3,5	Boden			10	RQ UBA, 1999
TNB	FkB (TC 1,9/9,5 %)	In-vitro-Modell mit 14C-markierten Verbindungen		1/1	RPA Reifenrath et al., 2002
TNT-2,4,6	Boden			10	RQ UBA, 1999

Schadstoff	Matrix	Extraktionsverfahren	Gesamt- gehalt	Resorption [%]	Referenz
TNT	FkB (TC 1,9/9,5 %)	In-vitro-Modell mit 14C- markierten Verbindungen		2/1,08	RPA Reifenrath et al., 2002
Trimethylbenzol- 2,3,5	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Vinylchlorid	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Xylole	Boden			1	RQ SMUL, 2006
Xylol, m- und p-	Boden	Durchflussdiffusionszelle		46	RV Suschke et al., 2010
Xylol, o-	Boden	Durchflussdiffusionszelle		18	RV Suschke et al., 2010

Legende	
<i>grau hinterlegt</i>	angenommene Werte zur Resorptionsquote
*	Perkutane Resorption ist zu vernachlässigen
**	Maximalwert
HMX	1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazoctan (Oktogen)
FkB	Frisch kontaminierte Böden
n. a.	nicht abgeleitet
PA	Perkutane Absorption
PEV	Penetrationsverfügbarkeit
RPA	Relative Perkutane Absorption
RkB	Real kontaminierte Böden
RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan (Hexogen)
RQ	Resorptionsquote
TC	Total carbon

4.4 Abklärung der Robustheit geeigneter Verfahren

Zur Klärung der Frage, ob und inwieweit ein Verfahren geeignet ist, die Resorptionsverfügbarkeit zu bestimmen, werden die Extraktionsmethoden auf ihre Robustheit überprüft. In einem Robustheitstest wird die Störanfälligkeit bzw. relative Unempfindlichkeit eines Analyseverfahrens gegenüber Veränderungen der analytischen Rahmenbedingungen (z.B. Umgebungstemperatur) (LAWA, 2008) untersucht. Ein Verfahren wird dann als robust bezeichnet, wenn das Verfahren unempfindlich gegenüber Veränderungen reagiert. Die jeweiligen Veränderungen des Analyseverfahrens sind gekennzeichnet durch die einzelnen Parameter des Versuchsdesigns und der Charakteristik des Probenmaterials. Diese Variationen sollen in Abhängigkeit der erzielten Ergebnisse untersucht werden, also gegen welche Veränderungen im Versuchsdesign die Methode robust ist.

Das Ziel in diesem Kapitel ist, die Robustheit des Extraktionsverfahrens zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach oraler Aufnahme zu überprüfen und somit die

Plausibilität des Verfahrens zur Bewertung der ausgewählten Schadstoffe im nachsorgenden Bodenschutz nachzuweisen. Die Überprüfung für den inhalativen und dermalen Expositionspfad ist schwierig, weil nur wenige Verfahren entwickelt wurden und deshalb nur sehr wenige Daten eruiert werden können. Dennoch wird eine Plausibilitätsprüfung zwischen den wenigen in-vitro-Daten mit denen aus Tierversuchen nach inhalativer und dermalen Aufnahme aufgeführt.

4.4.1 Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit

4.4.1.1 Versuchsdesign

Zur Abklärung der Robustheit des Verfahrens zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach oraler Aufnahme mit besonderer Betrachtung der DIN 19738:2004-07 werden zuerst die Modifikationen in den verschiedenen Versuchsdurchführungen überprüft. Anschließend werden die erhobenen Daten, die nach DIN 19738 unter Zusatz von Vollmilchpulver für Metalle und organische Kontaminanten ermittelt wurden, statistisch analysiert (s. Kapitel 4.4.1.2).

Die folgenden Modifikationen im Versuchsdesign werden revidiert:

- Extraktionsverfahren
- Extraktionszeiten
- Extraktionsmittel
- Probenmaterialien
- Probenaufbereitung
- Siebfraction bzw. Korngrößenfraction
- Eingesetzte Probenmenge
- W/F-Verhältnis
- Trennverfahren (Zentrifugation/ Filtration)
- Chemische Analytik
- Berechnung des resorptionsverfügbaren Anteils

Extraktionsverfahren

Die DIN-, PBET-, RIVM- und UBM-Methode basieren auf einer sequentiellen Extraktion, die in einem fortlaufenden Prozess die beiden gastrointestinalen Stufen (Magen und

Darm) simulieren, wohingegen die IVG- und SBRC-Methode die Magen- und Darmphase separat durchführen. Das Extraktionsprinzip der TIM-Methode unterscheidet sich zu den eben genannten statischen Verfahren darin, dass die Mobilisierung unter dynamischen Bedingungen durchgeführt wird (stufenweise Einstellung des pH-Wertes beim Übergang von der Magen- in die Darmphase). Die beiden Verdauungsstufen Magen und Darm sind der Mindestumfang der Untersuchungen. Die Zugabe von künstlichem Speichel ist optional und sehr selten Bestandteil in der Versuchsdurchführung, weil der Effekt des künstlichen Speichels auf die Mobilisierung sehr gering und vernachlässigbar ist (Barkowski et al., 2000; DIN 19738:2004-07; Hack et al., 2002; Intawongse & Dean, 2006; Oomen et al., 2002). In der RIVM- und UBM-Methode ist der Einsatz von Speichel zur Simulation der Mundphase fester Bestandteil der Untersuchungen.

Wesentlich für die Versuchsdurchführung ist der Übergang vom sauren Milieu der künstlichen Magenslösung in das neutrale Milieu der künstlichen Darmlösung; nach DIN 19738:2004-07 von pH 2,0 auf pH 7,5. Dabei finden im menschlichen Verdauungstrakt wie im Digestionsmodell insbesondere für Metalle wechselseitige Mobilisierungs- und Demobilisierungsprozesse statt.

In den verschiedenen statischen Digestionsmodellen werden pH-Werte angesetzt, die sich in der Magen- sowie Darmphase nur geringfügig unterscheiden und dem Ansatz der DIN 19738:2004-07 weitestgehend entsprechen. Abweichend von der DIN-Methode setzen die RIVM- und UBM-Methode in der Magenphase den pH-Wert $< 1,5$ an und extrahieren im Vergleich zur DIN-Methode mit einem saureren Extraktionsmittel (vgl. Tabelle 2). Für die Darmphase wird in den statischen Modellen ein neutraler pH-Wert von 7 - 8 angesetzt, mit Ausnahme der IVG-Methode (pH 5,5).

Der Zeitpunkt für die Zugabe der Reagenzien (Verdauungsenzyme) in Form der synthetischen Darmlösung gemäß der Versuchsdurchführung nach DIN 19738:2004-07 ist zu überprüfen. Im DIN-Verfahren ist 2 h nach 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 der Umstand, dass weitere Verdauungsenzyme im Darmtrakt erst im neutralen Bereich aktiv sind, nicht ausreichend berücksichtigt. Die Vergleichsuntersuchungen von Oomen et al. (2002) zeigen jedoch, dass die mit der TIM-Methode (dynamische Extraktionsverfahren) ermittelten Ergebnisse mit denen der DIN-Methode vergleichbar sind. Insbesondere für As und Cd liegen die Ergebnisse in einem engen Wertebereich. Die Resorptionsverfügbarkeiten von Pb hingegen sind mit der TIM-Methode

durchschnittlich um das 3fache niedriger als mit der DIN-Methode. Ob dieser Effekt bei Pb unmittelbar auf die stufenweise Einstellung des pH-Wertes zurückzuführen ist, kann nicht abschließend bewertet werden, da die Untersuchungen nicht hinsichtlich dieser Fragestellung angelegt waren. Dennoch kann vorerst festgehalten werden, dass die stufenweise Einstellung des pH-Wertes die Resorptionsverfügbarkeit von As und Cd nicht beeinflusst.

Ein umstrittenes und viel diskutiertes Themenfeld zur chemischen Analytik von Schadstoffen im Boden- und Abfallbereich ist die Art und Weise der Extraktion: „Gerührt oder geschüttelt?“ (Paetz, 2010; unveröffentlicht). Hierin unterscheiden sich die recherchierten Verfahren, bei denen neben Rührapparaturen und Überkopfschüttler auch Dispersionsverfahren mit Argongas zur Anwendung kommen. Die DIN 19738:2004-07 gibt einerseits die Rührvariante und andererseits die Schüttelvariante vor, wobei in beiden Fällen das Absetzen und Verdichten des Probenmaterials in den Prüfansätzen zu vermeiden ist. Aus Sicht von Drexler & Brattin (2007) ist die Überkopfschüttel-Methode am besten geeignet, weil die Methode eine maximale Kontaktzeit zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit bei minimaler Wahrscheinlichkeit von Fremdkontamination oder von Partikelgrößen-Reduktion gewährleistet. Aus eigener Erfahrung haben sich Schüttelverfahren zur Elution bodengebundener Schadstoffe (im Kontext zur Abschätzung der Verfügbarkeit) im Sinne der experimentellen Durchführbarkeit nebst Vor- und Nachbereitung als anwenderfreundlich und praxistauglich erwiesen (Terytze et al., 2011).

In sämtlichen physiologienahen Digestionsverfahren wird die menschliche Körpertemperatur von 37 °C zur Extraktion angesetzt. In Barnett & Turner (2001) wurde der Einfluss der Temperatur auf die Resorptionsverfügbarkeit von anorganischen Hg-Verbindungen in Sedimentproben aus Überschwemmungsgebieten untersucht. Die Durchführung bei Raumtemperatur (23 °C) hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit von Hg im Gegensatz zu den Versuchen mit Körpertemperatur (37 °C). Die Ergebnisse konnten durch Drexler & Brattin (2007) für Pb bestätigt werden, da in 15 von 17 Proben kein signifikanter Unterschied zwischen der Extraktion mit 20 °C gegenüber 37 °C besteht.

Das Versuchsdesign von Verfahren, die nicht den physiologischen Bedingungen bzw. Abläufen des menschlichen Verdauungstraktes entsprechen und mit einfachem Versuchsdesign die Magenpassage simulieren (z.B. DIN EN 71-3:2002-11), werden hier nur bedingt berücksichtigt. Vergleichsuntersuchungen mit sequentiellen Verfahren

(Simulation des Magen- und Darmtraktes) sind nicht solide, wenn im Gegensatz ausschließlich die Magenphase simuliert wird, wodurch mögliche Fällungsreaktionen im Darm und somit die potenzielle Demobilisierung der Substanzen unberücksichtigt bleiben.

Extraktionszeiten

Die jeweiligen Verweilzeiten der Probenlösung im sequentiellen Extraktionsverfahren sollen im besten Fall den tatsächlichen Verweilzeiten im menschlichen Verdauungstrakt entsprechen. In der Simulation des Magentraktes werden je nach Methode zwischen 1 - 2 h und für den Darmtrakt zwischen 1 - 6 h extrahiert. Mit einer Inkubationszeit von 6 h im Darmbereich hat die DIN-Methode im Vergleich zu den anderen Digestionsmodellen die längste Mischdauer. Die RIVM-Methode, das 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. Die UBM-Methode, die wiederum eine Optimierung der RIVM-Methode ist (Wragg et al., 2009), setzt Inkubationszeiten von 1 h für die Magenphase und 4 h für die Darmphase an. Vergleichsuntersuchungen durch Wragg et al. (2009) haben gezeigt, dass mit einer Extraktionszeit von 3 h gegenüber 4 h tendenziell höhere Resorptionswerte für As ermittelt werden. Meunier et al. (2011b) sprechen hingegen von einer signifikanten Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit von As mit längeren Extraktionszeiten (5 h gegenüber 24 h mit der PBET-Methode). Dies trifft jedoch nur für Probenmaterialien von Erzhalde zu. In den restlichen zwölf von insgesamt 16 Proben stellt sich teilweise bereits nach 60 min Extraktionsdauer ein Gleichgewichtszustand der mobilisierten As-Anteile ein, so dass kein signifikanter Anstieg der Resorptionsverfügbarkeit von As nachgewiesen werden konnte. Darüber hinaus wiesen Meunier et al. (2011b) in vier Bodenproben und zwei Standards einen ähnlichen Effekt für As nach, wie in den Vergleichsuntersuchungen (Extraktionszeit von 3 h gegenüber 4 h) von Wragg et al. (2009). Dabei nimmt die resorptionsverfügbare Konzentration von As ab, bevor sich der Gleichgewichtszustand in der Lösung einstellt. Die Abnahme vollzieht sich in einer Probe kontinuierlich und den anderen Proben bereits nach 60 min (Meunier et al., 2011b: 1381 f., Fig. 1).

Extraktionsmittel

Die Zusammensetzungen der verwendeten Extraktionsmittel, also der künstlichen Speichel-, Magen- bzw. Darmsäfte, sind zwischen den unterschiedlichen Modellen z.T. sehr verschieden, wie die Mengenverteilungen der jeweiligen Reagenzien. Die Effekte der jeweiligen Verdauungsenzyme, der Pufferlösungen sowie den sonstigen Reagenzien, in Abhängigkeit der eingesetzten Menge, können anhand der bisherigen Ergebnisse nicht beurteilt werden. Es liegen kaum vergleichende Untersuchungen vor. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass Pepsin im künstlichen Magensaft und Pankreatin im künstlichen Darmsaft grundsätzlich als Verdauungsenzyme hinzugefügt werden.

Unterschiede durch den Einsatz verschiedener Gallenarten untersuchten Oomen et al. (2004) für As, Cd, Pb und BaP. Es wurde Galle von Rindern, Schweinen und Hühnern verwendet. Die Resorptionsverfügbarkeit für alle getesteten Schadstoffe mit dem Hühnergallenextrakt war fast immer höher als mit Rinder- und Schweinegalle, deren ermittelte Ergebnisse fast identisch waren.

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 mit der DIN-Methode eine Erhöhung der Schadstoffmobilisierung und demnach der Resorptionsverfügbarkeit (Barkowski et al., 1998; Hack et al., 2002; Oomen et al., 2002; Rotard et al., 1999). Der Ringversuch durch van de Wiele et al. (2007) bestätigt den Effekt für Pb durch Einsatz eines Nahrungsmittelsurrogats für die PBET-, RIVM-, SHIME- sowie DIN-Methode, mit Ausnahme der TIM-Methode, in der die Resorptionsverfügbarkeit von Pb im nüchternen Status höher ist. Bei der IVG-Methode konnte der Effekt mit Teig nachgewiesen werden für As (vgl. Basta et al., 2007) und Pb (vgl. Schroder et al., 2004).

Abschließend ist darauf hinzuweisen, dass die AG Hack und AG Rotard bereits im Entwicklungsstadium der DIN-Methode aufgrund der Vergleichsuntersuchungen die geeigneten Zusammensetzungen der synthetischen Verdauungssäfte (Magen- und Darmsaft) sowie Konzentrationsanteile der verschiedenen anorganischen und organischen Komponenten ermittelt haben. Ebenso die Zugabe von Vollmilchpulver als Nahrungsmittelsurrogat hat sich als bewährt erwiesen.

Aktuelle Untersuchungen zu Komponenten und Zusammensetzungen von synthetischen Verdauungssäften anhand einer umfassenden Literaturrecherche sind der Arbeit von

Marques et al. (2011) für die unterschiedlichen Stufen des Gastrointestinaltrakts (sowie von synthetischer Lungenflüssigkeit, synthetischem Schweiß und anderen) zu entnehmen.

Probenmaterialien

Zum Einsatz kamen real kontaminierte oder gespikte Böden/ Bodenmaterialien (z.B. Aufschüttungen). In Ringversuchen wurden Referenzmaterialien eingesetzt (vgl. Koch et al., 2011; Oomen et al., 2002 und 2004; van de Wiele et al., 2007; Wragg et al., 2009). Zusätzlich wurden Untersuchungen durch Ertl (2006) mit Hausstaub durchgeführt und vergleichbare Ergebnisse ermittelt.

Untersuchungen über Effekte der Bodeneigenschaften auf die nach DIN 19738:2004-07 ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten liegen bisher nicht vor. Auf der Basis von erhobenen Datensätzen werden diesbezüglich im folgenden Kapitel 4.4.1.2 der Einfluss der Bodenart, des Boden-pH-Wertes und des organischen Kohlenstoffanteils auf die Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004-07 (unter Zusatz von Vollmilchpulver) mit statistischen Methoden untersucht.

Die Effekte der physikalisch-chemischen Bodeneigenschaften (z.B. pH-Wert, TOC) wurden auf internationaler Ebene von verschiedenen Gruppen experimentell überprüft. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen insbesondere für die anorganischen Kontaminanten folgen im Kapitel 4.4.1.4.

Probenaufbereitung

Das Probenmaterial wird in fast allen recherchierten Untersuchungen bei Raumtemperatur (21 - 25 °C) luftgetrocknet. In vereinzelt Versuchs durchführungen erfolgt die Trocknung bei 40 °C in einem Trockenschrank. Die Trocknung gewährleistet jeweils den siebfähigen Zustand des Probenmaterials. Aufgrund des komplexen Themenbereichs der Probenahme und -aufbereitung wird auf eine detaillierte Ausführung gänzlich verzichtet. Vergleichsuntersuchungen mit unterschiedlich aufbereiteten Proben liegen bislang nicht vor.

Siebfraktion bzw. Korngrößenfraktion

Die Siebung des Probenmaterials erfolgt durchgängig in allen recherchierten Vorhaben. Zumeist wird auf ≤ 2 mm gesiebt (Kornfraktionen des Feinbodens), wobei auch viele Erprobungen zur Kornfraktion $< 250 \mu\text{m}$ durchgeführt wurden.

Die DIN 19738:2004-07 schreibt für das verwendete Bodenmaterial eine Korngrößenfraktion von ≤ 2 mm vor, empfiehlt zudem nur die Fraktion ≤ 1 mm, da vom Menschen eher klein als grobkörniges Bodenmaterial oral aufgenommen wird.

Die Durchführung mit der Kornfraktion < 250 μm wird in den jeweiligen Quellen (Fendorf et al., 2004; Juhasz et al., 2007a, 2007b, 2008, 2009 und 2010; Maddaloni et al., 1998; Rodriguez et al., 2003; Ruby et al., 2002; Schroder et al., 2004; Sips et al., 2001; Smith et al., 2009 und 2010) überwiegend damit begründet, dass insbesondere die kleineren Partikel an den Händen von Kleinkindern oder Arbeitern anhaften und somit überwiegend die Kornfraktion < 250 μm aufgenommen wird. Nehmen Kleinkinder große Mengen an Bodenmaterial per Hand über den Mund auf, wird dies als PICA-Verhalten von Kleinkindern bezeichnet. Die Ergebnisse von Smith et al. (2009) sowie Girouard & Zagury (2009) zeigen einen signifikanten Zusammenhang zwischen der Kornfraktion und der Resorptionsverfügbarkeit von As, die mit kleiner werdender Korngröße zunimmt, was mit den Ergebnissen von Nessel et al. (1992) und Ruby et al. (2002) für die PCDD/PCDF sowie von Smith et al. (2012) für DDT_r übereinstimmt.

Eingesetzte Probenmenge

Es werden nach DIN 19738:2004-07 in der Regel 2 g Probenmaterial eingesetzt. Eine höhere Menge ist bis 10 g möglich, wobei dies aber die Mobilisierung insbesondere bei organischen Schadstoffen durch Inaktivierung von Verdauungskomponenten beeinträchtigt. Die Untersuchungen durch Hack et al. (2002) und Barkowski et al. (2003) wurden mit 2 g Probenmaterial durchgeführt. In der PBET-Methode wurden hingegen nur 0,4 g verwendet (Ruby et al., 1996) und bei der RIVM- sowie UBM-Methode kamen 0,6 g zum Einsatz (Sips et al., 2001 und Wragg et al., 2009). Nach den Autoren ist diese Probemenge mit einer Abschätzung zur täglichen Aufnahmemenge von Kindern gleichzusetzen.

Die für die Prüfwertableitung angenommene orale Aufnahmemenge beträgt 0,5 g pro Tag (vgl. Kapitel 3.6) und entspricht ungefähr der eingesetzten Probemenge durch Ruby et al. (1996), Sips et al. (2001) und Wragg et al. (2009).

Hamel et al. (1998) untersuchten den Einfluss der eingesetzten Probenmenge auf die Resorptionsverfügbarkeit von As, Cd, Cr, Ni und Pb in zwei Referenzmaterialien mit Hilfe eines Extraktionsverfahrens, das nur die Magenphase simuliert. Die Ergebnisse zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen der Resorptionsverfügbarkeit von 0,5 g und 0,05 g eingesetzten Probemengen.

In dem vom Umweltbundesamt veranstalteten Workshop am 18.10.2010 in Berlin wurde die Frage gestellt, ob der Einsatz von „nur“ 2 g Probenmaterial repräsentativ ist und ob die Möglichkeit besteht, mit einer größeren Probemenge zu extrahieren. Einerseits können gemäß der DIN 19738:2004-07 bis zu 10 g eingesetzt werden, wobei das W/F-Verhältnis zu beachten ist. Andererseits zeigen hier die Vergleichsuntersuchungen, dass die angesetzte Probemenge von 2 g nach DIN 19738:2004-07 höher ist im Vergleich zu den anderen Untersuchungen und zu der angenommenen täglichen Aufnahmemenge.

W/F-Verhältnis

Neben unterschiedlich eingesetzten Probemengen ist im Verhältnis dazu die Menge an Extraktionsmitteln wesentlich. Aus beiden Faktoren ergibt sich das W/F-Verhältnis, das in den bisher recherchierten Methoden nicht einheitlich ist (vgl. Tabelle 2). Gemäß DIN 19738:2004-07 beträgt das W/F-Verhältnis 50:1, d.h. 2 g Probe mit 100 ml synthetischem Magensaft, und im Anschluss 100:1 mit 100 ml hinzugefügtem synthetischen Darmsaft.

Einen signifikanten Effekt des W/F-Verhältnisses auf die Resorptionsverfügbarkeit von As, Cr, Ni und Pb konnten Hamel et al. (1998) nicht feststellen wie Smith et al. (2010) für Pb. Hingegen wiesen Smith et al. (2010) für As einen nicht-linearen Anstieg der Resorptionsverfügbarkeit mit steigendem W/F-Verhältnis nach. Van de Wiele et al. (2007) beobachteten für die RIVM-Methode ebenfalls eine steigende Resorptionsverfügbarkeit von Pb mit höherem W/F-Verhältnis. Die Autoren begründen diesen Effekt damit, dass dem Pb der Übergang in die lösliche Phase unter geringen W/F-Verhältnissen schwerer fällt als unter hohen W/F-Verhältnissen. Grøn & Andersen (2003) beobachten diesen Effekt ebenfalls und begründen diesen damit, dass die Diffusion durch die Auflösung limitiert wird (nach Ruby et al., 1996).

Trennverfahren (Zentrifugation/ Filtration)

Die Dauer und Intensität der jeweils angewandten Trennverfahren, d.h. die Zentrifugation sowie die optional anschließende Filtration (mechanische Trennung der festen Phase von der wässrigen Phase in der Probenlösung), sind in den jeweiligen Modellen unterschiedlich (vgl. Tabelle 2).

In der RIVM- und UBM-Methode werden für die Zentrifugation 3.000g für 5 min angesetzt im Gegensatz zur DIN-Methode, für die 7.000g für 20 min vorgeschrieben werden. Die schwächere Zentrifugation begründet Sips et al. (2001) damit, dass im

Gegensatz zu den Untersuchungen von Rotard et al. (1995) Bodenmaterial anstatt feinkörnigem Kieselrot eingesetzt wurde und dafür 3.000g optimal waren. Zudem hatte eine längere Zentrifugation keinen Effekt auf die Resorptionsverfügbarkeit.

Van de Wiele et al. (2007) vergleichen die ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten mit Hilfe der RIVM-Methode (unter Zusatz von Nahrungsmittelsurrogat) in Abhängigkeit des jeweiligen Abtrennungsverfahrens. Dabei verringert sich die Resorptionsverfügbarkeit in folgender Reihenfolge: 31,5 % nach Zentrifugation (3.000g), 22 % nach Mikrofiltration (0,45 µm) und 3,5 % nach Ultrafiltration (5 kDA).

Chemische Analytik

Die Unterschiede der jeweiligen analytischen Methoden und deren Aufschlussverfahren zur Bestimmung der anorganischen und organischen Schadstoffe aufzuzeigen, ist nicht Teil der Fragestellungen und wird somit nicht bearbeitet.

Die DIN 19738:2004-07 enthält Vorgaben zu den stoffspezifischen chemischen Analyseverfahren im Feststoff sowie in der Lösung bzw. im Mobilisat. Im nachsorgenden Bodenschutz sind grundsätzlich die stoffspezifischen Analyseverfahren nach der BBodSchV anzuwenden.

Berechnung des resorptionsverfügbaren Anteils

Die Berechnungen der Resorptionsverfügbarkeit (in %) sind einheitlich und werden in sämtlichen Untersuchungen wie nach DIN 19738:2004-07 (vgl. Formel (1) und (2)) durchgeführt:

$$\text{Resorptionsverfügbarkeit [in \%]} = \frac{\text{mobilisierter Gehalt des Stoffes } (\mu\text{g})}{\text{Gesamtgehalt der festen Probe } (\mu\text{g})} \times 100 \quad (10)$$

$$\text{mobilisierter Gehalt des Stoffes} = \frac{\text{gemessene Konzentration des Stoffes } (\mu\text{g/l}) \times \text{Gesamtvolumen (l)}}{\text{Einwaage der festen Probe (g)}} \quad (11)$$

Die Tabelle 13 fasst die Ergebnisse der Störanfälligkeit bzw. Unempfindlichkeit der physiologienahen Extraktionsverfahren gegenüber Veränderungen der jeweiligen Rahmenbedingungen im Versuchsdesign zusammen. Hieraus werden Rückschlüsse zur Robustheit des Verfahrens gezogen.

Tabelle 13: Abklärung der Robustheit anhand der Vergleichsuntersuchungen zum Versuchsdesign

Versuchsdesign	Kernaussage
Extraktionsverfahren	
Sequentielles resp. einfaches Verfahren	Einfache Extraktionsverfahren berücksichtigen nicht den Übergang von saurem zu neutralem Milieu (Magen- zu Darmstufe) und somit auch nicht die dabei ablaufenden wechselseitigen Mobilisierungs- und Demobilisierungsprozesse insbesondere bei Metallen. → nur sequentielle Verfahren (Magen- und Darmstufe) sind geeignet
Dynamisches resp. statisches Verfahren	Die stufenweise Einstellung des pH-Wertes beim Übergang von saurem zu neutralem Milieu (Magen- zu Darmstufe) hat auf die Resorptionsverfügbarkeit von As und Cd keinen signifikanten Einfluss. → statische Verfahren sind geeignet
Zugabe synthetischer Speichel	Der Effekt des künstlichen Speichels auf die Mobilisierung ist sehr gering und vernachlässigbar. → die ohnehin optionale Zugabe synthetischen Speichels ist unnötig
Temperatur	Unterschiedlich eingestellte Temperaturen zur Extraktion (Raum- bzw. Körpertemperatur) hatten in Vergleichsuntersuchungen keinen signifikanten Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit von Pb und Hg.
Extraktionsmittel	Der Einsatz von Enzymen und Verdauungshilfsstoffe (Mucin, Pankreatin und Gallenextrakt) vom Schwein haben sich bewährt. Es liegen Vergleichsuntersuchungen mit Hühner- und Rindergallenextrakten vor. Durch den Zusatz von Vollmilchpulver ist für die meisten Schadstoffe eine Erhöhung der Resorptionsverfügbarkeit zu erwarten. → die Zusammensetzung der Verdauungskomponenten nach DIN 19738 haben sich bewährt; der Zusatz von Vollmilchpulver als fester Bestandteil im Versuchsdesign ist (nur) für Metalle empfehlenswert
Extraktionszeit	Die unterschiedlichen Extraktionszeiten haben einen erheblichen Einfluss auf die Mobilisierung und verringern sich anscheinend mit verkürzter Extraktionsdauer. → es ist zu eruieren, das DIN-Verfahren an die Extraktionszeiten der UBM-Methode anzugleichen im Sinne einer Verbesserung der Praxistauglichkeit für Laboratorien
Probenmaterial	→ die Effekte der Bodeneigenschaften werden in den nächsten Kapiteln mit statistischen Methoden analysiert und bewertet
Siebung/ Korngrößenfraktion	Die Siebung auf < 2 mm ist grundsätzlich durchzuführen, wobei die Fraktion < 1 mm empfehlenswert ist, da eher fein- als grobkörniges Material durch den Menschen aufgenommen wird; die Kornfraktion < 250 µm wird ebenfalls gewählt, da überwiegend kleinere Partikel an den Händen von Kleinkindern anhaften, was die Aufnahme

Versuchsdesign	Kernaussage
	begünstigt. → die Kornfraktion beeinflusst die Resorptionsverfügbarkeit zumeist so, dass je feinkörniger, desto höhere Resorptionsverfügbarkeit
Probemenge	Die eingesetzten Probemengen unterscheiden sich in den jeweiligen Verfahren z.T. signifikant (0,4 bis 2 g); in Vergleichsuntersuchung zu As, Cd, Cr, Ni und Pb mit jeweils 0,05 g gegenüber 0,5 g Probemenge wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt. → <i>es ist eruieren, ob die Probenmenge gemäß der DIN-Methode auf 0,5 g (in Anlehnung an die angenommene orale Aufnahmemenge für die Prüfwertableitung) reduziert werden kann</i>
W/F-Verhältnis	Das W/F-Verhältnis hat anscheinend wesentlichen Einfluss auf die Mobilisierung und äußert sich im Fall von Pb so, dass mit höherem W/F-Verhältnis die Resorptionsverfügbarkeit ansteigt. → <i>der Effekt des W/F-Verhältnisses ist ggf. schadstoffspezifisch zu überprüfen, wobei das W/F-Verhältnis von 100:1 in der Darmstufe nach DIN 19738 als geeignet angesehen wird</i>
Trennverfahren	Dauer und Intensität von mechanischen Trennverfahren sind teilweise sehr unterschiedlich und sind ggf. an das Probematerial anzupassen. Die gebräuchlichen Trennverfahren sind Zentrifugation und Filtration. → <i>die Erfahrungen zeigen, dass in Vergleichsuntersuchungen nicht unbedingt das Trennverfahren die entscheidende Rolle spielt, sondern die Trübe der zu analysierenden Lösung/Mobilisat.</i> <i>Deshalb folgender Vorschlag: für Vergleichsuntersuchungen einen einheitlichen Wertebereich zur Trübe-Messung schaffen (Einheit in FNU) und in die Fortschreibung der DIN 19738 aufnehmen</i>

Insgesamt ist das Verfahren gegenüber Veränderungen im Versuchsdesign relativ robust. Hervorzuheben sind die relativen Unempfindlichen gegenüber maßgeblicher Parametern im Versuchsdesign: die zwei Faktoren des Extraktionsdesigns (dynamisches oder statistisches Verfahren sowie Zusatz synthetischen Speichels), die Extraktionstemperatur sowie die eingesetzte Probenmenge. Auswirkungen durch Veränderungen im Extraktionsdesign (einfache oder sequentielle Extraktion), im Extraktionsmittel, in der Extraktionszeit, der Siebung der Proben, dem W/F-Verhältnis und insbesondere bei den Trennverfahren waren erwartungsgemäß. Hinzu kommen die Unterschiede in der chemischen Analytik der Substanzen - Stichwort „Messunsicherheit“ (vgl. Nestler, 2007). Bisher können nur hinsichtlich des Probenmaterials keine plausiblen Aussagen über die Robustheit des Versuchsdesigns getroffen werden.

Insgesamt ist das Versuchsdesign der physiologienahen Extraktionsverfahren als relativ robust einzustufen, weil das Verfahrensprinzip auf Veränderungen in vier wesentlichen von elf experimentellen Details unempfindlich reagiert. Hingegen ist das Verfahren in sechs von elf Fällen störanfällig auf Veränderungen, wobei das Trennverfahren nicht direkt zum eigentlichen Versuchsdesign der Extraktion hinzugezählt werden sollte. Weiterhin stehen bezüglich der eingesetzten Probenmaterialien weiterführende Vergleichsuntersuchungen aus.

Im folgenden Kapitel wird erstmals eine Gegenüberstellung einer Vielzahl der nach DIN 19738 (unter Zugabe von Vollmilchpulver) ermittelten Untersuchungsergebnisse durchgeführt.

4.4.1.2 Statistische Auswertung erhobener Daten

Die statistische Auswertung gliedert sich in Abhängigkeit der erhobenen Daten und deren Ausprägung in verschiedene Bereiche. Dabei werden der resorptionsverfügbare Gehalt in Abhängigkeit des Gesamtgehaltes, der Bodenart, des Boden-pH-Wertes sowie des TOC-Anteils (in dieser Reihenfolge) untersucht und die Ergebnisse grafisch umgesetzt. Es ist darauf hinzuweisen, dass ausschließlich Untersuchungsergebnisse des Verfahrens nach DIN 19738 unter Zusatz von Vollmilchpulver berücksichtigt werden.

Das Ziel des Kapitels ist es, mit Hilfe der statistischen Analyse die verschiedenen stoffspezifischen Gemeinsamkeiten und Unterschiede sowie eventuelle Abhängigkeiten festzustellen.

Resorptionsverfügbare Gehalt in Abhängigkeit des Gesamtgehaltes

In der Regressionsanalyse wird für die ausgewählten Schadstoffe As, BaP, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn jeweils der resorptionsverfügbare Anteil (z.B. As-RV in mg/kg) dem Gesamtgehalt (z.B. As-Ges in mg/kg) gegenüber gestellt. Es erfolgte jedoch vorab eine Datenaufbereitung, indem die resorptionsverfügbaren Gehalte und Gesamtgehalte dekadisch logarithmiert wurden. Denn für die Regressionsgleichung ist eine Normalverteilung der Variablen erforderlich (Lohninger, 2011), was mit dem dekadischen Logarithmus erzielt wird. Dies bedeutet für die Darstellung (vgl. Abbildungen 9 bis 17), dass alle Gesamt- und resorptionsverfügbaren Gehalte < 1 mg/kg demnach im negativen Bereich liegen und alle Gehalte > 1 mg/kg im positiven Bereich

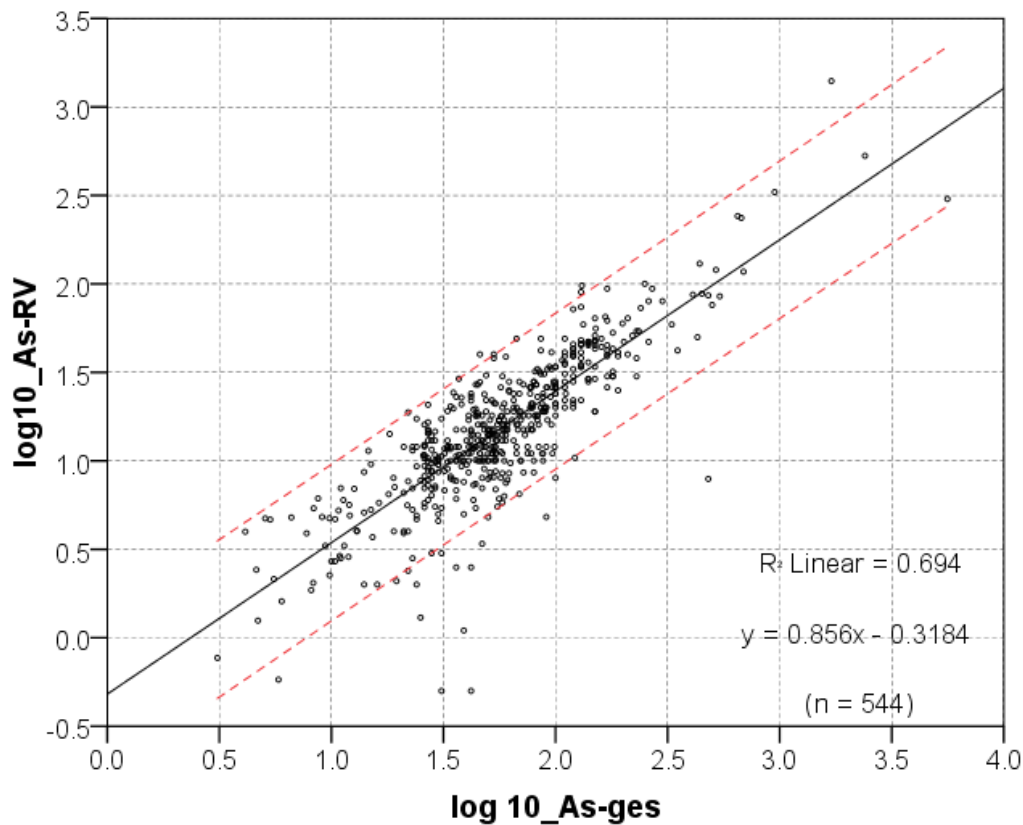
($\log 0,1 \text{ [mg/kg]} = -1$; $\log 1 = 0$; $\log 10 = 1$; $\log 100 = 2$; usw.). Mit Hilfe der logarithmierten Daten ist die Regressionsgleichung eine lineare Funktion, wodurch die Vergleichbarkeit vereinfacht wird (vgl. Kapitel 3.7).

Die Regressionsanalyse wurde stoffspezifisch wie folgt durchgeführt:

- Daten logarithmieren (z.B. \log_{10} _As-Ges und \log_{10} _As-RV)
- Punktuelle Abbildung aller Wertepaare in einem Streudiagramm (Scatterplot) unter Angabe der Anzahl der Wertepaare (n)
- Berechnung der linearen Regressionsfunktion, die als schwarze Gerade dargestellt wird, sowie des Bestimmtheitsmaß (R^2) (Zusammenfassung in der Tabelle 14)
- Darstellung des 95 %-Konfidenzintervalls für den Mittelwert (rote gestrichelte Linien), in einem definierten Bereich der Standardabweichung
- Tabellarische Angabe der statistischen Grundcharakteristik der resorptionsverfügbaren Gehalte und der Gesamtgehalte (beide in mg/kg) sowie der Resorptionsverfügbarkeit (in %): Anzahl der Werte (n), Minimum (Min), Maximum (Max), Mittelwert (MW), Median (50. Perzentil) und Standardabweichung (SD), die nicht auf den logarithmierten Werten, sondern auf den Realwerten (in mg/kg und %) der erhobenen Daten basieren.

Ergänzend zur Regressionsanalyse wird mittels Stichprobenfunktion abgeschätzt, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Parameter resorptionsverfügbarer Gehalt der Grundgesamtheit in einem gewissen Intervall liegt (hier 95 %-Konfidenzintervall, demnach 95 %ige Wahrscheinlichkeit). Der in Abhängigkeit des Gesamtgehaltes modellierte resorptionsverfügbare Gehalt wird mit Hilfe der Regressionsgleichung ermittelt.

Die folgenden Abbildungen 9 bis 17 zeigen die stoffspezifischen Regressionsbeziehungen zwischen den Gesamtgehalten und den resorptionsverfügbaren Gehalten (beide logarithmiert) nebst statistischer Grundcharakteristik der Realwerte. Auf eine Gliederung in anorganische und organische Stoffe wurde verzichtet und stattdessen nach alphabetischer Reihenfolge sortiert. Zuerst werden die prioritären Schadstoffe (As, BaP, Pb, Cd, Cr) und im Anschluss weitere ausgewählte Schadstoffe (Cu, Hg, Ni, Zn) untersucht.

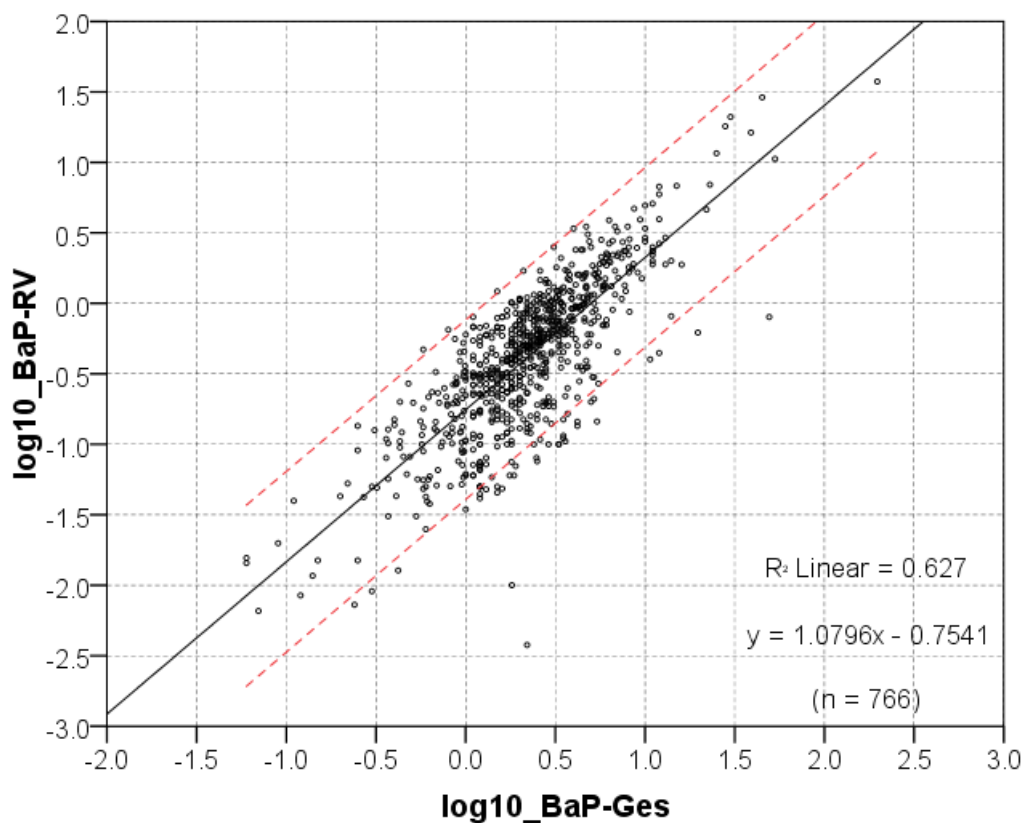


	As-Ges [mg/kg]	As-RV [mg/kg]	As-RV [%]
<i>N</i>	544	544	544
Min	3,10	0,50	1,19
Max	5.600,00	1.400,00	96,13
MW	97,34	25,79	30,48
Median	53,00	14,93	27,45
SD	281,61	69,27	15,15

Abbildung 9: Arsen – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

In Abbildung 9 wird die Regressionsbeziehung zwischen dem As-Gesamtgehalt ($\log_{10}\text{As-Ges}$) und dem resorptionsverfügbaren As-Gehalt ($\log_{10}\text{As-RV}$) für 544 Wertepaare (n) abgebildet. Die mittlere Resorptionsverfügbarkeit beträgt für Arsen $30,5 \pm 15,2\%$. Der Anstieg der Geraden ist positiv, womit der resorptionsverfügbare Gehalt mit zunehmendem Gesamtgehalt ansteigt. Dies trifft für alle ausgewählten Stoffe zu. Der Anstieg der Geraden von 0,856 zeigt an, dass mit höheren Gesamtgehalten die Resorptionsverfügbarkeit geringfügig (aber stetig) abnimmt. Die Standardabweichung (SD), also die mittlere Abweichung vom Mittelwert jeder Stichprobe, ist im Verhältnis zur Grundgesamtheit und deren Spannweite relativ gering. Dies geht einher mit der in

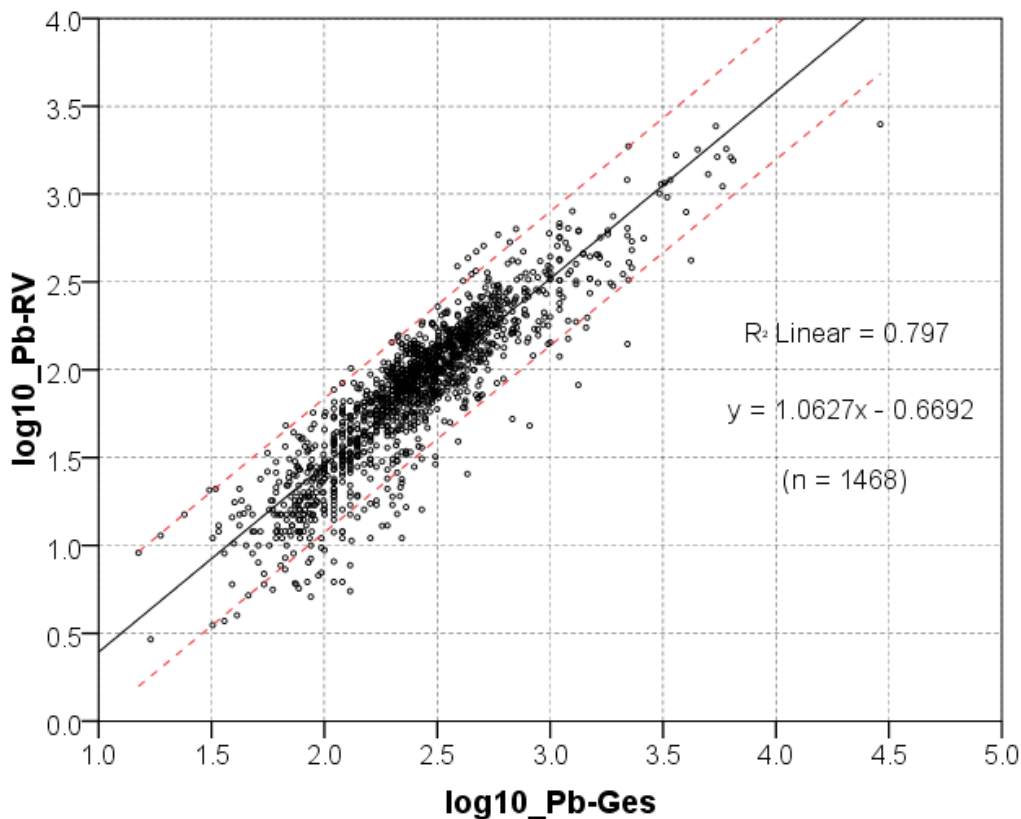
Abbildung 9 sichtbaren Häufung an Wertepaaren [x-Achse: 1,7; y-Achse: 1,2]. Das Bestimmtheitsmaß R^2 definiert die Streuung vom resorptionsverfügbaren Gehalt in Abhängigkeit des Gesamtgehaltes. Für Arsen beträgt $R^2 = 0,694$ und bedeutet, dass rund 70 % der Variabilität des resorptionsverfügbaren Gehaltes durch das lineare Regressionsmodell erklärt wird (Toutenburg & Heumann, 2008). Von insgesamt 544 Wertepaaren befinden sich ca. 20 außerhalb des 95 %-Konfidenzintervalls (Bereich zwischen den rot gestrichelten Linien), was als gering eingeschätzt wird. Der Vergleich des Mittelwertes mit dem Median, der als Ausreißeranalyse verwendet werden kann, zeigt kaum signifikante Unterschiede.



	BaP-Ges [mg/kg]	BaP-RV [mg/kg]	BaP-RV [%]
<i>n</i>	766	766	766
Min	0,06	0,00	0,17
Max	197,00	37,43	85,00
MW	3,52	0,89	23,58
Median	2,20	0,46	21,74
SD	8,27	2,24	14,78

Abbildung 10: Benzo(a)pyren – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

In Abbildung 10 wird die Regressionsbeziehung zwischen dem BaP-Gesamtgehalt (\log_{10} _BaP-Ges) und dem resorptionsverfügbaren BaP-Gehalt (\log_{10} _BaP-RV) für 766 Wertepaare (n) abgebildet. Analog zu As steigt die Resorptionsverfügbarkeit von BaP mit zunehmendem Gesamtgehalt an. Der Anstieg der Regressionsgeraden von 1,0796 zeigt an, dass gegenüber höheren Gesamtgehalten der resorptionsverfügbare Gehalt leicht zunimmt, weil die Steigung der Geraden > 1 ist. Die mittlere Resorptionsverfügbarkeit von BaP beträgt $23,6 \pm 14,8$ %. Für BaP beträgt das ermittelte Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,627$, wodurch 62,7 % der Variabilität des resorptionsverfügbaren Gehaltes durch das lineare Regressionsmodell erklärt werden. Es existiert ein kaum signifikanter Unterschied zwischen dem Median und dem Mittelwert, womit eine erhöhte Anzahl an Ausreißern fast ausgeschlossen werden kann. Von den 766 Wertepaaren befinden sich ca. 40 außerhalb des Konfidenzbandes. Ein Ausreißer [0,34; -2,42] ist besonders auffällig. Die Resorptionsverfügbarkeit der Probe beträgt nur 0,17 %. Dies entspricht dem Minimum des resorptionsverfügbaren Gehaltes von 0,00 mg/kg in der dargestellten Grundcharakteristik. Diese Angabe ist einem operationalen Fehler geschuldet, weil der Realwert von 0,00377 mg/kg auf 0,00 mg/kg automatisch gerundet wurde.

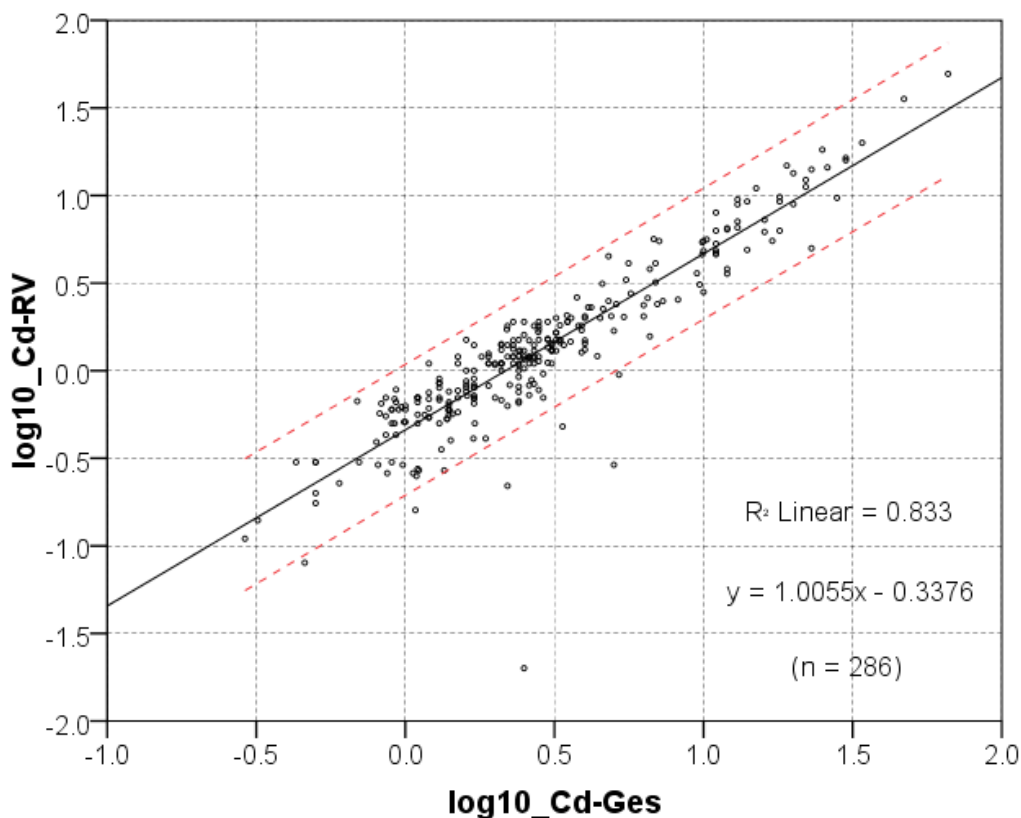


	Pb-Ges [mg/kg]	Pb-RV [mg/kg]	Pb-RV [%]
<i>n</i>	1.468	1.468	1.468
Min	15,00	0,58	4,23
Max	29.000,00	2.500,00	89,87
MW	399,49	125,26	32,92
Median	250,00	85,91	32,86
SD	931,28	189,71	12,75

Abbildung 11: Blei – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Die Abbildung 11 gibt die Regressionsbeziehung für Pb und den erhobenen 1.468 Wertepaaren (n) wieder. Die Resorptionsverfügbarkeit von Pb nimmt ebenfalls mit zunehmendem Gesamtgehalt zu. Mit einem Anstieg der Regressionsgeraden von 1,063 nimmt der resorptionsverfügbare Gehalt von Pb gegenüber dem Gesamtgehalt leicht zu. Die mittlere Resorptionsverfügbarkeit von Pb beträgt $32,9 \pm 12,8$ %. Mit dem ermittelten Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,797$ werden ca. 80 % der Variabilität des resorptionsverfügbaren Gehaltes durch das lineare Regressionsmodell erklärt. Von 1.468 Wertepaaren sind nur etwas mehr als 50 außerhalb des 95%-Konfidenzintervalls. Zwischen dem Median und dem Mittelwert ist zudem fast kein Unterschied festzustellen,

wodurch die sehr geringe Anzahl an Ausreißern nachgewiesen wird. Die Präzision des Regressionsmodells für Pb wird zusätzlich durch die geringe Standardabweichung (SD) bekräftigt. Die Abbildung 11 zeigt weiterhin eine Zunahme der Streuung der Wertepaare mit resorptionsverfügbaren Gehalten von unter 20 mg/kg ($\log_{10}\text{Pb-RV} < 1,25$). Hiermit verringert sich die Verlässlichkeit des Regressionsmodells insbesondere für Pb-Gesamtgehalte unter 150 mg/kg (der Prüfwert nach BBodSchV für Kinderspiel-flächen beträgt 200 mg/kg). Demnach könnte die Verlässlichkeit des Regressions-modells und hieraus auch das Bestimmtheitsmaß R^2 für Pb gesteigert werden, wenn sämtliche Wertepaare aus der Analyse ausgeschlossen werden, die entweder < 150 oder sogar < 200 mg/kg sind und folglich keine Prüfwertüberschreitung aufweisen.

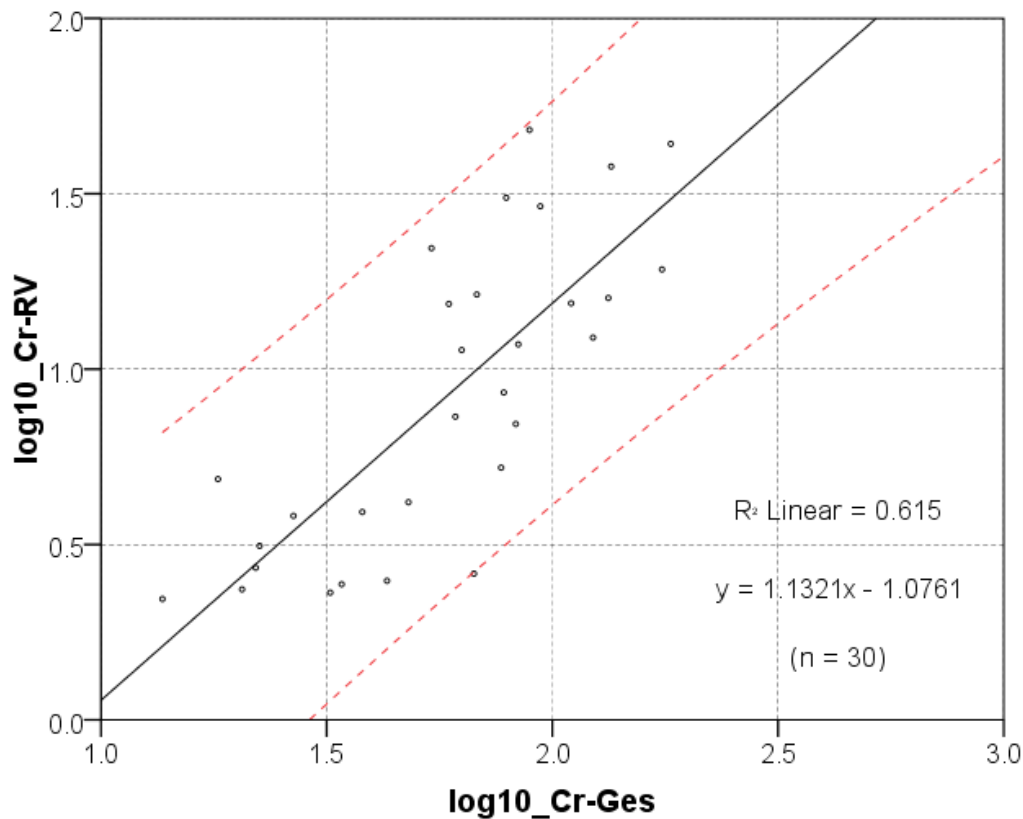


	Cd-Ges [mg/kg]	Cd-RV [mg/kg]	Cd-RV [%]
<i>n</i>	286	286	286
Min	0,29	0,02	0,80
Max	66,00	49,50	97,10
MW	4,95	2,57	49,48
Median	2,50	1,20	48,62
SD	7,24	4,66	15,84

Abbildung 12: Cadmium – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Der resorptionsverfügbare Gehalt von Cd nimmt mit dem Gesamtgehalt fast proportional zu, wie der Abbildung 12 und dem Anstieg der Geraden von 1,006 zu entnehmen ist. Die mittlere Resorptionsverfügbarkeit von Cd beträgt fast 50 % ($49,5 \pm 15,8$ %), was im Verhältnis zu den weiteren ausgewählten Schadstoffen hoch ist. Mit dem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,833$ werden mehr als 80 % der Variabilität des resorptionsverfügbaren Gehaltes durch das lineare Regressionsmodell erklärt. Der Vergleich von Median und Mittelwert ergibt keinen signifikanten Unterschied und der Einfluss von Ausreißern ist somit verschwindend gering. Ein Ausreißer ist besonders auffällig. Es betrifft das Wertepaar [0,40; -1,7] mit dem geringsten resorptionsverfügbaren Gehalt (0,02 mg/kg) und Anteil (0,8 %). Entfällt dieses

Wertepaar der statistischen Analyse, so beträgt das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,8779$, wodurch fast 90 % der Variabilität durch das Modell erklärt werden können. Gleichwohl ist festzuhalten, dass auch unter Berücksichtigung der Ausreißer ein recht homogenes Bild für die Verteilung vorliegt.



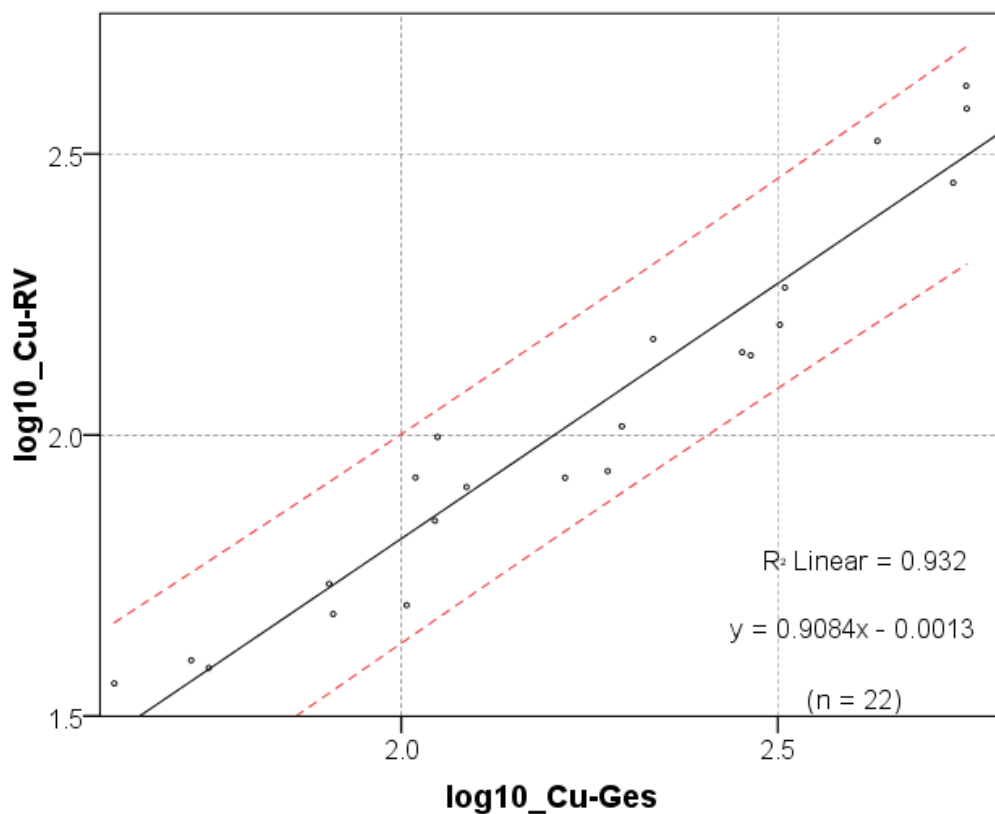
	Cr-Ges [mg/kg]	Cr-RV [mg/kg]	Cr-RV [%]
<i>n</i>	30	30	30
Min	13,68	2,21	3,90
Max	183,00	48,06	54,00
MW	71,13	13,16	17,40
Median	65,00	7,95	13,14
SD	44,75	12,96	11,83

Abbildung 13: Chrom – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Aus den Realwerten in der für Abbildung 13 dargestellten Grundcharakteristik von Cr wird ersichtlich, dass die Gesamtgehalte der verwendeten Probenmaterialien den Prüfwert (200 mg/kg für Kinderspielflächen) nach BBodSchV (1999) nicht erreichen

oder überschreiten. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass keine Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Cr nach Prüfwertüberschreitungen vorlagen. Des Weiteren wird die für Cr wichtige Bindungsform nicht unterschieden und lediglich der Gehalt an Cr_{Ges} angegeben, anstatt Cr (III) und Cr (VI) selektiv zu analysieren.

Anhand des Regressionsmodells ist festzustellen, dass der resorptionsverfügbare Gehalt von Cr_{Ges} im Vergleich zu ansteigenden Gesamtgehalten kontinuierlich zunimmt. Mit einer mittleren Resorptionsverfügbarkeit von 17 % ($17,4 \pm 11,8$ %) besitzt Cr_{Ges} den niedrigsten ermittelten Wert von den hier ausgewählten Schadstoffen. Analog hierzu verhält es sich mit dem Bestimmtheitsmaß, das im Vergleich zu den anderen Regressionsmodellen mit $R^2 = 0,615$ am schwächsten ausfällt. Demnach werden für Cr_{Ges} nur ca. 60 % der Variabilität des resorptionsverfügbaren Gehaltes durch das lineare Regressionsmodell erklärt. Bedeutsame Ausreißer sind in der Abbildung 13 nicht sichtbar, wohingegen der Unterschied zwischen dem Median und dem Mittelwert signifikant ist und Rückschlüsse auf eine schiefe Verteilung der Grundgesamtheit oder auf Ausreißer zulässt. Auf eine detaillierte statistische Ausreißeranalyse wird jedoch verzichtet, weil die Grundgesamtheit mit $n = 30$ und somit auch die Aussageschärfe als zu klein erachtet werden.



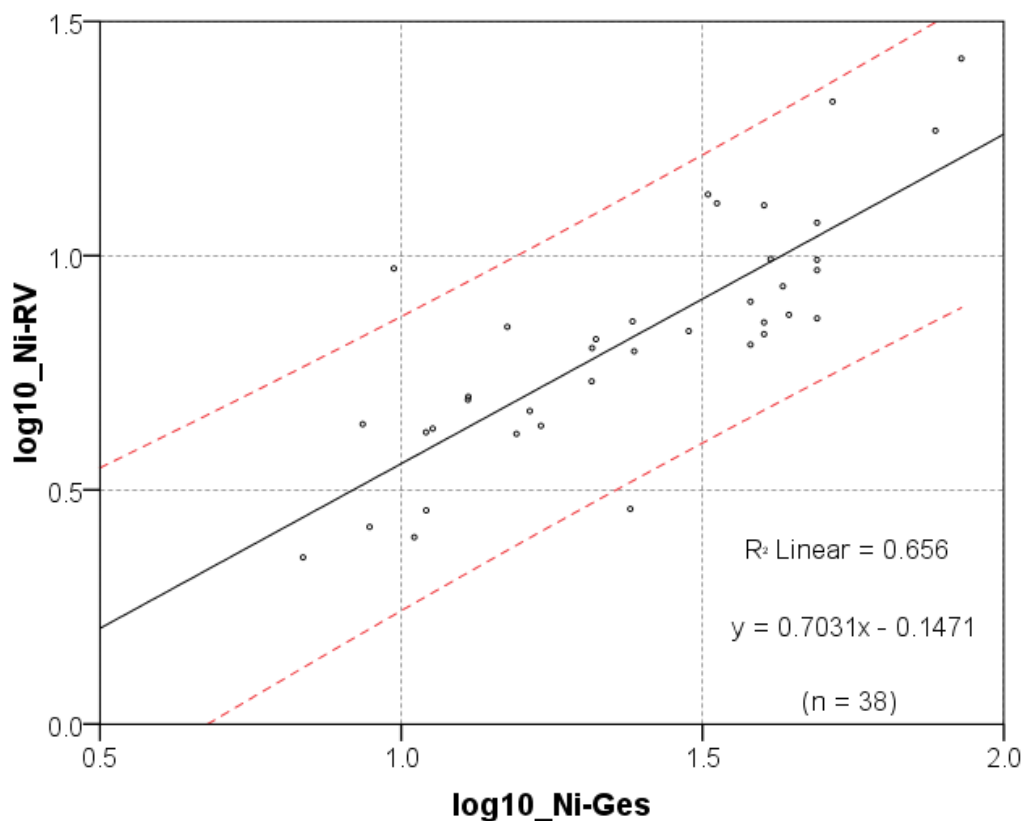
	Cu-Ges [mg/kg]	Cu-RV [mg/kg]	Cu-RV [%]
<i>n</i>	22	22	22
Min	41,61	36,16	45,90
Max	563,35	418,00	88,76
MW	224,46	138,88	63,62
Median	176,50	92,75	64,84
SD	169,22	113,45	13,24

Abbildung 14: Kupfer – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Obwohl in der gültigen BBodSchV (1999) kein Prüfwert für Cu beim Wirkungspfad Boden - Mensch festgelegt wurde, erfolgt die Regressionsanalyse für Cu aus Gründen der Vollständigkeit und Vergleichbarkeit mit den anderen Metallen. Die folgenden Ausführungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Cu sind somit aus Sicht des nachsorgenden Bodenschutzes von untergeordnetem Interesse.

Die in Abbildung 14 dargestellte Regressionsgleichung mit dem entsprechenden 95%-Konfidenzintervall vermittelte ein sehr homogenes Bild. Dies wird insbesondere durch das Bestimmtheitsmaß mit $R^2 = 0,932$ verdeutlicht, wonach im Vergleich zu den weiteren ausgewählten Schadstoffen die Variabilität des resorptionsverfügbaren

Gehaltes von Cu durch das lineare Regressionsmodell mit > 90 % am stärksten erklärt wird. Die kleine Grundgesamtheit von 22 Wertepaaren ist jedoch überwiegend nur einer Quelle zuzuordnen und somit wenig repräsentativ. Die mittlere Resorptionsverfügbarkeit beträgt 65 % ($64,8 \pm 13,2$ %), was im Verhältnis zu den weiteren ausgewählten Schadstoffen dem höchsten Wert entspricht. Der Anstieg der Geraden von 0,9084 zeigt, dass der resorptionsverfügbare Gehalt von Cu im Vergleich zu ansteigenden Gesamtgehalten schwach abnimmt. Außerhalb des 95%-Konfidenzintervalls befinden sich keine Wertepaare bzw. Ausreißer.

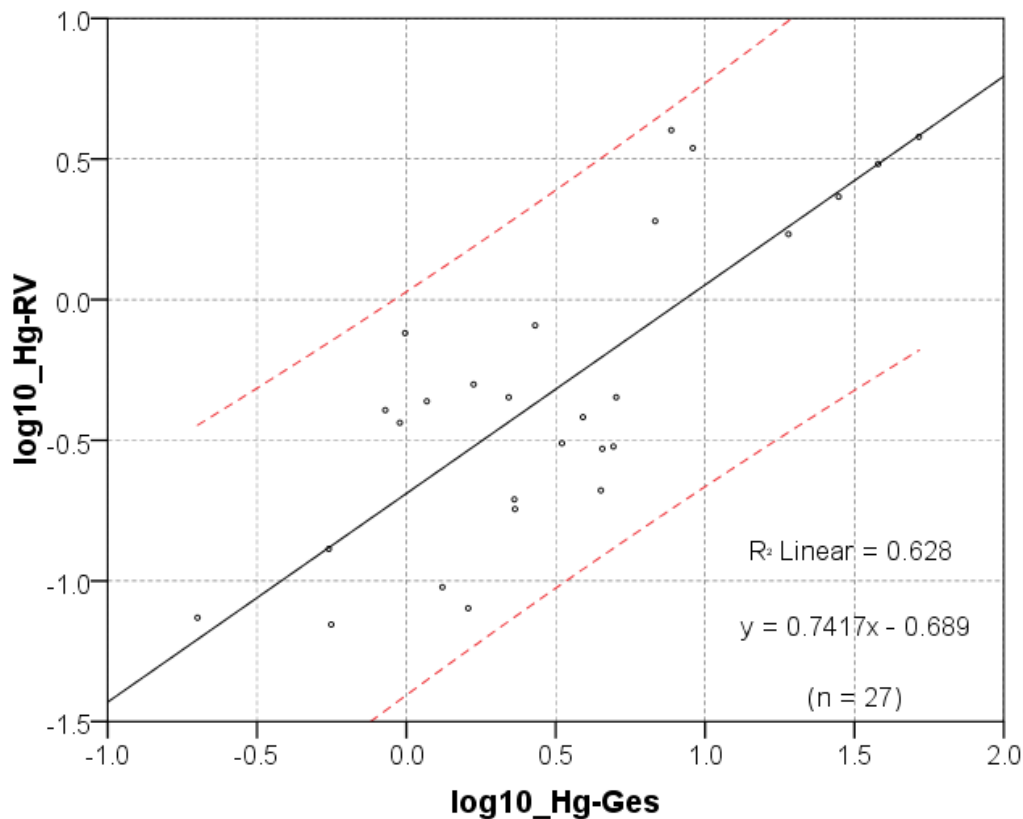


	Ni-Ges [mg/kg]	Ni-RV [mg/kg]	Ni-RV [%]
<i>n</i>	38	38	38
Min	6,87	2,27	12,00
Max	85,00	26,35	96,55
MW	29,80	7,95	29,99
Median	24,29	6,85	26,42
SD	18,83	5,18	14,38

Abbildung 15: Nickel – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Der tabellarischen Grundcharakteristik für die Abbildung 15 ist zu entnehmen, dass die Proben nur geringfügige Prüfwertüberschreitung für Ni nach der gültigen BBodSchV (70 mg/kg für Kinderspielflächen) aufweisen. Dies trifft für insgesamt zwei Proben zu und ist vergleichbar mit dem Sachverhalt für Cr. Denn in sämtlichen Untersuchungsmaterialien treten beide Metalle (Cr und Ni) jeweils ausschließlich als Begleitkontaminanten auf. Gleichwohl liefert das Regressionsmodell für Ni vergleichende Untersuchungsergebnisse.

Die Abbildung 15 zeigt die ermittelte Regressionsgleichung aus den 38 erhobenen Wertepaaren für Ni. Der Anstieg der Geraden von 0,7031 ist im Vergleich zu den weiteren stoffspezifischen Regressionsmodellen der geringste, wonach der resorptionsverfügbare Gehalt mit ansteigendem Gesamtgehalt kontinuierlich abnimmt. Das ermittelte Bestimmtheitsmaß mit $R^2 = 0,656$ macht deutlich, dass durch das Regressionsmodell für Ni rund 65 % der Variabilität des resorptionsverfügbaren Gehaltes erklärt werden. Die ermittelte mittlere Resorptionsverfügbarkeit beträgt $30 \pm 14,4$ %. Die beiden Ausreißer außerhalb des 95%-Konfidenzintervalls markieren jeweils die Resorptionsverfügbarkeit mit dem geringsten Anteil (12 %; Ausreißer unterhalb des Konfidenzbandes) und dem höchsten Anteil (96,6 %; Ausreißer oberhalb des Konfidenzbandes).



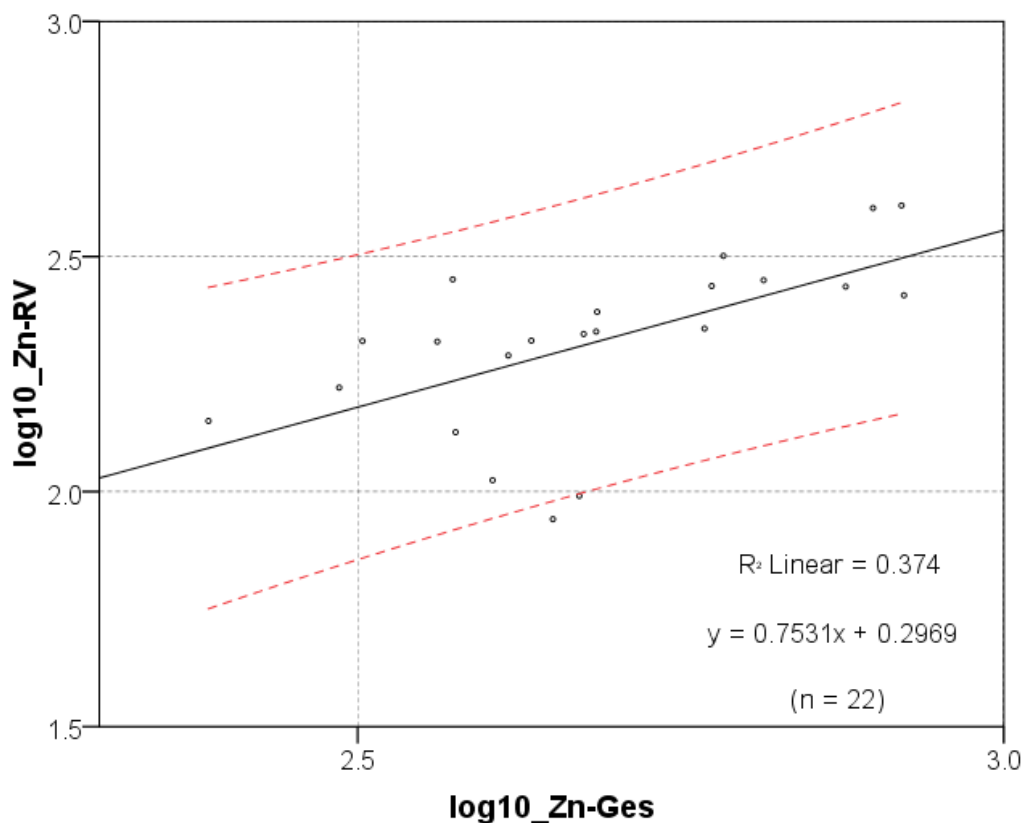
	Hg-Ges [mg/kg]	Hg-RV [mg/kg]	Hg-RV [%]
<i>n</i>	27	27	27
Min	0,20	0,07	4,69
Max	52,00	4,00	76,77
MW	7,64	0,99	21,40
Median	2,70	0,41	9,80
SD	12,49	1,24	18,31

Abbildung 16: Quecksilber – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Die Realwerte der mit Hg verunreinigten Proben zeigen einen ähnlichen Sachverhalt wie bei Cr und Ni, bei denen keine oder nur geringe Überschreitungen der Prüfwerte nach BBodSchV (1999) festzustellen sind. Der mittlere Gesamtgehalt an Hg von 7,64 mg/kg ist unter dem Prüfwert von 10 mg/kg (für Kinderspielflächen), dennoch unterscheidet sich der Datensatz zu den bisherigen. Denn im Gegensatz zu Cr und Ni wird der Prüfwert für Hg bei Kinderspielflächen in vier von 27 Proben z.T. deutlich überschritten.

Die lineare Regressionsgleichung in Abbildung 16 zeigt einen Anstieg der Geraden von 0,7417 und ist ähnlich gering wie im Fall von Ni, wodurch der resorptionsverfügbare Gehalt mit ansteigendem Gesamtgehalt kontinuierlich abnimmt. Das Bestimmtheitsmaß

für Hg mit $R^2 = 0,628$ entspricht ungefähr dem von Cr und Ni. Durch das Regressionsmodell für Hg werden demzufolge ebenfalls ca. 63 % der Variabilität des resorptionsverfügbaren Gehaltes erklärt. Besonders auffällig ist die Abweichung des Median (9,8 %) vom Mittelwert des resorptionsverfügbaren Anteils ($21,4 \pm 18,3$ %). Dies ist ein Anzeichen für eine stark schiefe Verteilung der Grundgesamtheit und/oder für Ausreißer. Auf eine weiterführende statistische Ausreißeranalyse wird jedoch wie im Fall von Cr verzichtet. Die Standardabweichung (SD) ist im Verhältnis zu den weiteren ausgewählten Schadstoffen im Fall von Hg am höchsten, was für eine vergleichsmäßig hohe Streuung der Wertepaare spricht.



	Zn-Ges [mg/kg]	Zn-RV [mg/kg]	Zn-RV [%]
<i>n</i>	22	22	22
Min	242,37	87,39	19,52
Max	837,16	406,19	75,46
MW	511,11	224,98	45,26
Median	471,17	217,68	46,57
SD	173,98	85,89	13,62

Abbildung 17: Zink – Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Die Regressionsanalyse für Zn wird wie im Fall von Cu durchgeführt, obwohl in der gültigen BBodSchV (1999) kein Prüfwert beim Wirkungspfad Boden - Mensch festgelegt wurde. Das Regressionsmodell wird aus Gründen der Vollständigkeit und Vergleichbarkeit mit den anderen Metallen entwickelt. Dennoch sind die hohen Zn-Gehalte in den Untersuchungsmaterialien als Begleitkontamination einzustufen.

Die in Abbildung 17 für die 22 Wertepaare ermittelte mittlere Resorptionsverfügbarkeit von Zn beträgt $45,3 \pm 13,6$ %. Der Unterschied zwischen dem Median und Mittelwert ist nicht signifikant. Zudem ist die Standardabweichung des resorptionsverfügbaren Gehalts relativ gering, was ebenfalls für eine geringe Streuung bzw. für eine homogen ausgeprägte Verteilung und gegen signifikante Ausreißer spricht. Der Anstieg der Regressionsgleichung ist mit dem für Ni und Hg vergleichbar, wonach der resorptionsverfügbare Gehalt mit ansteigendem Gesamtgehalt kontinuierlich abnimmt.

Die Regressionsbeziehungen zwischen den dekadisch logarithmierten Gesamt- (x_{lg}) und resorptionsverfügbaren Gehalten (y_{lg}) ausgewählter Schadstoffe werden in der Tabelle 14 zusammengefasst. Die Regressionsbeziehungen werden mit Hilfe linearer Funktionen (Regressionsgleichungen) wiedergegeben, die durch den Anstieg der Geraden (a) und ihrem Schnittpunkt mit der y-Achse bzw. Ordinatenabschnitt (b) gekennzeichnet sind. Neben den stoffspezifischen Regressionsgleichungen werden die Wertepaaranzahl (n) und das Bestimmtheitsmaß (R^2) angegeben. Die lineare Ausgangsgleichung der logarithmierten Gehalte lautet wie folgt:

$$f(x_{lg}) = y_{lg} = a \cdot x_{lg} + b \quad (12)$$

Für den Vergleich der Regressionsbeziehungen mit Bezug zu den Realwerten sind die Regressionsgleichungen wieder umzustellen. Das Ergebnis stellt eine Potenzfunktion dar, wodurch die Möglichkeit einer Prognose des resorptionsverfügbaren Gehaltes (y) in mg/kg mit einem beliebigen Gesamtgehalt (x) in mg/kg besteht. Äquivalent zu den logarithmierten Datensätzen werden die Regressionsmodelle in der Tabelle 15 zusammengefasst, wobei die Ausgangsgleichung wie folgt lautet:

$$f(x) = y = 10^b \cdot x^a \quad (13)$$

Tabelle 14: Regressionsbeziehungen zwischen dekadisch logarithmierten Gesamt- und resorptionsverfügbaren Gehalt ausgewählter Schadstoffe

Stoff	n	Regressionsgleichung	R ²	mittlere Resorptionsverfügbarkeit
Arsen	544	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 0,856x_{lg} - 0,318$	0,694	30,5 ± 15,2 %
Benzo(a)pyren	766	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 1,079x_{lg} - 0,754$	0,627	23,6 ± 14,8 %
Blei	1.468	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 1,063x_{lg} - 0,669$	0,797	32,9 ± 12,8 %
Cadmium	286	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 1,006x_{lg} - 0,338$	0,833	49,5 ± 15,8 %
Chrom	30	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 1,132x_{lg} - 1,076$	0,615	17,4 ± 11,8 %
Kupfer	22	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 0,908x_{lg} - 0,001$	0,932	64,8 ± 13,2 %
Nickel	38	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 0,705x_{lg} - 0,148$	0,657	30 ± 14,4 %
Quecksilber	27	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 0,742x_{lg} - 0,689$	0,628	21,4 ± 18,3 %
Zink	22	$f(x_{lg}) = y_{lg} = 0,753x_{lg} - 0,297$	0,374	45,3 ± 13,6 %

Tabelle 15: Regressionsmodelle ausgewählter Schadstoffe (für Realwerte in mg/kg)

Stoff	n	Regressionsmodelle für Realwerte (in mg/kg)	R ²	mittlere Resorptionsverfügbarkeit
<i>Arsen</i>	544	$f(x) = y = 10^{-0,318} * x^{0,856}$	0,694	30,5 ± 15,2 %
<i>Benzo(a)pyren</i>	766	$f(x) = y = 10^{-0,754} * x^{1,079}$	0,627	23,6 ± 14,8 %
<i>Blei</i>	1.468	$f(x) = y = 10^{-0,669} * x^{1,063}$	0,797	32,9 ± 12,8 %
<i>Cadmium</i>	286	$f(x) = y = 10^{-0,338} * x^{1,006}$	0,833	49,5 ± 15,8 %
Chrom	30	$f(x) = y = 10^{-1,076} * x^{1,132}$	0,615	17,4 ± 11,8 %
Kupfer	22	$f(x) = y = 10^{-0,001} * x^{0,908}$	0,932	64,8 ± 13,2 %
Nickel	38	$f(x) = y = 10^{-0,148} * x^{0,705}$	0,657	30 ± 14,4 %
Quecksilber	27	$f(x) = y = 10^{-0,689} * x^{0,742}$	0,628	21,4 ± 18,3 %
Zink	22	$f(x) = y = 10^{-0,297} * x^{0,753}$	0,374	45,3 ± 13,6 %

die Regressionsmodelle der ersten vier Stoffe (*kursiv*) sind als plausibel anzusehen;
Gültigkeitsbereich der Modelle für resorptionsverfügbaren Anteil von $0 < f(x) < 100$ %

Für die statistische Analyse kann hiermit folgendes Zwischenfazit gezogen werden. Die Regressionsanalysen fallen z.T. sehr unterschiedlich aus, was prioritär Ausdruck der jeweils sehr ungleichmäßigen Anzahl der Wertepaare (n) ist. Die ermittelten linearen

Funktionen unterscheiden sich individuell in ihrer Charakteristik, wobei alle einen positiven Anstieg widerspiegeln. Hiermit nimmt der resorptionsverfügbare Gehalt mit ansteigendem Gesamtgehalt stoffübergreifend zu. Der Anteil der Variabilität bzw. Varianz (Bestimmtheitsmaß R^2) des resorptionsverfügbaren Gehaltes, der durch das Regressionsmodell erklärt wird, ist unterschiedlich stark ausgeprägt - analog hierzu auch die mittlere Resorptionsverfügbarkeit nebst Standardabweichung. Der Gültigkeitsbereich der Regressionsmodelle für den resorptionsverfügbaren Anteil ($0 < f(x) < 100 \%$) wird damit begründet, weil sämtliche Werte außerhalb dieses Bereiches in der Datenaufbereitung entfernt wurden und somit nicht Bestandteil der Regressionsanalyse sind.

Besonders hervorzuheben sind die Ergebnisse von Pb und Cd, die jeweils durch einen vergleichbar hohen linearen Zusammenhang (vgl. Bestimmtheitsmaß) gekennzeichnet sind, was für die hohe Präzision der beiden Regressionsmodelle spricht. Die relativ niedrige Standardabweichung verstärkt diese Aussage. Für As und BaP vermitteln die Modelle keine so hohe Präzision, besitzen jedoch ebenfalls eine besondere Aussageschärfe aufgrund der hohen Datendichte.

Die Regressionsmodelle für die weiteren ausgewählten Schadstoffe sind eher von untergeordnetem Interesse, zumindest aus Sicht des nachsorgenden Bodenschutzes. Einerseits werden die jeweiligen Prüfwerte nach gültiger BBodSchV kaum bis gar nicht überschritten und andererseits liegt für den Fall Cu kein Prüfwert beim Wirkungspfad Boden - Mensch vor.

Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit der Bodenart

In den Abbildungen 18 - 24 werden die stoffbezogenen Resorptionsverfügbarkeiten in Abhängigkeit der Bodenart mit Hilfe von Box-Whisker-Plots dargestellt. Der resorptionsverfügbare Anteil (in %) ist auf der Ordinatenachse abgebildet und die Bodenarten wurden vereinfacht als Hauptbodenarten in die Kategorien Sand (S), Lehm (L) und Schluff (U) eingeteilt. Im Verhältnis zur Datendichte in der oben durchgeführten Regressionsanalyse stehen für die Vergleichsuntersuchung mit der Bodenart weniger Ergebnisse zur Verfügung, weil vergleichsweise wenig Proben gemäß der AG Boden (2005) kartiert und aufgenommen wurden. Für sandige Böden (S) lagen insbesondere bei As, Pb und Cd umfangreiche Datensätze vor, hingegen für lehmige (L), schluffige (U) und besonders tonige Böden (T) z.T. nur sehr wenige. Für tonige Böden standen jeweils

nie mehr als vier Proben zur Verfügung, sodass deren Berücksichtigung aufgrund verhältnismäßig geringer Vergleichbarkeit ausblieb. Die Anzahl (n) der je nach Bodenart analysierten Proben ist in der Beschriftung an der Abszissenachse aufgeführt. Die gesamte Anzahl der relevanten stoffspezifischen Wertepaare ist in den Abbildungen 18 - 24 jeweils oben rechts vermerkt. Die Ausreißer und Extremwerte, also die Daten außerhalb des unteren bzw. oberen Quartils (vgl. Kapitel 3.7), werden mit Hilfe der unteren und oberen Whisker (horizontale Linien) abgegrenzt und punktuell als horizontale Striche (Ausreißer) sowie als Sterne (Extremwerte) dargestellt.

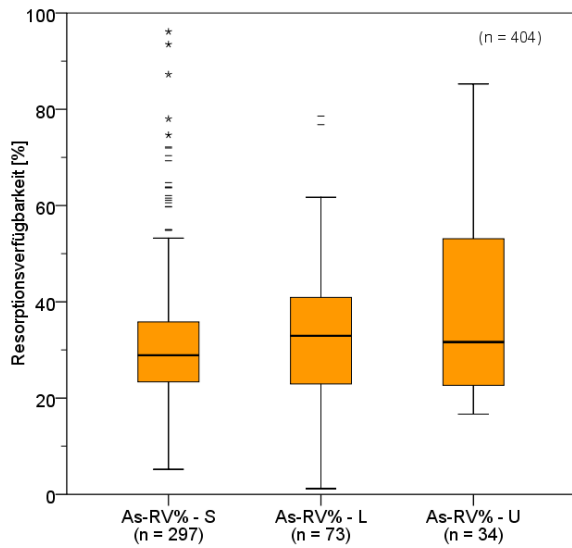


Abbildung 18: Arsen – Bodenart/RV (%)

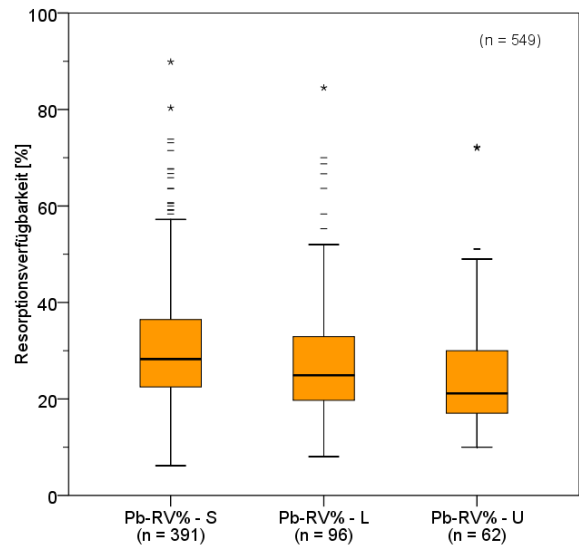


Abbildung 20: Blei – Bodenart/RV (%)

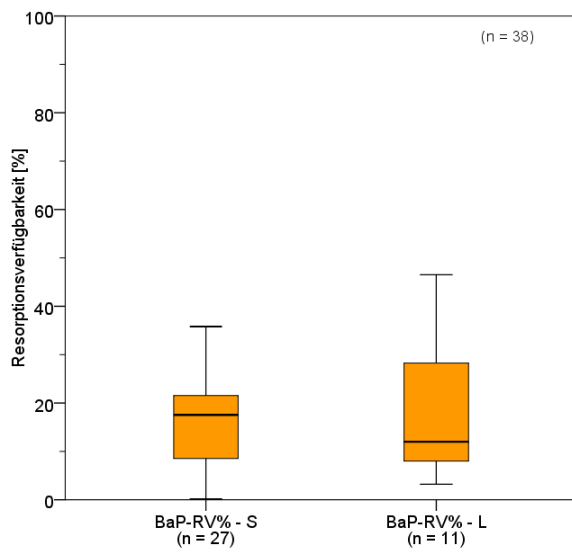


Abbildung 19: Benzo(a)pyren – Bodenart/
RV (%)

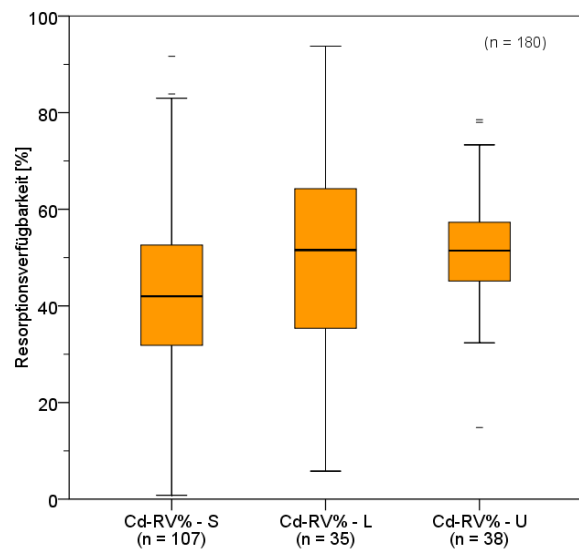


Abbildung 21: Cadmium – Bodenart/RV
(%)

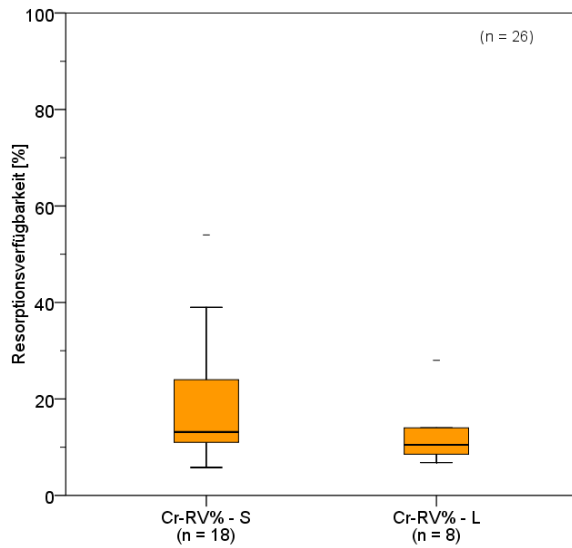


Abbildung 22: Chrom – Bodenart/RV (%)

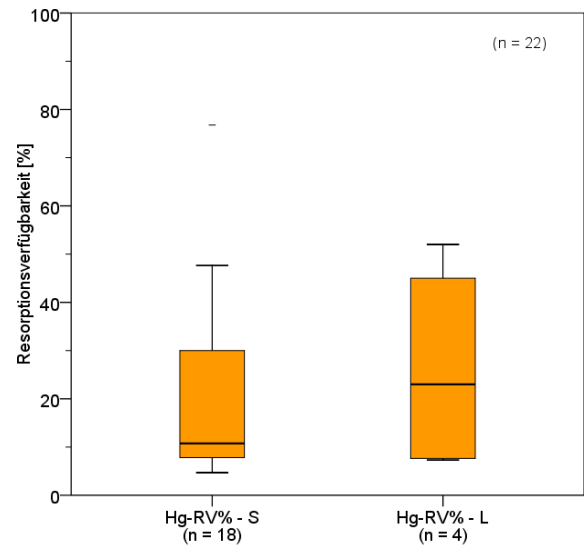


Abbildung 24: Quecksilber – Bodenart/RV (%)

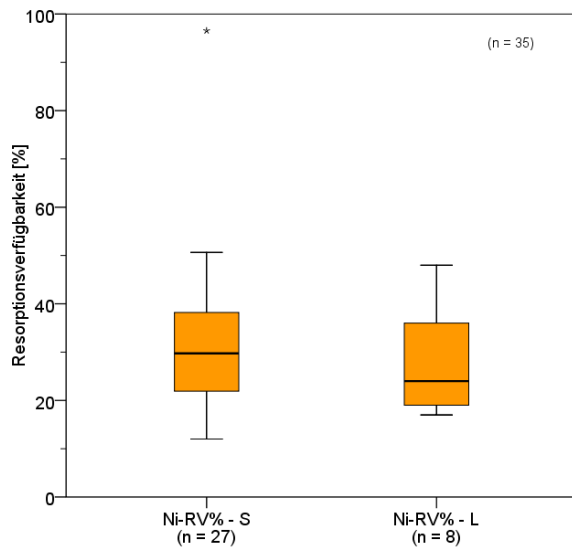


Abbildung 23: Nickel – Bodenart/RV (%)

Den Abbildungen 18 - 24 ist zu entnehmen, dass die Spannweiten der Resorptionsverfügbarkeiten (inkl. Ausreißer) unterschiedlich stark streuen. Dennoch sind Gemeinsamkeiten und Tendenzen bei den stoffspezifischen Ergebnissen zu erkennen. Einerseits ist die Resorptionsverfügbarkeit (mit Ausnahme von Cd) z.T. deutlich < 50 % (Median) und andererseits nimmt diese für die ausgewählten Schadstoffe mit höheren Feinkornanteilen tendenziell zu oder ab.

Insbesondere bei den Stoffen mit einer Gesamtanzahl an Wertepaaren $n > 100$, zutreffend für As, Pb und Cd, ist ein deutlicher Trend der Resorptionsverfügbarkeit für sandige, schluffige und lehmige Böden zu erkennen. Im Fall von As und Cd nimmt der resorptionsverfügbare Anteil mit ansteigendem Feinkornanteil zu (von sandigen zu lehmigen Böden).

Die Resorptionsverfügbarkeit von Pb nimmt umgekehrt von grobkörnigen zu feinkörnigen Fraktionen hin ab und spiegelt in Abbildung 20 eine dem bestehenden Trend folgende Verteilung auf sehr kohärente Weise wieder. Für As und Cd ist die jeweilige bodenartspezifische Streuung der Werte sehr viel ausgeprägter als bei Pb. Insbesondere für Cd ist dies der Fall, da im Gegensatz zu As die Spannweite der Whiskergrenzen größer ist. Bei As verzeichnen sandige Böden vergleichsweise viele Ausreißer und Extremwerte, was für eine heterogene Verteilung der prozentualen Resorptionsverfügbarkeit spricht, also für eine Häufung von den 297 Wertepaaren bei ca. 30 %. Bei Cd hingegen sind sandige Böden eher durch eine homogene Verteilung der Resorptionsverfügbarkeit gekennzeichnet, also einer geringen Häufung resp. stärkeren Streuung der 107 Wertepaare zwischen 30 und 50 %.

Für BaP und Hg sind schwache Tendenzen ersichtlich, sodass für beide die Resorptionsverfügbarkeiten in lehmigen Böden im Vergleich zu sandigen etwas stärker ausgeprägt sind. Eine umgekehrte Tendenz zeigt sich im Fall von Cr und Ni, wo die Resorptionsverfügbarkeit insbesondere für Cr (bei Ni nur geringfügiger Unterschied) in lehmigen gegenüber sandigen Böden geringer ist.

Schlussfolgerung: Aufgrund dieser Untersuchungen ist das Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 für fast alle ausgewählten Schadstoffe (mit Ausnahme von Ni) relativ störanfällig gegenüber Veränderungen in der Bodenart, insbesondere die prioritären Metalle As, Cd und Pb.

Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit des Boden-pH-Wertes

Der Einfluss des Boden-pH-Wertes auf die Resorptionsverfügbarkeit von As, BaP, Pb und Cd wird in den Abbildungen 25 - 28 grafisch umgesetzt. Für die Vergleichsuntersuchungen wurde eine Darstellung in einem dreiseitigen Koordinatensystem gewählt. Zum Einsatz kamen abermals die dekadisch logarithmierten Werte der resorptionsverfügbaren Gehalte und Gesamtgehalte, die zum pH-Wert in Beziehung gesetzt werden. Mit Hilfe der Abbildungen 25 - 28 sind somit Aussagen zum Einfluss des Boden-pH-Wertes auf den resorptionsverfügbaren Gehalt in Beziehung zum Gesamtgehalt möglich.

Zur Interpretation der Ergebnisse im dreiseitigen Koordinatensystem für die vier ausgewählten Schadstoffe wird verstärkt auf die Projektionslinien, die auf die Grundfläche (vertikal gestrichelte Linien) gerichtet sind, hingewiesen, anhand derer die Beziehungen zwischen resorptionsverfügbarem Gehalt und dem Gesamtgehalt deutlicher hervorkommen. Erst ein ansteigender resorptionsverfügbarer Gehalt bei gleichzeitig gleichbleibendem Gesamtgehalt signalisiert einen Anstieg der Resorptionsverfügbarkeit. Daraus ergibt sich folgende Schlussfolgerung für die Interpretation. Dem Boden-pH-Wert ist kein signifikanter Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit zuzuschreiben, wenn der resorptionsverfügbare Gehalt simultan zum Gesamtgehalt ansteigt bzw. abnimmt. Denn in diesem Fall bleibt die Resorptionsverfügbarkeit (in %) weitgehend unverändert. Zur besseren Veranschaulichung wurden deshalb sämtliche Proben in vier Resorptionsverfügbarkeits-Gruppen (> 0 - 25 %, > 25 - 50 %, > 50 - 75 % und > 75 - 100 %; unter Angabe der jeweiligen Probenanzahl n) unterteilt, die farblich gekennzeichnet sind.

Aufgrund der Darstellung im dreiseitigen Koordinatensystem sind nicht nur Aussagen zum Effekt des Boden-pH-Wertes auf die Resorptionsverfügbarkeit (Gruppierung wie oben) sondern auch Schlussfolgerungen zum Einfluss auf die resorptionsverfügbaren Gehalte in Abhängigkeit der Gesamtgehalte möglich. Im Gegensatz zu herkömmlichen zweidimensionalen Koordinatensystemen (vgl. hierzu vorherige Analysen zum Einfluss des pH-Wertes auf die Resorptionsverfügbarkeit in Kördel et al., 2011) erhöht sich somit der Informationsgehalt der Abbildungen wesentlich. Analog hierzu verhält es sich auch bei der anschließenden Bewertung zum Einfluss des TOC-Anteils auf die Resorptionsverfügbarkeit.

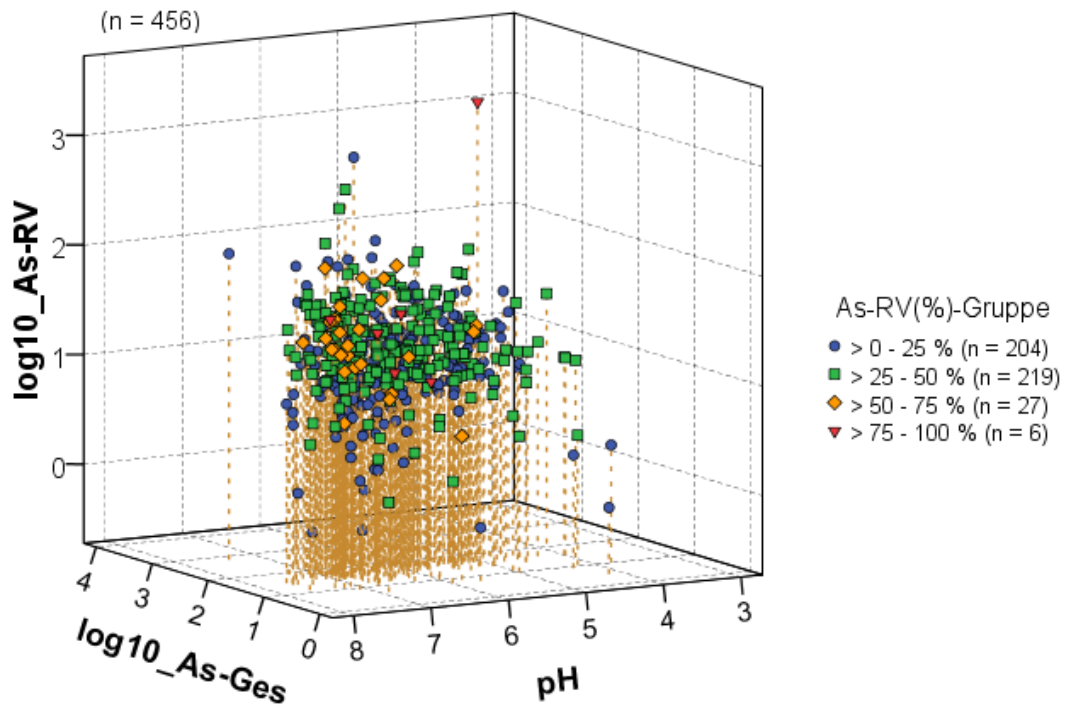


Abbildung 25: Arsen - pH-Wert / Gesamtgehalt / RV-Gehalt

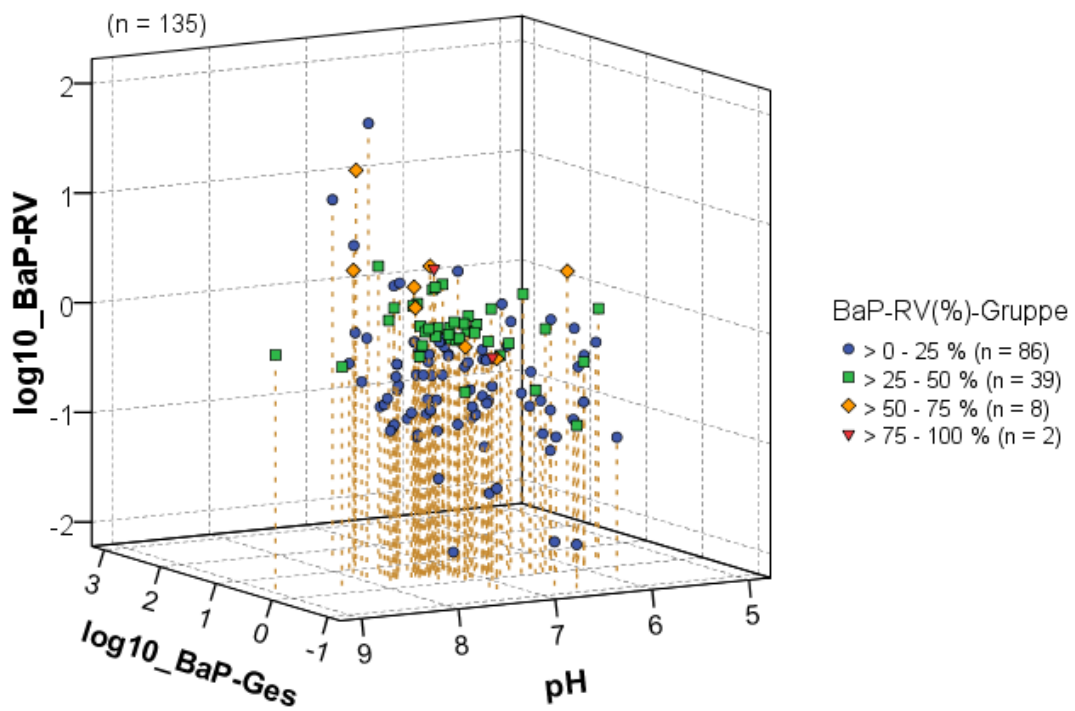


Abbildung 26: Benzo(a)pyren - pH-Wert / Gesamtgehalt / RV-Gehalt

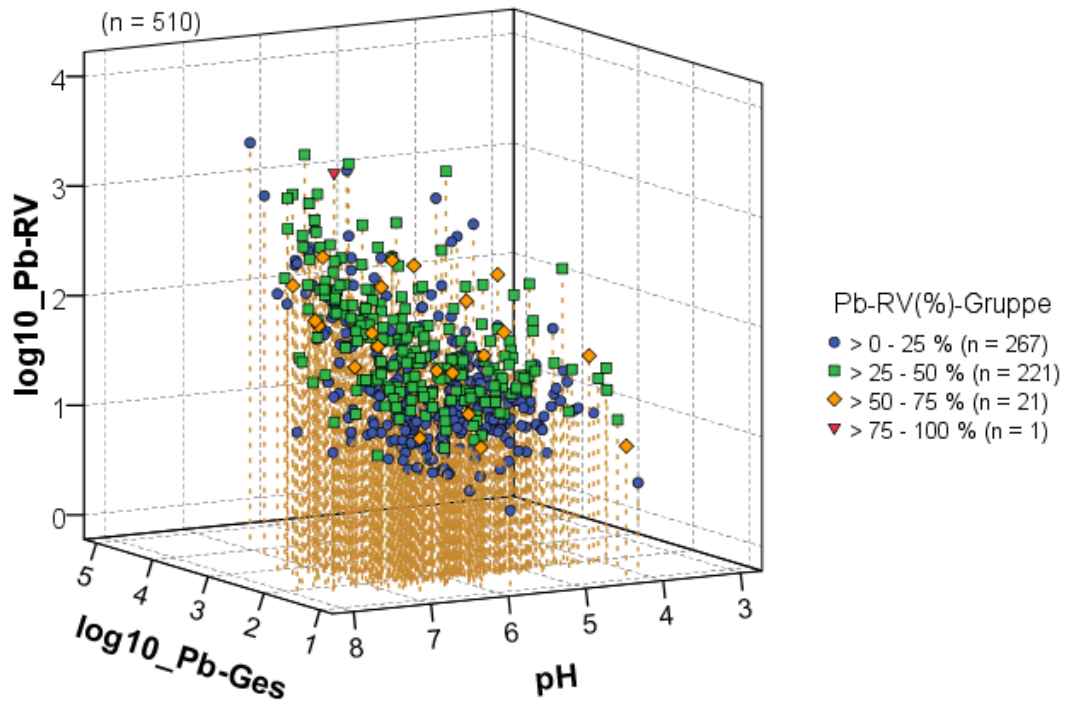


Abbildung 27: Blei – pH-Wert / Gesamtgehalt / RV-Gehalt

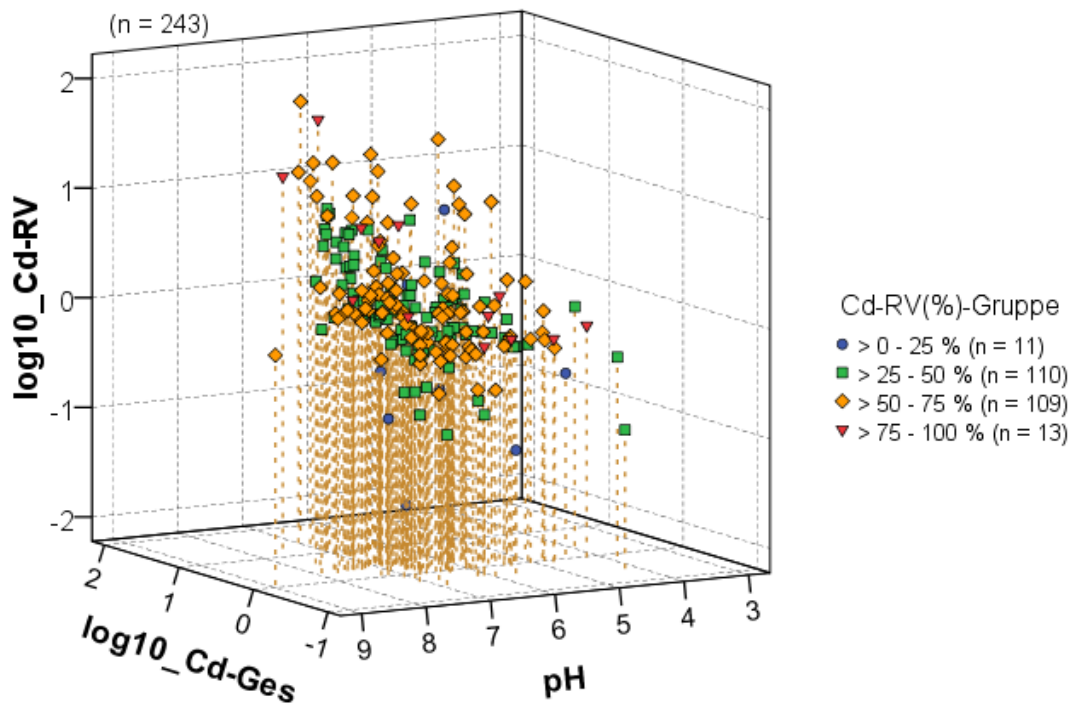


Abbildung 28: Cadmium – pH-Wert / Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Anhand der Abbildungen 25 – 28 wird die Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit mit ansteigendem Boden-pH-Wert lediglich für As und Pb deutlich. Dieser vorherrschende Trend ist jeweils unterschiedlich stark ausgeprägt. Im Fall von As (vgl. Abbildung 25) besteht eine schwach signifikante Zunahme, weil mit höheren pH-Werten (6 - 7) häufiger Resorptionsverfügbarkeiten > 50 % nachgewiesen werden konnten. Hierbei ist nur ein Ausreißer mit RV > 75 % bei pH 4 auffällig. Bei Pb (vgl. Abbildung 27) sind mit steigendem pH-Wert Resorptionsverfügbarkeiten > 25 % häufiger wiederzufinden. Die Abbildungen 25 und 27 vermitteln diesen Sachverhalt jedoch nicht präzise, weil durch die relativ hohen Datendichten sowie die Projektionslinien auf die Grundfläche einige Werte verdeckt werden und somit die Beziehungen nicht probenspezifisch ersichtlich werden. Kumulativ gesehen, zeichnet sich jedoch für Pb im Verhältnis zu As eine etwas stärker ausgeprägte Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit mit ansteigendem Boden-pH-Wert ab.

Hingegen ist der Einfluss des Boden-pH-Wertes auf die Resorptionsverfügbarkeit von BaP und Cd (vgl. Abbildung 26 und Abbildung 28) nicht signifikant. In beiden Fällen stellt sich eine heterogene Verteilung der Resorptionsverfügbarkeit ein und direkte Abhängigkeiten zum pH-Wert sind nicht ersichtlich.

Eine Schwäche der Vergleichsuntersuchungen anhand der Abbildungen 25 - 28 liegt darin, dass in zwei Analyseprotokollen das Verfahren zur pH-Wertbestimmung nicht deklariert wurde. Denn die Ergebnisse der beiden üblichen Verfahren zur pH-Wertbestimmung (CaCl₂- und KCl-Methode) können voneinander abweichen und somit die Präzision der hier erstellten stoffspezifischen Modelle vermindern. Dies betrifft insbesondere den Datensatz von BaP (vgl. Abbildung 26). Die Vermutung liegt jedoch nahe, dass der Boden-pH-Wert jeweils mit dem in der BBodSchV (1999) vorgeschriebenen Verfahren unter Einsatz einer CaCl₂-Lösung bestimmt wurde, weil die Untersuchungen von behördlicher Stelle veranlasst wurden. In den übrigen und mehrheitlichen Untersuchungen erfolgte die Analyse explizit mit CaCl₂.

Schlussfolgerungen: Aufgrund dieser Untersuchungen ist das Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 für die ausgewählten Schadstoffe teilweise störanfällig gegenüber Veränderungen des Boden-pH-Wertes.

Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit des TOC-Anteils

Die Beziehungen zwischen dem resorptionsverfügbaren Gehalt und dem TOC-Anteil der Proben werden ebenfalls mit Hilfe eines dreiseitigen Koordinatensystems für die ausgewählten Schadstoffe As, BaP, Pb und Cd dargestellt. Hierbei wurde analog zum Boden-pH-Wert auf die dekadisch logarithmierten resorptionsverfügbaren Gehalte sowie Gesamtgehalte zurückgegriffen und zum pH-Wert in Beziehung gesetzt. Ebenfalls werden sämtliche Proben in vier Resorptionsverfügbarkeits-Gruppen ($> 0 - 25 \%$, $> 25 - 50 \%$, $> 50 - 75 \%$ und $> 75 - 100 \%$; unter Angabe der jeweiligen Probenanzahl n) eingeteilt, die wiederum farblich gekennzeichnet sind.

Mit den Abbildungen 29 - 32 können Rückschlüsse gezogen werden, inwieweit der gesamte organische Kohlenstoffanteil (TOC) in den Bodenproben stoffspezifisch den resorptionsverfügbaren Gehalt in Beziehung zum Gesamtgehalt sowie die Resorptionsverfügbarkeit beeinflusst.

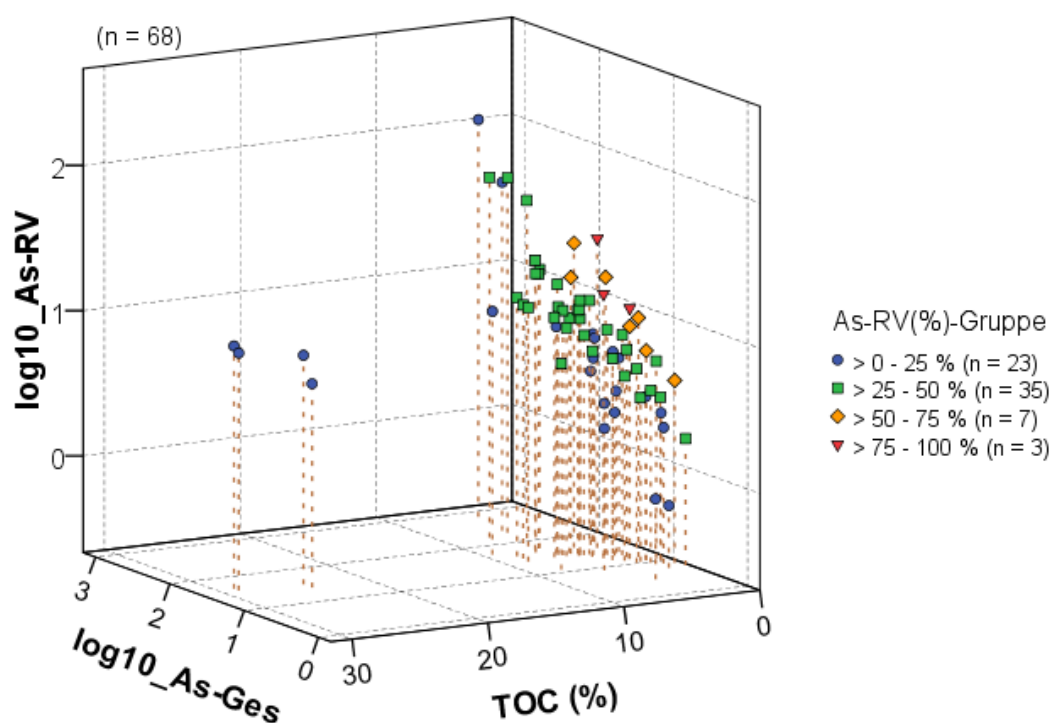


Abbildung 29: Arsen – TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt

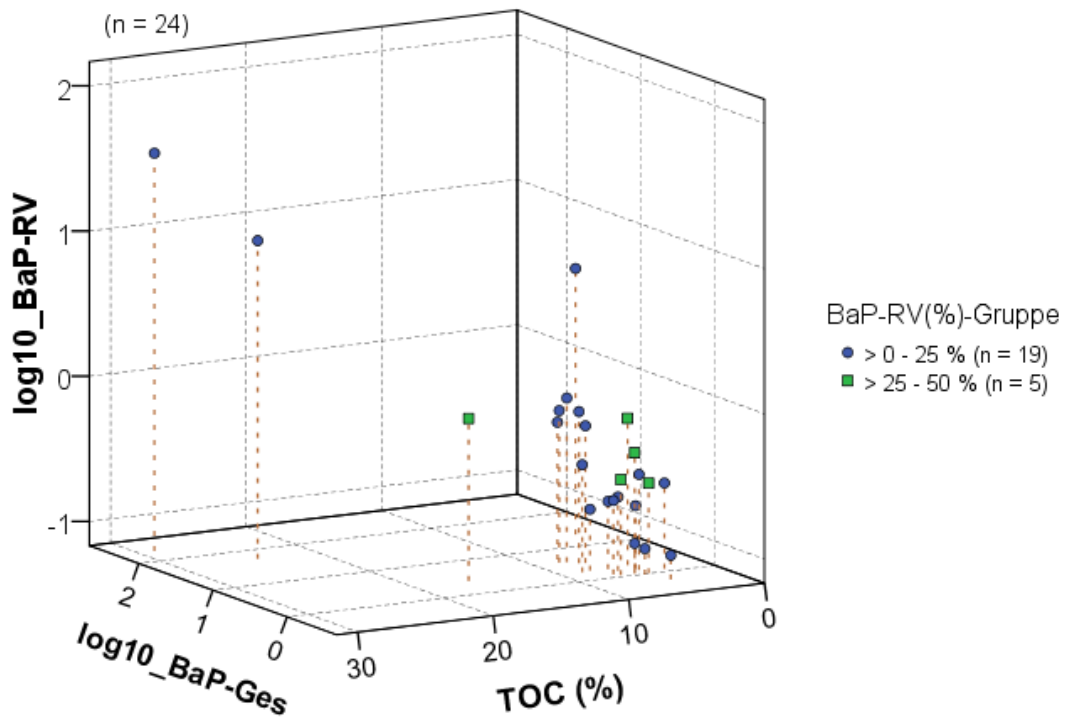


Abbildung 30: Benzo(a)pyren – TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt

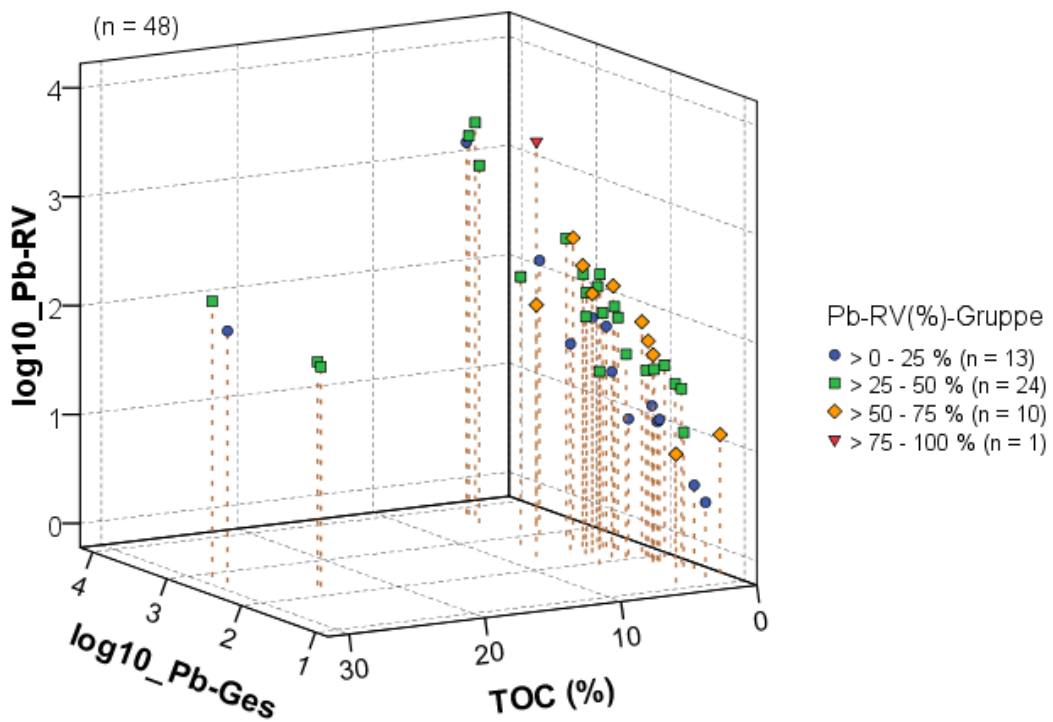


Abbildung 31: Blei – TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt

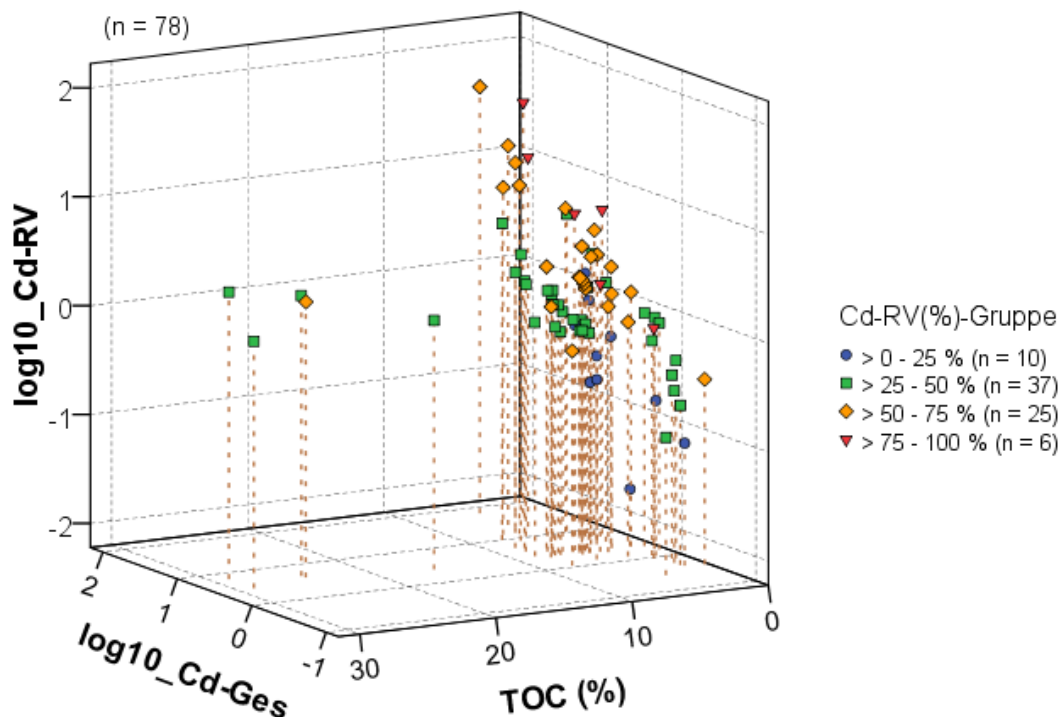


Abbildung 32: Cadmium – TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt

Die Abbildungen 29 - 32 verdeutlichen stoffübergreifend keinen direkten Zusammenhang zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und dem TOC-Anteil. Sehr gut sichtbar ist hingegen die direkte Beziehung zwischen Gesamtgehalt und resorptionsverfügbarem Gehalt für sämtliche Metalle - beide steigen fast proportional zueinander an. Dies bezieht sich ausschließlich auf den Bereich mit niedrigem TOC-Anteil, weil die Datendichte für Proben mit TOC-Anteil < 10 % ungleichmäßig größer ist zu der Probenanzahl mit TOC-Anteil > 10 %. Zur besseren Veranschaulichung werden im Anhang 4 die stoffspezifischen Darstellungen ausschließlich für den TOC-Wertebereich von 0 - 10 % aufgeführt. Anhand dieser Darstellungen wird ebenfalls deutlich, dass stoffübergreifend keine direkten Zusammenhänge zwischen dem TOC-Anteil (< 10 %) und der Resorptionsverfügbarkeit nachgewiesen werden konnten. Für As und Pb wird jedoch deutlich, dass die Proben mit einer Resorptionsverfügbarkeit > 75 % ausschließlich einen TOC-Anteil < 5 % besitzen (vgl. Anhang 4). Demgegenüber stehen die Proben mit einer Resorptionsverfügbarkeit < 25 %, die ebenfalls vorrangig im TOC-Wertebereich < 5 % wiederzufinden sind. Mit der Charakteristik von As und Pb

ist die von Cd nicht identisch, wobei für Cd ebenfalls Resorptionsverfügbarkeiten > 75 % ausschließlich bei TOC-Anteilen < 5 % nachgewiesen wurden.

Anhand der Abbildung 30 werden keine signifikanten Beziehungen zwischen der Resorptionsverfügbarkeit von BaP und dem TOC-Anteil sichtbar, hingegen aber ein Anstieg des Gesamtgehaltes sowie des resorptionsverfügbaren Gehaltes mit höherem TOC-Anteil. Dieser Sachverhalt spricht eher für einen nachweislichen Einfluss des TOC-Anteils auf den Gesamtgehalt von BaP, weil gerade unpolare Verbindungen (wie BaP) aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften besonders an die organische Bodensubstanz adsorbieren (Marschner, 1999; Scheffer & Schachtschabel, 2010).

Eine wesentliche Schwäche der Vergleichsuntersuchungen besteht darin, dass die Analyseverfahren zur TOC-Bestimmung nicht durchgehend bekannt sind und aufgrund der Unterschiede in den jeweiligen Verfahren die TOC-Gehalte ggf. voneinander abweichen können. Eine weitere Schwäche ist, dass stoffübergreifend höchstens fünf Proben mit einem überdurchschnittlich hohem TOC-Anteil (> 10 %) in die Betrachtungen einfließen. Zur Erhöhung der Aussagekraft der hier entwickelten Modelle ist es erforderlich, in weiterführenden Vergleichsuntersuchungen Proben heranzuziehen, bei denen die TOC-Anteile deutlich homogener verteilt sind.

Schlussfolgerung: Aufgrund dieser Untersuchungen ist das Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 insbesondere für die ausgewählten anorganischen Schadstoffe relativ unempfindlich gegenüber Veränderungen des TOC-Anteils. Jedoch sind die Aussagen nicht präzise genug, da in den Analyseprotokollen die Verfahren zur TOC-Bestimmung nicht durchgehend genannt wurden.

Zusammenfassung

Die folgende Tabelle 16 fasst die hier ermittelten Erkenntnisse zur stoffspezifischen Störanfälligkeit der DIN-Methode gegenüber Veränderungen durch die Bodenart, den Boden-pH-Wert und den TOC-Anteil (unter Angabe der Probenanzahl n) zusammen.

Tabelle 16: Einfluss ausgewählter Bodeneigenschaften auf die Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738

	Störanfälligkeit der DIN-Methode gegenüber Veränderungen durch		
	Bodenart	Boden-pH-Wert	TOC-Anteil
As	ja, Zunahme der RV mit höherem Feinkornanteil (n = 404)	ja, leichte Zunahme der RV mit steigendem pH-Wert (n = 456)	nein, kein signifikanter Einfluss auf die RV (n = 68)
BaP	vernachlässigbar, schwache Zunahme der RV mit höherem Feinkornanteil (n = 38)	vernachlässigbar, kein signifikanter Einfluss auf die RV (n = 135)	nein, kein signifikanter Einfluss auf die RV (n = 24)
Pb	ja, Abnahme der RV mit höherem Feinkornanteil (n = 549)	ja, leichte Zunahme der RV mit steigendem pH-Wert (n = 510)	nein, kein signifikanter Einfluss auf die RV (n = 48)
Cd	ja, Zunahme der RV mit höherem Feinkornanteil (n = 180)	vernachlässigbar, kein signifikanter Einfluss auf die RV (n = 243)	nein, kein signifikanter Einfluss auf die RV (n = 78)
Cr	vernachlässigbar, schwache Abnahme der RV mit höherem Feinkornanteil (n = 26)		
Ni	vernachlässigbar, kein signifikanter Einfluss auf die RV (n = 35)		
Hg	vernachlässigbar, schwache Zunahme der RV mit höherem Feinkornanteil (n = 22)		

(RV = Resorptionsverfügbarkeit)

4.4.1.3 Metalle

Das Ziel in diesem Kapitel ist es, die Plausibilität der ermittelten Ergebnisse im Rahmen der statistischen Analyse (betrifft ausschließlich das Verfahren nach DIN 19738) für die ausgewählten Metalle zu überprüfen. Anhand der wesentlichen Erkenntnisse aus den bisher recherchierten Untersuchungsergebnissen, die aus Versuchen mit verschiedenen physiologienahen Extraktionsverfahren stammen (vgl. Kapitel 4.1.1), werden die dafür notwendigen Vergleichsuntersuchungen angestellt.

In-vivo gegenüber in-vitro ermittelte Daten (vgl. Kapitel 4.4.1.2)

Warum sind in-vivo ermittelte Daten so wichtig für die Abklärung der Robustheit der in-vitro-Verfahren? Es wird allgemein angenommen, dass Ergebnisse zur absoluten bzw. relativen Bioverfügbarkeit von bodengebundenen Schadstoffen aus Tierversuchen, insbesondere an Schweinen, nahezu der Bioverfügbarkeit beim Menschen entsprechen. Ein wesentlicher Parameter, um Aussagen über die Validität der mit der DIN-Methode ermittelten Daten zu treffen, ist deshalb die Vergleichbarkeit der in-vitro ermittelten Daten mit denen aus Tierversuchen (in-vivo). Bei den Vergleichsuntersuchungen stehen den in-vivo ermittelten Daten die mittleren Resorptionsverfügbarkeiten aus den Regressionsmodellen (vgl. Tabelle 15) für die prioritären Stoffe As ($30,5 \pm 15,2 \%$), Pb ($32,9 \pm 12,8 \%$) und Cd ($49,5 \pm 15,8 \%$) gegenüber.

Die Untersuchungen durch Hack et al. (2002) brachten die folgenden grundlegenden Erkenntnisse: 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. Hingegen ist der resorptionsverfügbare Anteil von As in der Regel nur mit dem Zusatz von Vollmilchpulver größer, als der im Minischweinversuch, was für die Validität der Methode spricht. Die gemessene relative Bioverfügbarkeit bei jungen Göttinger Minischweinen für n Proben beträgt für As 7 - 58 % (n = 6), Pb 22 - 72 % (n = 6) und BaP 14 - 39 % (n = 4) (Hack et al., 2002: 270, Tab. 150). Die gemessene Bioverfügbarkeit weiterer Stoffe ist sehr gering. Eine tatsächliche Resorption konnte im Fall von Ni nur in einem Boden, bei Cd und Cr in zwei Böden und bei Hg in drei Böden nachgewiesen werden. Aus Sicht der Autoren ist das Digestionsmodell mit Zusatz von Vollmilchpulver nur zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von As und Pb geeignet, aufgrund der ausreichenden Datenmenge, obwohl die Höhe der Resorptionsverfügbarkeiten

weiterer Metalle nach DIN 19738 nicht im Widerspruch zur gemessenen Resorption bei Mischweinen stehen (Hack et al., 2002: 273).

Die Bioverfügbarkeit von As bei Jungschweinen bestimmten Casteel et al. (1997) mit 0 - 50 %, Casteel et al. (2001) mit 18 - 45 %, Casteel et al. (2003) mit 17 - 22 %, Juhasz et al. (2007a) mit 6,9 - 74,7 %, Rees et al. (2009) mit 9,8 - 40,8 % sowie Rodriguez et al. (1999) mit 2,7 - 42,8 %, die mit den Ergebnissen von Hack et al. (2002) vergleichbar sind. Roberts et al. (2002 und 2007) ermittelten die relative Bioverfügbarkeit von bodengebundenen As hingegen bei Affen. Die Spannweiten betragen bei fünf real kontaminierte Bodenproben 10,7 - 24,7 % (Roberts et al., 2002) bzw. in weiterführenden Untersuchungen (Roberts et al., 2007) bei 14 Bodenproben 5 - 31 %. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit Versuchen bei Schweinen (vgl. Roberts et al., 2002; Tab. 1: 304), jedoch sind die Maximalwerte bei Schweinen höher als bei Affen. Das entwickelte Regressionsmodell für As (vgl. Abbildung 9) zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit kann im Vergleich zu den in-vivo ermittelten Daten als relativ plausibel bezeichnet werden, weil sich die ermittelte Spannweite zur Resorptionsverfügbarkeit von As (1,2 - 96,1 %) nach DIN 19738 mit denen der Bioverfügbarkeit bei Schweinen sowie Affen nicht widersprechen.

Die mittleren Bioverfügbarkeiten von bodengebundenem Pb bei Jungschweinen betragen bei Schroder et al. (2004) von 47 % (gemessen in den Knochen der Tierversuche) bis 55 % (gemessen in der Leber). Die Spannweite der ermittelten Daten zur Bioverfügbarkeit in den Medien Blut, Leber, Nieren und Knochen aus 18 Bodenproben wird mit 0 - 124 % angegeben. Casteel et al. (2006) geben ebenfalls mit 6 - 105 % einen großen Wertebereich zur gemessenen Bioverfügbarkeit von Pb bei Jungschweinen wieder. Juhasz et al. (2009) wiesen eine mittlere relative Bioverfügbarkeit von $10,1 \pm 8,7$ % bis $19,1 \pm 14,9$ % nach. Die Ergebnisse stimmen mit den von Hack et al. (2002) nur bedingt miteinander überein. Sehr interessante in-vivo ermittelte Daten sind den Studien von Maddaloni et al. (1998) zu entnehmen, bei denen sich die Bioverfügbarkeit von bodengebundenen Pb an freiwilligen Erwachsenen bestimmen ließen. Dabei wurde isotopenmarkiertes Pb im Blut der Probanden analysiert und durchschnittlich eine Bioverfügbarkeit von $26,2 \pm 8,1$ % bei sechs Probanden im nüchternen Zustand ermittelt. Bei ebenfalls sechs Probanden, die kurz vor der Bodenaufnahme ein (standardisiertes) Frühstück zu sich nahmen, wurde eine niedrigere Bioverfügbarkeit von $2,52 \pm 1,7$ % nachgewiesen. Mit Blick auf das entwickelte Regressionsmodell für Pb (vgl. Abbildung 11) kann keine eindeutige

Plausibilität festgestellt werden. Einerseits wird eine ähnlich hohe Spannweite mit dem DIN-Verfahren nachgewiesen (4,2 - 89,9 %), andererseits unterschätzt scheinbar die mittlere Resorptionsverfügbarkeit von Pb mit $32,9 \pm 12,8$ % nach DIN 19738 die Bioverfügbarkeit bei Schweinen.

Für Cd bestimmten Schroder et al. (2003) die relative Bioverfügbarkeit an Jungschweinen mit 10 Bodenproben und wiesen eine Spannweite von 10,4 - 116 % (Mittelwert 63,4 %) nach. Damit liegt die Abschätzung der mittleren Resorptionsverfügbarkeit von $49,5 \pm 15,8$ % auf der Grundlage des Regressionsmodells für Cd (vgl. Abbildung 12) zwar deutlich unter dem bestimmten Maximalwert, es verdeutlicht jedoch, dass die extrahierten Cd-Anteile durch das DIN-Verfahren (0,8 - 97,1 %) im Verhältnis zu den anderen prioritären Metallen As und Pb eindeutig höher sind wie in den in-vivo ermittelten Daten. In-vivo-Tests mit Mäusen brachten vergleichbare Ergebnisse (Juhász et al., 2010), wobei die mittlere relative Bioverfügbarkeit in sieben Böden insgesamt zwischen 7,2 - 115,2 % schwankt, das jedoch stark in Abhängigkeit der unterschiedlichen Bodenprobe (7,2 - 14,4 % Boden D gegen 76,5 - 115,2 % Boden E). Die Autoren verbinden die großen Abweichungen mit Unterschiede im Ausgangsgestein und/oder das Eingehen weiterer Verbindungen (z.B. Fe), die die Lösung im Magen oder Readsorption/Ausfällung im Darm steuern (Juhász et al., 2010: 5242 f.).

Ringversuche

Ein weiterer wesentlicher Faktor, zur Überprüfung der Messgenauigkeit der in-vitro-Verfahren, liegt in den Durchführungen von Ringversuchen (engl.: round robin test). Die hierzu recherchierten Arbeiten stammen von Oomen et al. (2002) sowie Wragg et al. (2009) für As, Pb und Cd, von Van de Wiele et al. (2007) für Pb und von Koch et al. (2011) für die Metalle As, Cd, Cu, Pb und Zn.

Der aktuelle Ringversuch durch Koch et al. (2011) mit 14 Laboratorien ist hierbei besonders hervorzuheben. Einerseits verglich man insgesamt 17 in-vitro-Verfahren und andererseits ausschließlich unter Einsatz von standardisiertem Referenzmaterial (NIST 2710). Das DIN-Verfahren wurde bei diesem Ringversuch nicht berücksichtigt. Hingegen kamen aber mit der RIVM-Methode, das ein optimiertes Versuchsdesign des DIN-Verfahrens darstellt (Sips et al., 2001), und mit der UBM-Methode, das nochmals ein verbessertes Versuchsdesign der RIVM-Methode ist (Wragg et al., 2009), zwei Extraktionsverfahren zum Einsatz, die mit dem DIN-Verfahren vergleichbar sind. Im

Ringversuch wurden ebenfalls starke Streuweiten bei den gemessenen Resorptionsverfügbarkeiten ausgewählter Metalle nachgewiesen. Die Autoren verweisen jedoch darauf, dass die Vergleichspräzision für verschiedene Stoffe (über alle Laboratorien mit verschiedenen Verfahren) vergleichbar mit den Messungenauigkeiten in der chemischen Analytik durch die akkreditierten Labore war (Koch et al., 2011: 5). Insgesamt kennzeichnet der Ringversuch eine bessere Wiederhol- und Vergleichspräzision für die Verfahren, die ausschließlich die Magenphase simulieren im Gegensatz zu den physiologienahen Verfahren (Simulation des Magen- und Darmtraktes), unabhängig davon, ob die Ergebnisse der chemischen Analytik aus dem Zentrallabor oder den weiteren teilnehmenden Laboratorien stammen. Diese Tatsache überrascht wenig, fallen doch bei einfachen Extraktionsverfahren (Simulation der Magenphase) die relevanten Demobilisierungsprozesse in der Darmphase (z.B. Ausfällungen im neutralen pH-Wertebereich) weg. Somit werden auch die unterschiedlichen Ergebnisse zur mittleren Resorptionsverfügbarkeit bei einfachen gegenüber physiologienahen Extraktionsverfahren plausibel, wobei für alle ausgewählten Elemente mit einfachen Verfahren eine höhere mittlere Resorptionsverfügbarkeit nachgewiesen werden konnte gegenüber den physiologienahen Verfahren (vgl. Tabelle 4).

Bodeneigenschaften

Ein grundsätzliches Problem bei der Bewertung der unterschiedlichen physikalisch-chemischen Bodeneigenschaften und deren Effekte auf die Mobilisierbarkeit der bodengebundenen Metalle und somit auf deren Resorptionsverfügbarkeit ergibt sich anhand der sich gegenseitig beeinflussenden Bodeneigenschaften, wie z.B. der Boden-pH-Wert mit den mineralogischen Bestandteilen. Aufgrund dieser wechselseitigen Prozesse ist eine separate Bewertung der einzelnen Bodeneigenschaften in Abhängigkeit der gemessenen Resorptionsverfügbarkeit schwierig. Dennoch werden die Effekte der bestimmten Bodeneigenschaften auf die mit dem DIN-Verfahren ermittelte Resorptionsverfügbarkeit prioritärer Metalle zusätzlich einzeln diskutiert. Die hierfür ausgewählten Bodeneigenschaften sind die Bodenart, der Boden-pH-Wert sowie der Anteil organischer Bodensubstanz (TOC-Anteil). Die erhobenen und ausgewerteten Daten zur Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 (vgl.

Tabelle 16) werden hierbei mit den Erkenntnissen aus der internationalen Literatur verglichen. Des Weiteren wird der Einfluss der chemischen Bindungsform der jeweiligen Metalle anhand recherchierter Ergebnisse näher untersucht.

Bodenart/Fraktionierung

Warum sind die Bodenart und die damit verbundenen unterschiedlich ausgeprägten Korngrößenfraktionen so wichtig für die Resorptionsverfügbarkeit von Metallen? Die Adsorptionsfähigkeit von mineralischen und organischen Bodenbestandteilen hängt entscheidend von der spezifischen Oberfläche ab, die wiederum durch Größe, Form und Oberflächenrauigkeit der Partikel geprägt ist (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Vereinfacht dargestellt, ist die spezifische Oberfläche bei einer hohen Anzahl kleiner Kugeln (z.B. Ton) viel höher gegenüber einer kleinen Anzahl großer Kugeln mit gleicher Dichte (z.B. Sand). Weil alle Bodenpartikel an ihren Ober- und Grenzflächen elektrisch geladen sind, können Bodenpartikel Ionen aus der Bodenlösung anlagern (Adsorption) oder an die Bodenlösung abgeben (Desorption) und werden deshalb als Austauscher bezeichnet (<http://hypersoil.uni-muenster.de/05/10.htm>; letzter Zugriff am 5.5.2012). Somit können tonige Böden (darunter insbesondere die Smectite und Vermiculite) aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche potenziell mehr Ionen aufladen oder abgeben, als sandige Böden. Aus diesem Grund spielt die Korngrößenverteilung eine so entscheidende Rolle bei der Abschätzung der Mobilisierbarkeit bzw. Resorptionsverfügbarkeit von Schad- wie auch Nährstoffen.

Ein einheitlicher Zusammenhang zwischen der Resorptionsverfügbarkeit von Metallen nach DIN 19738 und der jeweiligen Bodenart konnte in der statistischen Auswertung (vgl. Kapitel 4.4.1.2) erwartungsgemäß nicht nachgewiesen werden. Hingegen wurden stoffspezifische Abhängigkeiten zur Bodenart ermittelt (vgl. Tabelle 16), die mit den Erkenntnissen aus internationalen Studien teilweise übereinstimmen.

Erste Untersuchungen zum Effekt der Bodenart auf die Resorptionsverfügbarkeit stammen von Sips et al. (2001) mit der RIVM-Methode. Dabei war die gemessene Resorptionsverfügbarkeit von Pb in sandigen Böden deutlich höher, als in schluffigen und tonigen Böden. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen für das DIN-Verfahren überein (vgl. Abbildung 20). Dagegen hat der Boden-pH-Wert keinen signifikanten Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit von Pb (Sips et al., 2001), was den Ergebnissen für das DIN-Verfahren (leichte Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit von Pb mit steigendem pH-Wert) nicht unmittelbar widerspricht. Denn die Autoren weisen

im Fall von Pb explizit auf die Unterschiede bei der chemischen Bindungsform hin. Bei PbSO_4 stellt sich eine geringfügig höhere Resorptionsverfügbarkeit bei niedrigen pH-Werten ein, wohingegen für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ kaum Unterschiede nachgewiesen wurden.

Stewart et al. (2003a) bestimmten eine generell höhere Anlagerung von Cr (III) an der Bodenmatrix in Böden mit höheren Anteilen an Ton, gesamtem anorganischen Kohlenstoff (TIC), hohem pH-Wert und hoher KAK. Die mit dem im PBET-Verfahren ermittelte Resorptionsverfügbarkeit von Cr (III) verringert sich dabei mit ansteigendem TIC und geringer werdenden Tonanteil, was mit den im DIN-Verfahren ermittelten Ergebnissen nicht übereinstimmt (vgl. Abbildung 22).

Wie bereits im Kapitel 4.4.1.1 erläutert, spielt die Fraktionierung der Korngrößen eine entscheidende Rolle bei der Resorptionsverfügbarkeit und beim Gesamtgehalt. Untersuchungen mit As zeigten, dass durch die Fraktionierung (Siebung auf < 250-, < 100- und < 10- μm -Fraktion) die Resorptionsverfügbarkeit von As mit kleiner werdende Korngröße signifikant zunimmt (Smith et al., 2009: 90, Tab. 3) und im Vergleich dazu der Gesamtgehalt von As in der 2,5 μm -Fraktion höher ist, als in der 100 μm -Fraktion (ebd., Fig. 1). Meunier et al. (2011c) beobachten bei As identische Ergebnisse für die Korngrößenfraktionen < 250, < 150 und < 45 μm , wobei sich der Effekt der Korngrößenfraktion nicht nur auf die Resorptionsverfügbarkeit ausübt, sondern ebenso beim Gesamtgehalt von As in den meisten Proben festzustellen ist. Die mit dem DIN-Verfahren ermittelten Ergebnisse für As wurden damit bestätigt (vgl. Abbildung 18).

pH-Wert

Warum ist der Boden-pH-Wert so wichtig für die Mobilisierbarkeit/Verfügbarkeit von Metallen? Der Boden-pH-Wert (auch Bodenreaktion genannt) gilt als eines der wichtigsten Parameter eines Bodens (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Der pH-Wert steuert maßgeblich den Ionenaustausch (Kationen- und Anionen-Austausch) zwischen der Bodenmatrix und Bodenlösung und wirkt sich somit auf zahlreiche pedogenetische Prozesse der Bodenentstehung und -entwicklung (z.B. chemische Verwitterung) in Abhängigkeit des Ausgangsgesteins aus (<http://hypersoil.uni-muenster.de/05/10.htm>; letzter Zugriff am 5.5.2012). Cave et al. (2011) begründet den Effekt des Boden-pH-Wertes auf die Resorptionsverfügbarkeit von As, Cd und Pb damit, dass die meisten zweiwertigen kationischen Formen der Kontaminanten in sauren Böden weniger stark absorbieren und somit resorptionsverfügbarer sind, als in neutralen oder basischen Böden (Cave et al., 2011; S. 300).

Mit dem DIN-Verfahren konnte eine leichte Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit von Pb mit steigendem pH-Wert nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 27 und Tabelle 16). Aus den Untersuchungen durch Sips et al. (2001) mit dem RIVM-Verfahren resultiert für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und PbSO_4 kein Effekt durch den Boden-pH-Wert. In den Versuchen (ebenso mit dem RIVM-Verfahren) durch Grøn (2005) konnten entgegengesetzte Effekte beobachtet werden, nachdem die Resorptionsverfügbarkeit von Pb zwischen pH 4 bis 5,5 und die von Cd zwischen pH 5,5 bis 7 abnimmt (Grøn, 2005: 4-40, Fig. 4-4). Im Ringversuch bestätigen Koch et al. (2011) diese Ergebnisse, bei den die Resorptionsverfügbarkeit von Cd, Pb und As mit steigendem pH-Wert signifikant abnimmt (letzteres mit geringerer Signifikanz). Demgegenüber wiesen Ruby et al. (1996) eine verringerte Resorptionsverfügbarkeit von Pb (im PBET-Verfahren) mit niedrigen pH-Werten nach. Nach Stewart et al. (2003b) hat der Boden-pH-Wert starken Einfluss auf die Adsorption von Cr (III), weil Veränderungen im pH-Wert die unterschiedlichen Ladungen der mineralischen und organischen Bodenstandteile beeinflussen. Der Einfluss der Bodeneigenschaften auf die Resorptionsverfügbarkeit von Cr wird in Abhängigkeit der Bodenhorizonte, demnach auch der Entnahmetiefe der Proben, betrachtet. Die Autoren bestimmen eine signifikante Veränderung der Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit der Bodenart und des Bodenhorizonts. Für Cr (III) spielen insbesondere die höheren Gehalte an organischer Bodensubstanz sowie die höheren pH-Werte im A-Horizont gegenüber dem B-Horizont eine entscheidende Rolle, denn mit niedrigem pH-Wert und geringem Gehalt an organischer Bodensubstanz (OM) stellen sich die höchsten Resorptionsverfügbarkeiten (in %) ein (Stewart et al., 2003b: 11 f.). Für Cr (VI) konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden.

In den Untersuchungen von Yang et al. (2002) wurden die Adsorption, Sequestrierung (Abscheidung) und Resorptionsverfügbarkeit von As (V) in 36 Böden überprüft, die in Abhängigkeit der Bodeneigenschaften und der Alterung der gespikten Probe z.T. stark schwanken. Durch die Autoren konnte mit der PBET-Methode nachgewiesen werden, dass die Resorptionsverfügbarkeit von As (V) zunimmt (zwischen 4 und 43 %) mit steigenden Boden-pH-Wert (zwischen 2,6 und 7,7) und geringeren Eisenoxid-Gehalt (zwischen 13 und 125 g/kg). Dies entspricht den Ergebnissen mit dem DIN-Verfahren (vgl. Abbildung 25 und Tabelle 16). Die Autoren schlussfolgern aber, dass der Eisenoxid-Gehalt die Adsorption von As (V) an der Bodenmatrix nach 48 h (spiken der Probe) maßgeblich steuert. In weiterführenden Untersuchungen war der Effekt des Boden-pH-Wertes auf die Resorptionsverfügbarkeit von As (V) und Pb (II) unterschiedlich (Yang

et al., 2003: 175, Fig. 3). Für As (V) wurde dabei kein signifikanter Einfluss durch den pH-Wert festgestellt. Im Gegensatz weisen die Untersuchungen für Pb (II) ein signifikante Abnahme der Resorptionsverfügbarkeit (von ca. 77 auf 47 %) mit steigendem Boden-pH-Wert nach, was mit den Ergebnissen von Grøn (2005) sowie Koch et al. (2011) übereinstimmt. Detaillierte Erkenntnisse zu den Zusammenhängen zwischen den Eisenoxid-Gehalten und der Resorptionsverfügbarkeit von As (PBET-Verfahren) ermittelten Juhasz et al. (2007b) unter Einsatz von drei Bodenproben. Die Untersuchungen zeigten überwiegend eine Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit von As mit steigendem Boden-pH-Wert bei gleichzeitig abnehmendem Eisenoxid-Gehalt. Jedoch konnte anhand von Regressionsanalysen probenübergreifend kein eindeutiger Trend verzeichnet werden, ob der Eisenoxid-Gehalt die Resorptionsverfügbarkeit stärker oder schwächer beeinflusst, als der Boden-pH-Wert. Demgegenüber sehen Yang et al. (2002), in deren Modell nahezu 75 % der Variabilität der Resorptionsverfügbarkeit von As(V) durch den Boden-pH-Wert und dem Eisenoxid-Gehalt erklärt werden können, den wesentlichen Einflussfaktor im Eisenoxid-Gehalt. Die Eisenoxide dienen dabei als Bindungsflächen dem As(V) und ihre Festlegung bzw. Lösung werden maßgeblich durch den pH-Wert gesteuert.

TOC

Warum spielt der Anteil an organischer Bodensubstanz eine ebenso entscheidende Rolle für die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen? Außerordentlich große spezifische Oberflächen haben vulkanische Aschen ($700 - 1.100 \text{ m}^2/\text{g}$) und Nanopartikel, hingegen besitzen kristalline Substanzen, wie Goethit oder Hämatit geringe spezifische Oberflächen ($50 - 150 \text{ m}^2/\text{g}$). Die spezifische Oberfläche von Huminstoffen (organische Substanz) wird je nach Methode auf 800 bis $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$ geschätzt (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Diese Tatsache verdeutlicht die Relevanz der organischen Bodensubstanz für die Ad- und Desorptionsprozesse von Nähr- und Schadstoffen (insbesondere von organischen Kontaminanten) in Böden. Ein Maß für das Verteilungsgleichgewicht zwischen den adsorbierten (Festphase) und in Lösung befindlichen Anteilen eines Stoffes (Lösungsphase) ist der Sorptionskoeffizient K_d (in ml/g) (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Die Verteilungskoeffizienten (K_d bzw. K_f bei nicht-linearen Freundlich-Isothermen) können auf den organischen Kohlenstoffgehalt C_{org} (in %) normiert werden, woraus sich der K_{oc} -Wert ergibt, der ein Maß für das Bindungsvermögen der festen organischen Bodensubstanz darstellt und bei Anstieg

einer stärker werdende Bindung zwischen Schadstoff und Bodenmatrix widerspiegelt (Marschner, 1999; Döring & Marschner, 1998).

Ein grundsätzliches Problem bei der Abschätzung des Einflusses der organischen Bodensubstanz auf die Resorptionsverfügbarkeit ergibt sich aus den verschiedenen Bezeichnungen für den Anteil an organischer Bodensubstanz in der Festphase (TOC, C_{org}, OC, OM) sowie der Lösungsphase (DOC, DOM), die sich in der internationalen Literatur sehr unterschiedlich präsentieren. Cave et al. (2011) gibt einen Überblick zu einigen Studien, in denen der Einfluss der organischen Bodensubstanz auf die Resorptionsverfügbarkeit untersucht wurde. Zusammengefasst sind die wesentlichen Mechanismen, die in Abhängigkeit der organischen Bodensubstanz die Resorptionsverfügbarkeit beeinflussen, die KAK (Adsorption von Kationen an negativ geladenen Oberflächen), die Mobilität und Festlegung verschiedener metallischer Ionen durch Adsorption an Chelatkomplexen mit niedrigem molekularem Gewicht, die Retention von einigen Schadstoffen in die höher molekular gewichteten stabilen Bestandteile von Humus sowie die Redox-Bedingungen und die Zusammensetzung der organischen Substanz für die Sorption der Schadstoffe an Oxiden und Ton (Cave et al., 2011: S. 301).

Ruby et al. (1996) beobachten mit steigendem TOC-Gehalt eine höhere Resorptionsverfügbarkeit von Pb (im PBET-Verfahren). Dieses Resultat entspricht nicht den Ergebnissen mit dem DIN-Verfahren, wonach die Resorptionsverfügbarkeit von Pb mit geringen TOC-Anteilen (< 5 %) tendenziell abnimmt (vgl. Abbildung 31 und Anhang 4). Des Weiteren konnten Ruby et al. (1996) eine Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit von As mit zunehmenden TOC-Anteil verzeichnen. Meunier et al. (2011a) haben in Böden mit fortschreitender Alterung und hoher organischer Substanz (OM > 25 %) ebenfalls einen Anstieg der Resorptionsverfügbarkeit von As (im PBET-Verfahren) festgestellt. Einen nachweislichen Einfluss des anorganischen Kohlenstoffgehaltes (TIC) auf die Resorptionsverfügbarkeit von As(V) zeigen Yang et al. (2002), wobei mit höherem TIC-Anteil die Resorptionsverfügbarkeit zunimmt. Sämtliche Ergebnisse widersprechen den Erkenntnissen aus Abbildung 29, in denen vielmehr eine höhere Resorptionsverfügbarkeit von As mit niedrigen TOC-Anteilen nachgewiesen wurde. Verschiedene Ursachen können hierfür verantwortlich sein, wobei der Mangel an genügend untersuchten Proben (in der statistischen Analyse), die einen TOC-Anteil > 10 % aufweisen, am wahrscheinlichsten gilt.

Chemische Bindungsformen

Warum beeinflussen die verschiedenen chemischen Bindungsformen von Metallen (auch Spezies genannt/engl.: speciation) deren Resorptionsverfügbarkeit? Die chemischen Bindungsformen werden durch den Redox-Zustand (Oxidationszahl bzw. Wertigkeit des Elements) und die Bindungsformen (ionische oder kovalente Bindung) bestimmt (Scheffer & Schachtschabel, 2010: 125 ff.). Es können sich je nach chemischer Aktivität der gelösten Spezies, in Abhängigkeit ihrer Konzentration und Ionenstärke, unterschiedliche Metallkomplexverbindungen bilden, die wesentlichen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit nehmen und höhere Toxizität aufweisen können. Die chemische Bindungsform von Metallen ist gleichermaßen vom pH-Wert abhängig.

Im aktuell geführten internationalen Diskurs zu den relevanten Einflussfaktoren auf die gemessene Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe wird häufig auf die chemische Bindungsform von Metallen verwiesen und dies auch zu Recht. Denn mit der chemischen Bindungsform gehen z.T. hohe Unterschiede in der Toxizität von Metallen einher. Somit kann die Popularität von Cr in der aktuellen Diskussion erklärt werden, weil sich die beiden Oxidationsstufen Cr(III) und Cr(VI) in ihrer Toxizität stark unterscheiden, so dass Cr(III)-Verbindungen erst mit hoher Dosis toxisch wirken und dagegen Cr(VI)-Verbindungen (z.B. Chromate) sehr giftig sind und der kanzerogenen Wirkung verdächtig werden (UBA, 1999; <http://www.chemgapedia.de>; letzter Zugriff am 5.5.2012). Jedoch ist die aktuell geführte Diskussion nicht neuartig. Bereits Brümmer (1986) beschreibt die Effekte der Spezies von Schwermetallen und deren Konzentration bzw. Gehalt in der Fest- sowie Lösungsphase auf die Verfügbarkeit und Pflanzenverfügbarkeit.

Die Beziehung zwischen der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen (nach DIN 19738) 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. Zusammenfassend wurden signifikante Beziehungen zwischen der Bioverfügbarkeit (in-vivo-Tests) und den in-vitro ermittelten resorptionsverfügbaren Pb-Anteilen in den Fraktionen Pb(III) und Pb(V) nachgewiesen, woraus die Autoren schlussfolgern, dass Reduktionsvorgänge bei der Mobilisierung und Resorption, wie sie im realen Verdauungstrakt (in-vivo) ablaufen, genauso wichtig sein könnten wie Lösungs- und Komplexbildungsvorgänge, wie sie im Verdauungsmodell vorherrschen. Darüber hinaus vermuten die Autoren, dass Teile der im sauren Milieu (Magenphase)

freigesetzten Schwermetalle Komplexverbindungen eingehen, wodurch die Umverteilung in andere Fraktionen verhindert wird und somit erhöhte Mobilisierungsraten der Schwermetalle bewirkt (Hack et al., 2002: 263).

Weitere Untersuchungen bestätigen die Unterschiede in der Resorptionsverfügbarkeit in Abhängigkeit der chemischen Bindungsform (Casteel et al., 2006; Drexler, 2000; Nico et al., 2006; Sips et al., 2001; Stewart et al., 2003b).

Casteel et al. (2006) bestimmten anhand der ermittelten Daten gruppenspezifische Bioverfügbarkeitswerte für Pb. Dabei wird je nach Gruppe (jeweilige Bindungsform von Pb) in drei Klassen (geringe, mittlere und hohe relative Bioverfügbarkeit) unterteilt. Diese Einteilung findet sich in dem Guidance der USEPA (2007) zur Abschätzung der relativen Bioverfügbarkeit von Pb aus Böden und bodenähnlichen Materialien mittels in-vivo- und in-vitro-Verfahren wieder und wird in der Tabelle 17 zusammengestellt. Demgegenüber stehen die Ergebnisse von Drexler (2000) zur relativen Bioverfügbarkeit von Pb und As in Abhängigkeit ihrer chemischen Bindungsform (vgl. Tabelle 18).

Tabelle 17: Gruppenspezifische relative Bioverfügbarkeiten (RBA) von Pb (Quelle USEPA, 2007)

Geringe RBA (< 25 %)	Mittlere RBA (25 - 75 %)	Hohe RBA (> 75 %)
Fe(M) Sulfate Anglesit - PbSO ₄ Bleiglanz - PbS Fe(M) Oxide Pb(M) Oxide	Bleioxide Bleiphosphat - PbPO ₄	Cerussit - PbCO ₃ Mn(M) Oxide

(M) = Metall

Tabelle 18: Gruppenspezifische relative Bioverfügbarkeiten (RBA) von Pb und As (Quelle: Drexler, 2000)

Geringe RBA (1 - 20 %)	Mittlere RBA (20 - 60 %)	Hohe RBA (60 - 100 %)
PbS Schlacke Pb-FeOOH natives Pb	Pb-MnOOH PbSO ₄ PbPO ₄	PbCO ₃ PbO/PbAsO Farbe PbCl ₄
FeAsS Schlacke As-FeOOH AsS	As-MnOOH AsPO ₄ PbAsO AsMo	NaAs CaAs As ₂ O ₃

Nach Casteel et al. (2006) sind jedoch aufgrund bisher unzureichender Daten quantitative Modellierungen oder Prognosen der relativen Bioverfügbarkeit allein mit Hilfe der Kenntnisse über die unterschiedlichen Pb-Mineralgehalte nicht zulässig. Anhand ihrer Ergebnisse beschreiben Sips et al. (2001) den Effekt der chemischen Bindungsform von Pb auf die Resorptionsverfügbarkeit als qualitativ. Die Autoren wiesen mit der RIVM-Methode für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eine geringfügig höhere resorptionsverfügbare Konzentration nach, als für PbSO_4 , wobei allerdings keine signifikanten Unterschiede festgestellt wurden.

Bradham et al. (2011) fanden in ihren Untersuchungen signifikant umgekehrte Korrelationen zwischen den extrahierbaren Konzentrationen von Fe und Al in Böden und der ermittelten relativen Bioverfügbarkeit (RBA) und der Resorptionsverfügbarkeit von As. Dabei sprechen hohe prognostizierte Werte an Fe und Al für eine Sorption von As an Fe- und Al-Oxide und somit für eine Abnahme der Resorptionsverfügbarkeit und der relativen Bioverfügbarkeit.

Den Einfluss der chemischen Bindungsform von Cr (Cr(III) und Cr(VI)) auf die Resorptionsverfügbarkeit (im PBET-Verfahren) führten Stewart et al. (2003b) darauf zurück, dass insbesondere in Folge von Alterungsprozesse die Resorptionsverfügbarkeit von Cr abnimmt, weil mit der Zeit eine verbesserte Stabilität von Cr an der Bodenmatrix verbunden ist, womit wiederum höchstwahrscheinlich die Bildung von Cr(III)-Hydroxid an der Festphase zusammenhängt, die nur schwer löslich ist im saurem Milieu der Magenphase des PBET-Verfahren. Darüber hinaus konnten die Autoren feststellen, dass die Resorptionsverfügbarkeit von Cr(VI) unter signifikanten Einfluss der Reduktionsprozesse steht, die durch den organischen Kohlenstoffanteil (OC) begünstigt werden. Böden mit ausreichend OC haben deshalb eine geringe Resorptionsverfügbarkeit von Cr (ca. 10 - 20 %), zurückzuführen auf die verstärkte Reduktion von Cr (VI) zu Cr(III). In Böden mit begrenztem OC und minimalen Reduktionsprozessen können beträchtlich höhere Resorptionsverfügbarkeiten von Cr(VI) bestimmt werden (ca. 60 - 70 %).

Die Untersuchungsergebnisse von Broadway et al. (2010) bestätigen die Ergebnisse von Stewart et al. (2003b) und den Einfluss der Reduktionsprozesse auf die Resorptionsverfügbarkeit von Cr und Cr(VI). In keiner der insgesamt 27 Testlösungen lag die gemessene resorptionsverfügbare Konzentration von Cr(VI) über der Bestimmungsgrenze (0,04 mg/l). Nur in sieben Proben konnte mit der UBM-Methode

(Magen- und Darmphase) eine resorptionsverfügbare Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt werden. Diese sieben Proben werden in der Abbildung 33 mit ihrem jeweiligen Gesamtgehalt an $\text{Cr}_{\text{Gesamt}}$ und Cr(VI) sowie dem resorptionsverfügbaren Gehalt an $\text{Cr}_{\text{Gesamt}}$ dargestellt (alle Werte wurde vorher logarithmiert). Zusammenfassend kann kein signifikanter Zusammenhang zwischen den drei Parametern nachgewiesen werden, doch besonders bei den Proben 20 und 24 ist auffällig, dass mit erhöhtem Cr(VI) -Gehalt der resorptionsverfügbare Anteil von $\text{Cr}_{\text{Gesamt}}$ scheinbar ansteigt. Doch dies lässt sich anhand der Ausführungen durch die Autoren nicht gründlich nachzuvollziehen, weil der Fokus der Untersuchungen auf andere Themenschwerpunkte gerichtet war.

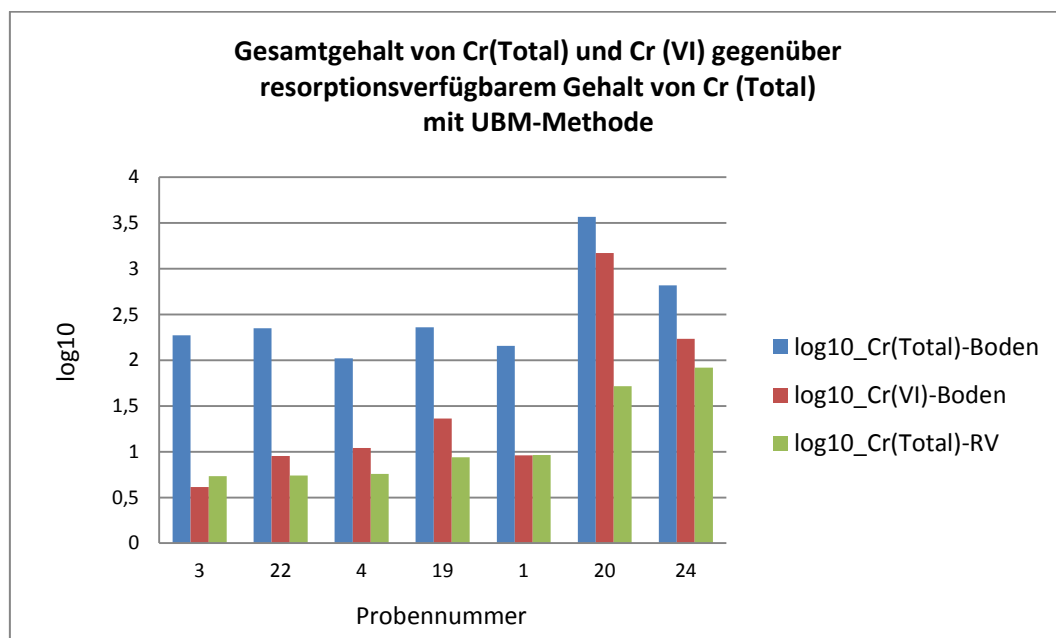


Abbildung 33: Chemische Bindungsform von Cr und der Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit (Quelle: Broadway et al., 2010; Tab. 3; eigene Darstellung)

Sonstiges

Sehr interessante Vergleichsuntersuchungen stellten Laird et al. (2011) an. Im Fokus standen die Eigenschaften ausgewählter Metalle und deren möglicher Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit mit dem SHIME-Verfahren. Dabei entdeckten die Autoren eine signifikante Korrelation der Wasser-Austausch-Rate der metallischen Kationen ($k_{\text{H}_2\text{O}}$)

mit der ermittelten Resorptionsverfügbarkeit in der Magenphase ($r_s = 0,927$) als auch der Darmphase ($r_s = 0,891$). Die Wasser-Austausch-Rate (k_{H_2O}) wird dabei mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) ermittelt und gibt die Geschwindigkeit an, mit welcher ein Metall in der Lösungsphase eine Substitutionsreaktion durchläuft (in 1/s). Jedoch eignet sich die Wasser-Austausch-Rate (k_{H_2O}) nicht zur Vorhersage der Resorptionsverfügbarkeit aller Metalle. So überschätzt der k_{H_2O} die Resorptionsverfügbarkeit von Pb unter den Bedingungen der Darmphase, was wahrscheinlich auf die Ausfällung als $PbCO_3$ zurückzuführen ist. Für Cd wirkt sich der Effekt umgekehrt aus, so dass der k_{H_2O} zwar mit der Resorptionsverfügbarkeit von Cd in der Darmphase vergleichbar ist, aber nicht in der Magenphase. Die Autoren schlussfolgern, dass die Beziehungen zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und dem k_{H_2O} darauf hindeuten, dass die Desorptionskinetik (bzw. der zeitliche Ablauf der Desorptionsvorgänge) die Resorptionsverfügbarkeit von Metallen beeinflusst, aber nicht steuert.

4.4.1.4 Organische Kontaminanten

Das Ziel in diesem Kapitel ist es, vorrangig die Plausibilität der ermittelten Ergebnisse im Rahmen der statistischen Analyse (betrifft ausschließlich das Verfahren nach DIN 19738) für die ausgewählten organischen Schadstoffe zu überprüfen. Wie im vorherigen Kapitel werden anhand der recherchierten Untersuchungsergebnisse, die aus in-vivo- und in-vitro-Versuchen stammen (vgl. Kapitel 4.1.2), die dafür notwendigen Vergleichsuntersuchungen angestellt. Die vorhandenen Datensätze zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit organischer Kontaminanten sind jedoch deutlich kleiner im Verhältnis zu den Metallen, weshalb in der statistischen Analyse für die organischen Schadstoffe ausschließlich BaP als Leitsubstanz der PAK herangezogen wurde. Dennoch liegen mit dem DIN-Verfahren gemessene Resorptionsverfügbarkeiten für weitere organische Schadstoffe vor, die ebenfalls mit in-vivo und zusätzlichen in-vitro ermittelten Daten überprüft werden. Damit begründet sich die stoffspezifische Betrachtung der Untersuchungsergebnisse, im Gegensatz zum vorherigen Kapitel.

PAK und deren Leitsubstanz BaP

Hack et al. (2002) schlussfolgern aus den Ergebnissen für PAK anhand von vier Böden, dass bisher noch wesentliche Informationen zur Festlegung von PAK in den Faeces und zur mikrobiellen Umsetzung von PAK im menschlichen Verdauungstrakt fehlen. Dabei sind besonders die Metaboliten von Phenanthren (Hydroxy-Phenanthrene), Pyren (1-Hydroxy-Pyren) und BaP (3-Hydroxy-Benzo(a)pyren) von Interesse. Die Informationen zur Mehrfachextraktion von PAK sind ebenfalls unzureichend, weil bei zusätzlichen Extraktionsgängen mit Darmsaft weitere PAK in Lösung gehen, wobei die Menge der zusätzlich in Lösung gebrachten PAK maßgeblich von den Eigenschaften des Probenmaterials abhängen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die in-vitro-Extraktion von PAK sowie PCB mittels synthetischer Verdauungssäfte aus Feststoffen nicht erschöpfend ist, wodurch die Möglichkeit besteht, dass die in-vitro ermittelte Resorptionsverfügbarkeit von PAK den tatsächlich resorptionsverfügbaren Anteil (in-vivo) unterschätzt (Hack et al., 2002: 262).

Aus dem Vergleich zwischen der mittleren Resorptionsverfügbarkeit der statistischen Auswertung (Kapitel 4.4.1.2) und der relativen Bioverfügbarkeit (Versuche mit Minischweinen durch Hack et al., 2002) ist zu schlussfolgern, dass die in-vitro ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten nach DIN 19738 die relative Bioverfügbarkeit unterschätzen. Der resorbierte Anteil des oral verabreichten BaP bei Minischweinen liegt für vier Böden im Wertebereich von 35 - 53 % (Hack et al., 2002: 249) und ist demnach deutlich höher, als die mittlere Resorptionsverfügbarkeit von BaP ($23,6 \pm 14,8$ %) im Regressionsmodell. Die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit von BaP im Verbundvorhaben BioRefine (Terytze et al., 2011; Suschke et al., 2010) unterschätzt demnach die relative Bioverfügbarkeit ebenso. Jedoch handelt es sich hier um stark gealterte Kontaminationen, was die Reduzierung der Mobilisierbarkeit begünstigt.

Sips et al. (2001) konnten Effekte auf die Mobilisierbarkeit von BaP im RIVM-Verfahren durch unterschiedliche Bodenarten feststellen. In sandigen und schluffigen Böden ist die Resorptionsverfügbarkeit höher gegenüber lehmigen und tonigen Böden (ebd.: 36, Fig. 3.8). Diese Beziehung konnte in der statistischen Analyse nicht bestätigt werden, in der kein signifikanter Einfluss der Bodenart auf die Resorptionsverfügbarkeit von BaP ermittelt wurde (vgl. Abbildung 19). Hingegen stimmen die Erkenntnisse zum Einfluss des Boden-pH-Wertes mit beiden Verfahren (DIN und RIVM) miteinander überein, wonach keine signifikanten Unterschiede festgestellt wurden (vgl. Abbildung 27).

In den Untersuchungen von Grøn (2005) wurde neben der Resorptionsverfügbarkeit von BaP als Leitsubstanz der PAK auch DBahA erprobt. Im Versuchsdesign der RIVM-Methode wird der Zusatz von Nahrungsmitteln bei organischen Kontaminanten als notwendig angesehen, ermöglicht jedoch für BaP und DBahA nur qualitative Aussagen zur Resorptionsverfügbarkeit. Des Weiteren wurden Effekte der Extraktionszeit sowie des pH-Wertes im Versuchsdesign untersucht, wonach die Resorptionsverfügbarkeit von BaP und DBahA mit steigender Inkubationszeit und niedrigem pH-Wert zunimmt (Grøn, 2005: 4-42, Tab. 4-12). Die maximal ermittelte Resorptionsverfügbarkeit für BaP (38 %) ist vergleichsweise hoch, unterschätzt jedoch immer noch die maximal ermittelte relative Bioverfügbarkeit bei Minischweinen nach Hack et al. (2002).

Van de Wiele et al. (2004) sehen eine wesentliche Ursache für die geringe nachgewiesene Resorptionsverfügbarkeit von PAK in den unterschiedlichen Bindungsformen sowie in der Zentrifugation der Testlösungen. Danach lagern sich bodengebundene PAK bereits nach Zentrifugation bei 1.500g ab, komplexgebundene PAK (an organischer Substanz oder an Gallensalzen) hingegen verbleiben da noch in Lösung und lagern sich erst bei 3.000g im Rückstand ab. Hieraus könnten Rückschlüsse bezüglich des DIN-Verfahrens gezogen, dass die vergleichsweise niedrigen Resorptionsverfügbarkeiten von BaP durch die vergleichsweise hohe Zentrifugationsdauer sowie -stärke (7.000g bei 20 min; vgl. Tabelle 2) begünstigt werden.

Nach Ansicht von Cave et al. (2010) beeinflusst neben der Anzahl der PAK-Ringe (vgl. Tang et al., 2006) auch der TOC-Anteil die Resorptionsverfügbarkeit von PAK, wobei die Autoren in einem aus empirischen Studien abgeleiteten Modell den Nachweis erbringen, dass mit steigendem TOC-Anteil die Resorptionsverfügbarkeit signifikant abnimmt. Dies widerspricht jedoch den ermittelten Modell für BaP im Verhältnis zum TOC-Anteil (vgl. Abbildung 30), der keinen signifikanten Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit sondern vielmehr auf den Gesamtgehalt hat. Genau das bestätigen aber die Ergebnisse durch Tang et al. (2006), in denen der Gesamtgehalt mit steigendem Anteil an organischen Kohlenstoff signifikant zunimmt ($R = 0,92$), hierdurch jedoch kaum Aussagen über die Resorptionsverfügbarkeit möglich sind. Somit kommt der Art der Festlegung von PAK in Böden für deren Verfügbarkeit und Resorptionsverfügbarkeit eine hohe Bedeutung zu, weil besonders die kovalente Festlegung sowie der Einschluss von PAK in Mikroporen (Residualsättigung bei MKW) die Resorptionsverfügbarkeit vermindern (DECHEMA, 2001: 39).

PCB, PCP und HCH

Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von PCB wurden durch Barkowski et al. (2000) durchgeführt. Es wurden Vergleichsuntersuchungen zwischen frisch kontaminiertem/ gespiktem und real kontaminierten 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 19738:2004-07 mit Hausstaub als Probenmaterial wurden von Ertl (2006) durchgeführt und sind mit den weiteren Ergebnissen vereinbar (vgl. Tabelle 6). Die Ausarbeitung beinhaltet neben der detaillierten Analytik der fünf PCB-Kongenere (PCB 28, 101, 138, 153 und 180) eine Recherche zur Resorptionsverfügbarkeit sowie Bioverfügbarkeit von Bioziden und PCB beim Menschen über die Nahrung. Die sehr interessanten Daten werden in der Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit aus Hausstaub sowie aus Böden mit der Bioverfügbarkeit von Bioziden und PCB (Quelle: Ertl, 2006: 66, Tab. 17; erweitert und verändert)

Stoff	Gehalte in Hausstaub [mg/kg]		Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004-07 [%] (Nahrung = Vollmilchpulver)				Bioverfügbarkeit [%] (stets mit Nahrung, bei M=Mensch oder R=Ratte)		
	Literatur		durch den Autor		Literatur		Literatur		
	mittel*	hoch*	ohne Nahrung, aus Staub	mit Nahrung, aus Staub	ohne Nahrung, aus Boden	mit Nahrung, aus Boden	direkte Einnahme	aus Nahrung	aus Boden
<i>Biozide</i>									
PCP	0,95	8	12	31	-	-	74-98 (M)	50 (R)	-
Lindan	0,1	0,83	31	56	33	50	50 (M)	70 (R)	-
Chlorpyrifos	0,1	0,63	14	37	-	-	55-93 (M)	-	-
p,p-DDT	0,31	4,2	7	33	25	47	72 (R)	-	-
Permethrin	0,67	37	6	49	-	-	~ 60 (M)	-	-
<i>Polychlorierte Biphenyle</i>									
PCB 28	0,01	0,01	56	61	41	82	-	64-89 (M)	-
PCB 52	-	-	-	-	38	73	-	69-92 (M)	70-80 (R)
PCB 101	0,005	0,11	50	77	36	66	-	48-92 (M)	70-80 (R)
PCB 138	0,01	0,24	20	47	25	67	-	33-87 (M)	-
PCB 153	0,01	0,24	24	44	25	63	-	31-85 (M)	-
PCB 180	0,01	0,17	13	90	20	61	-	34-83 (M)	-

* Erläuterungen: „mittel“ = bei mittlerem Biozid- und PCB-Gehalt im Hausstaub
 „hoch“ = bei Biozid- und PCB-Gehalt des 95. Perzentils

Dieser Vergleich zeigt, dass die in-vitro ermittelten Daten (nach DIN 19738:2004-07) aus Hausstaub- wie auch Bodenproben (aus der Literatur) gegenüber den in-vivo

ermittelten Daten fast durchgehend geringer sind. Dies trifft für das Versuchsdesign mit und ohne Einsatz von Nahrungsmittelsurrogat (Vollmilchpulver) zu, wobei die Resorptionsverfügbarkeit bei Einsatz von Vollmilchpulver durchgehend höher ist gegenüber ohne Vollmilchpulver. Dies stimmt mit den wenigen bisherigen Untersuchungen überein (z.B. Hack & Selenka, 1996).

PCDD/PCDF

Erste Ergebnisse zu der Resorptionsverfügbarkeit von PCDD/PCDF ermittelten Rotard et al. (1995). Die Untersuchungen beziehen sich jedoch auf Kieselrot (Schlacke; Marsberg, Nordrhein-Westfalen) anstatt auf Böden. Demgegenüber stehen Bioverfügbarkeitsuntersuchungen mit Bodenproben an Minischweinen (Wittsiepe et al., 2007), die im Vergleich zur gemessenen Resorptionsverfügbarkeit bei Kieselrot deutlich höher ist (mittlere relative Bioverfügbarkeit 28,4 %), wodurch die tatsächliche Resorption in Böden und Bodenmaterialien unterschätzt werden könnte. Deshalb ist es dringend erforderlich die Erprobung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004-07 mit bodengebundenen PCDD/PCDF durchzuführen, um notwendige Vergleichsuntersuchungen mit den in-vivo ermittelten Daten (Wittsiepe et al., 2007) zu ermöglichen. Die Ergebnisse mit dem PBET-Verfahren zur Resorptionsverfügbarkeit von PCDD/PCDF in Böden (Mittelwert: 25 %) durch Ruby et al. (2002) sind ungefähr identisch mit der gemessenen Bioverfügbarkeit bei Göttinger Minischweinen. Auch Finley et al. (2009) ermittelten vergleichbare Ergebnisse und evaluierten ihre Ergebnisse anhand von Tierversuchen mit Ratten. Signifikante Korrelationen zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und dem Chlorierungsgrad der Kongenere konnten Ruby et al. (2002) nicht nachweisen. Hingegen verzeichnen Finley et al. (2009) eine Abnahme der Bio- und Resorptionsverfügbarkeit mit steigender Chlorierung, verweisen jedoch ausdrücklich auf große Unsicherheiten.

MKW

Eine grundlegende Schwierigkeit für MKW liegt in der analytischen Methode zur Bestimmung der Konzentration in Böden, weil MKW sehr heterogene Stoffgemische darstellen. In einem vom UBA geförderten Forschungsvorhaben entwickelten deshalb Schneider et al. (2005) ein leistungsstarkes und robustes Analyseverfahren, um die Konzentrationen in Böden zu bestimmen, wofür die unterschiedlichen Stoffgemische der MKW in aliphatische und aromatische Anteile getrennt werden. Die beiden MKW-

Gruppen werden anhand ihrer äquivalenten Kohlenstoffzahlen (EC) in Fraktionen eingeteilt. Den jeweiligen Fraktionen wurden Indikatorsubstanzen zugeordnet und anhand derer toxikologisch bewertet. Auf diesen Untersuchungen basieren die entwickelten nutzungsabhängigen Prüfwerte, die für beide Gruppen und alle Fraktionen bestimmt werden (ebd.: 12, Tab. I.6). Dabei wird abermals auf angenommene Resorptionsquoten zurückgegriffen, die sich im Anhang 3 für aromatischen MKW-Fraktionen befinden. Die angenommene Resorptionsquoten für die Fraktionen EC > 10 - 12 und EC > 12 - 15 stammen jeweils von der Indikatorsubstanz Naphthalin und wird nach oraler Aufnahme mit 85 % angenommen.

Erste Untersuchungsergebnisse zur Resorptionsverfügbarkeit von MKW stammen von Holman et al. (2002). Das angewandte Extraktionsverfahren simuliert nur den Darmbereich und ist somit ein einfaches Extraktionsverfahren, unterscheidet sich von den bisherigen s.g. einfachen Extraktionsverfahren jedoch dahin gehend, dass hier die Darm- statt der Magenphase simuliert wird. Dies erfolgt unter Einsatz von Gemischten Darmlipiden (MIL - Mixed Intestinal Lipids) als Nahrungsmittelsurrogat (hier Oleinsäure, als Vertreter der einfach gesättigten Fettsäuren). Die Autoren wiesen einen signifikanten Einfluss der Nahrungsmittelzugabe auf die Resorptionsverfügbarkeit nach, wonach die mittlere Resorptionsverfügbarkeit von 5 % (ohne MIL) bis auf 12 % (unter Einsatz von MIL) ansteigt (ebd.: 1284, Fig. 2). Analog hierzu verhält es sich mit dem Einsatz von Gallensalzen, wodurch die Resorptionsverfügbarkeit mit höherer Konzentration an Gallensalz ebenfalls zunimmt (ebd.: 1284, Fig. 3). Umgekehrt verhält es sich mit dem zunehmenden TOC-Anteilen, die eine nachweisliche Abnahme der Resorptionsverfügbarkeit versprechen (ebd.: 1285, Fig. 4).

Die ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten gealterter MKW in Böden nach DIN 19738:2004-07 im Verbundvorhaben BioRefine (Terytze et al., 2011) von bis zu 45 % übertreffen den Maximalwert von 31 % nach Holman et al. (2002). Die Ursache der Unterschiede wird vorrangig auf die o.g. Problematik in der Analytik zurückgeführt.

DDT

Die Vergleichsuntersuchungen zwischen der relativen Bioverfügbarkeit (RBA) und der Resorptionsverfügbarkeit von DDT durch Smith et al. (2012) zeigen wenig signifikante Korrelationen ($R = 0,47$; $0,38$ und $0,28$). Dabei ist die ermittelte RBA < 25 % (bei Mäusen) und die Resorptionsverfügbarkeit < 4 % (mit drei in-vitro-Verfahren). Beeindruckend sind die Unterschiede zwischen den Gesamtgehalten in der Kornfraktion

< 2 mm gegenüber der Fraktion < 250 µm, die um bis zu 40-fach in der 250-µm-Fraktion höher sind. Jedoch konnten keine signifikanten Effekte durch den organischen Kohlenstoffanteil (OC) sowie durch den Tonanteil auf die Resorptionsverfügbarkeit im PBET-Verfahren festgestellt werden. Die Beziehungen tendieren eher dazu, dass mit steigendem OC-Anteil und steigendem Tonanteil die Resorptionsverfügbarkeit von DDTr abnimmt, stehen aber nicht statistisch signifikant zueinander.

Ähnliche Ergebnisse weist Ertl (2006) mit dem DIN-Verfahren (ohne bzw. mit Zusatz von Vollmilchpulver) eine mittlere Resorptionsverfügbarkeit von 7 bzw. 33 % nach. Ein interessantes Ergebnis mit dem DIN-Ansatz ist, dass insbesondere die anionische Tensidkonzentration in der Darmflüssigkeit überproportional höher ist, als in der Magen- und Speichelflüssigkeit sowie der Hausstaubprobe selbst (ebd.: 50, Tab. 13). Der Autor schlussfolgert, dass sich die Zunahme der Resorptionsverfügbarkeit von der Speichel- bis hin zur Darmstufe gut mit den Tensidgehalten, die ebenfalls ansteigen, erklären lässt.

4.4.1.5 Zusammenfassung

Die wesentlichen Erkenntnisse aus den Vergleichsuntersuchungen zur Abklärung der Robustheit geeigneter in-vitro-Verfahren zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener anorganischer und organischer Schadstoffe nach oraler Aufnahme, sind in der Tabelle 20 zusammengefasst. Die Ergebnisse stammen einerseits aus der Literaturrecherche und andererseits aus den eigenen Untersuchungen erhobener Daten, wobei die jeweilige Referenz genannt wird.

Tabelle 20: Abklärung der Robustheit geeigneter Verfahren zur Bestimmung der oralen Resorptionsverfügbarkeit

Modifikation	Methode	Geprüfte Schadstoffe	Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit (RV) Ja: ✓ Nein: ✗	Referenz
<i>das Versuchsdesign betreffend</i>				
<i>Zugabe von künstlichen Speichel</i>	DIN	Metalle, PAK und PCB	Nein, kein signifikanter Einfluss	✗ DIN 19738:2004-07; Hack et al., 2002
<i>pH-Wert im Versuchsdesign</i>	Alle sequentiellen Verfahren	Insbesondere Metalle	Ja (wechselseitige Mobilisierungs- und Demobilisierungsprozesse)	✓ DIN 19738:2004-07
	RIVM	BaP und DBahA	Ja, Zunahme der RV mit niedrigerem pH-Wert	✓ Grøn, 2005

Modifikation	Methode	Geprüfte Schadstoffe	Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit (RV) Ja: ✓ Nein: ✘		Referenz
<i>Zugabe der Verdauungsenzyme (statisches oder dynamisches Verfahren)</i>	Vergleich von DIN (statisch) und TIM (dynamisch)	As und Cd	Nein, kein signifikanter Einfluss	✘	Oomen et al., 2002
		Pb	Ja, signifikanter Einfluss	✓	
<i>Temperatur im Versuchsdesign</i>	SBET	Hg	Nein, im Vergleich 37 °C und 23 °C	✘	Barnett & Turner, 2001
	PBET	Pb	Nein, im Vergleich 37 °C und 20 °C	✘	Drexler & Brattin, 2007
<i>Extraktionsmittel</i>	RIVM	As, Cd, Pb und BaP	Nein, im Vergleich Rinder- und Schweinegalle	✘	Oomen et al., 2004
			Ja, im Vergleich Hühnergalle zu Rinder- und Schweinegalle	✓	
<i>Zugabe von Vollmilchpulver (Nahrungsmittelsurrogat)</i>	DIN	As, Cd, Hg, Ni, Pb, PAK, PCB, PCDD/PCDF, PCP und HCH	Ja, Zunahme der RV durch Zugabe von Vollmilchpulver	✓	Barkowski et al., 1998; Ertl, 2006; Hack et al., 2002; Oomen et al., 2002; Rotard et al., 1999
	DIN, PBET, RIVM und SHIME	Pb	Ja, Zunahme der RV durch Zugabe von Vollmilchpulver (die Ausnahme bildet das TIM-Verfahren)	✓	van de Wiele et al., 2007
	PSI	MKW	Ja, Zunahme der RV durch Zugabe von Nahrungsmittelsurrogat	✓	Holman et al., 2002
<i>Extraktionszeiten</i>	UBM (Darmphase)	As	Ja, Zunahme der RV mit verkürzter Extraktionszeit (4 bzw. 3 h)	✓	Wragg et al., 2009
	PBET	As	Ja, Zunahme der RV mit andauernder Extraktionszeit (meistens stellt sich bereits nach 60 min ein Gleichgewicht ein)	✓	Meunier et al., 2011b
	RIWM (Darmphase)	BaP und DBahA	Ja, Zunahme der RV mit längerer Extraktionszeit (2 bzw. 4 h)	✓	Grøn, 2005
<i>Trennverfahren</i>	RIVM	Pb	Ja, Abnahme der RV in folgender Reihenfolge (Zentrifugation – Mikrofiltration – Ultrafiltration)	✓	van de Wiele et al., 2007
<i>W/F-Verhältnis</i>	PBET	As und Pb	Ja, Zunahme der RV mit höherem W/F-Verhältnis (25:1 vs. 100:1)	✓	Smith et al., 2010
	PBET	As und Pb	Ja, Zunahme der RV mit höherem W/F-Verhältnis (40:1 vs. 100:1)	✓	Yang et al., 2003
	RIVM	Pb	Ja, Zunahme der RV mit höherem W/F-Verhältnis (100:1 vs. 1.000:1)	✓	van de Wiele et al., 2007
das Probenmaterial betreffend					
<i>Bodenart</i>	DIN (ohne Speichelstufe; Zugabe von Vollmilchpulver)	BaP, Cr, Hg, Ni	Nein, kein signifikanter Einfluss	✘	Kapitel 4.4.1.2
		As und Cd	Ja, Zunahme der RV mit steigendem Feinkornanteil	✓	
		Pb	Ja, Abnahme der RV mit steigendem Feinkornanteil	✓	

Modifikation	Methode	Geprüfte Schadstoffe	Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit (RV) Ja: ✓ Nein: ✗		Referenz
	PBET	As	Ja, Zunahme der RV mit steigendem Feinkornanteil	✓	Smith et al., 2009; Meunier et al., 2011c
		DDTr	Nein, kein signifikanter Einfluss	✗	
	RIVM	Pb und BaP	Ja, Abnahme der RV mit steigendem Feinkornanteil	✓	Sips et al., 2001
<i>Boden-pH-Wert</i>	DIN (ohne Speichelstufe; Zugabe von Vollmilchpulver)	BaP und Cd	Nein, kein signifikanter Einfluss	✗	Kapitel 4.4.1.2
		As und Pb	Ja, leichte Zunahme der RV mit steigendem Boden-pH-Wert	✓	
	RIVM	Pb und BaP	Nein, kein signifikanter Einfluss	✗	Sips et al., 2001
		Pb und Cd	Ja, leichte Abnahme der RV mit steigendem Boden-pH-Wert	✓	Grøn, 2005
		BaP und DBahA	Ja, Zunahme der RV mit abnehmenden pH-Wert	✓	
	PBET	As	Ja, Zunahme der RV mit steigendem pH-Wert und abnehmenden Eisenoxid-Gehalt	✓	Yang et al., 2002; Juhasz et al., 2007b
		Pb	Ja, Abnahme der RV mit niedrigem pH-Wert	✓	Ruby et al., 1996
		Pb(II)	Ja, Abnahme der RV mit steigendem pH-Wert	✓	Yang et al., 2003
		Cr (III)	Ja, Zunahme der RV mit niedrigem pH-Wert und geringem OM-Anteil	✓	Stewart et al., 2003b
	<i>Boden-TOC-Anteil</i>	DIN (ohne Speichelstufe; Zugabe von Vollmilchpulver)	As, BaP, Pb und Cd	Nein, kein signifikanter Einfluss	✗
PBET		As und Pb	Ja, Zunahme der RV mit steigendem TOC-Anteil	✓	Ruby et al., 1996
		As	Ja, Zunahme der RV mit steigendem TOC-Anteil	✓	Meunier et al., 2011a
		As(V)	Ja, Zunahme der RV mit steigendem TIC-Anteil	✓	Yang et al., 2002
		Cr(III)	Ja, Abnahme der RV mit ansteigendem TOC sowie TIC und abnehmenden Tonanteil	✓	Stewart et al., 2003a
		DDTr	Nein, kein signifikanter Einfluss	✗	Smith et al., 2012
PSI		MKW	Ja, Abnahme der RV mit steigendem TOC-Anteil	✓	Holman et al., 2002
FOREhST		PAK	Ja, Abnahme der RV mit steigendem TOC-Anteil	✓	Cave et al., 2010
<i>Alterung der Schadstoffe</i>		PBET	As	Ja, Zunahme der RV bei Alterung von 2 a	✓
	As (V)		Ja, signifikante Abnahme der RV bei Alterung von 6 Monaten	✓	Yang et al., 2003

Modifikation	Methode	Geprüfte Schadstoffe	Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit (RV) Ja: ✓ Nein: ✘		Referenz
		Pb	Nein, kein signifikanter Einfluss	✓	Yang et al., 2003
		Cr(III)	Ja, starke Abnahme der RV nach 50 d und geringfügig nach 200 d	✓	Stewart et al., 2003b
<i>Probenaufbereitung</i>	Methoden-unabhängig	Insbesondere leichtflüchtige Verbindungen	Ja, bei der Probentrocknung können leichtflüchtige Verbindungen entweichen (Einfluss auf das Verhältnis Gesamtgehalt zu RV-Gehalt)	✓	Eigene Erfahrungen (insbesondere bei LHKW aber auch MKW)
<i>Siebfraktion bzw. Korngrößenfraktion</i>	IVG (nur Magenstufe)	As	Ja, Zunahme der RV mit steigendem Feinkornanteil	✓	Smith et al., 2009
	PBET	PCDD/PCDF	Ja, Zunahme der RV mit steigendem Feinkornanteil	✓	Ruby et al., 2002 (Nessel et al., 1992 für inhalative RV)
<i>Eingesetzte Probenmenge</i>	Einfaches Extraktionsverfahren (nur Magenstufe)	As, Cd, Cr, Ni und Pb	Nein, kein signifikanter Einfluss (eingesetzte Probenmenge: 0,5 g gegenüber 0,05 g)	✘	Hamel et al., 1998

Aufgrund der Komplexität der z.T. sehr unterschiedlichen Extraktionsverfahren (z.B. Unterschiede im Versuchsdesign oder bei den eingesetzten Extraktionsmitteln) sind die herangezogenen Erkenntnisse aus den Untersuchungen zur Abklärung der Robustheit eigentlich nur bedingt untereinander vergleichbar. Dennoch laufen in sämtlichen Extraktionsverfahren sehr ähnliche bis zu identische Lösungs- und Ausfällungsprozesse (mit Ausnahme der s.g. einfachen Extraktionsverfahren) in Abhängigkeit der chemisch-physikalischen Eigenschaften der ausgewählten Schadstoffe und eingesetzten Böden/Bodenmaterialien ab. Die aussagekräftigen Ringversuche unter Einsatz unterschiedlicher Extraktionsverfahren (Koch et al., 2011; Oomen et al., 2002; van de Wiele et al., 2007; Wragg et al., 2009) zeigten im Verhältnis zu den o.g. Schwierigkeiten insgesamt eine gute Wiederhol- und Vergleichspräzision für die prioritären Metalle As, Cd und Pb.

4.4.2 Bestimmung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit

Aufgrund unzureichender Ergebnisse aus Vergleichsuntersuchungen können keine Aussagen über die Robustheit geeigneter in-vitro-Verfahren zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit getroffen werden. Stattdessen erfolgt eine Plausibilitätsprüfung der wesentlichen ermittelten Ergebnisse. Dazu werden die angenommenen Resorptionsquoten aus den Bewertungsmaßstäben zur Prüfwertableitung herangezogen.

Wie bereits im Kapitel 4.2.1 erläutert, limitieren die Korngrößenfraktionen die inhalative Resorptionsverfügbarkeit entscheidend. Daraus ist zu schlussfolgern, dass insbesondere die Ton- und Feinschlufffraktionen ($< 6,3 \mu\text{m}$) den relevanten alveolengängigen Staubanteil darstellen (vgl. Tabelle 9). In der gültigen Fassung der BBodSchV (1999) wird im Anhang 1, Kapitel 2.1.1 (Wirkungspfad Boden - Mensch) die Herangehensweise zur Beurteilung der Gefahren durch die inhalative Aufnahme von Bodenpartikeln so formuliert, dass die obersten 2 cm des Bodens zu analysieren sind und ggf. der Schadstoffgehalt in der für die Staubbildung relevanten Feinkornfraktion bis $63 \mu\text{m}$ getrennt zu analysieren ist. Der o.g. aktuelle Forschungsstand zur inhalativen Aufnahme partikelgebundener Schadstoffe, der den Kriterien der gültigen BBodSchV z.T. widersprechen, wurde teilweise im Entwurf der novellierten BBodSchV (BMU, 2011) berücksichtigt. Demnach ist es erforderlich, zur Bewertung der inhalativen Wirkung in den obersten 2 cm des Bodens die Feinkornfraktion bis $20 \mu\text{m}$ zu analysieren, was näherungsweise den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.1 entspricht. Damit wird gewährleistet, dass die Abschätzung der Gefahren durch inhalative Aufnahme nicht unterschätzt werden, weil die Gesamtgehalte in der Feinkornfraktion gegenüber der herkömmlichen Fraktion ($< 2 \text{ mm}$) z.B. von As und PCDD/PCDF generell höher sind (vgl. Nessel et al., 1992; Ruby et al., 2002; Smith et al., 2009).

Die ermittelten Ergebnisse mit dem vielsprechenden Extraktionsverfahren nach Wragg & Klinck (2007) zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit unter Einsatz synthetischer Lungenflüssigkeit steht im Fokus der Plausibilitätsprüfung, weil sich aus der Literaturrecherche neben diesem bisher kein weiteres Verfahren hervorhob, das als geeignet angesehen wird. Die durch die Autoren ermittelte maximale inhalative Resorptionsverfügbarkeit von Pb (41 %) in kontaminierten Böden ist nahezu identisch mit der für die Prüfverbleitung angenommenen inhalativen Resorptionsquote von 40 % (UBA, 1999). Somit liefert das Extraktionsverfahren für Pb vergleichbare Ergebnisse. Die mittleren resorptionsverfügbaren Anteile von $\text{Cr}_{\text{Gesamt}}$ (Broadway et al., 2010) und Ni (Drysdale, 2008) liegen hingegen deutlich unter den angenommenen Resorptionsquoten (vgl. Tabelle 10). Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass sich einerseits die angenommene Resorptionsquote von 50 % auf Cr(VI) anstatt auf $\text{Cr}_{\text{Gesamt}}$ bezieht und andererseits die Resorptionsquote von Ni ein schlecht abgesicherter

Wert darstellt. Zur sicheren Plausibilitätsprüfung sind Vergleichsuntersuchungen mit zusätzlichen Schadstoffen durchzuführen.

In sämtlichen Untersuchungen mit diesem Verfahren wurde ausschließlich die einatembare Fraktion < 10 µm berücksichtigt (Broadway et al., 2010; Drysdale, 2008; Wragg & Klinck, 2007). Dies entspricht gegenüber dem Entwurf der novellierten BBodSchV (BMU, 2011) vielmehr den Ergebnissen aus Tabelle 9, in der erst die Fraktionen mit einem aerodynamischen Durchmesser von < 10 µm einen alveolengängigen Anteil von > 1 % aufweisen.

4.4.3 Bestimmung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit

Aufgrund der unzureichenden Ergebnisse aus Vergleichsuntersuchungen sind bisher keine Aussagen über die Robustheit geeigneter in-vitro-Verfahren zur Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit möglich. Stattdessen erfolgt, wie im vorherigen Kapitel, eine Plausibilitätsprüfung der ermittelten Ergebnisse im Verhältnis zu den angenommenen Resorptionsquoten aus den Bewertungsmaßstäben zur Prüfwertableitung.

Obwohl das entwickelte in-vitro-Verfahren durch Ertl (2006) zur Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit (Penetrationsverfügbarkeit - Freisetzung auf der Haut) an Hausstaubproben angewandt wurde, sind die Vergleichsuntersuchungen hier berechtigt, weil der Autor die Ergebnisse mit den Bioverfügbarkeiten jener relevanten Literatur vergleicht, die ebenso in Kapitel 4.3 betrachtet wurde und von bodengebundenen Schadstoffen ermittelt wurde. Der qualitative Vergleich der in-vitro ermittelten dermalen Resorptionsverfügbarkeiten mit den angenommenen Resorptionen in der Tabelle 12 zeigt, dass das in-vitro-Verfahren nach Wester et al. (1990) die Annahmen z.T. deutlich unterschätzt. Hingegen stimmen die Annahmen und die Ergebnisse mit der Methode nach Ertl (2006) teilweise gut miteinander überein.

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

5.1 Schlussfolgerungen zur Resorptionsverfügbarkeit

Die Schlussfolgerungen werden wie zuvor nach den entsprechenden Aufnahmepfaden zunächst in die orale und abschließend in die inhalative und dermale Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe unterteilt. Mit der Literaturrecherche und der statistischen Analyse zur Resorptionsverfügbarkeit nach oraler Aufnahme hat sich verhältnismäßig viel Wissen angesammelt, von dem es eine Synthese zu erstellen gilt. Hieraus werden Vorschläge für die notwendigen Vergleichsuntersuchungen zur Robustheit und Einsatzbreite des DIN-Verfahrens unterbreitet.

orale Resorptionsverfügbarkeit

Eine der wichtigsten Fragen zum Versuchsdesign ist, ob sich nur physiologenahe Extraktionsverfahren, wie es das DIN-Verfahren ist, anhand der hier ermittelten Erkenntnisse als geeignet erweisen, die Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe abzuschätzen. Hierfür ist zu definieren, unter welchen Bedingungen ein Extraktionsverfahren annähernd der menschlichen Physiologie entspricht. Die wesentliche Bedingung hierfür ist, dass das Verfahren mindestens die beiden Verdauungsstufen Magen- und Darmphase simuliert (die Mundphase mit synthetischem Speichel kann hierbei vernachlässigt werden). Diese Bedingung muss tatsächlich erfüllt werden, um vor allem stoffspezifische Mobilisierungs- und Demobilisierungseffekte im pH-neutralen Bereich der simulierten Darmphase zu berücksichtigen. Einige Autoren argumentieren zusätzlich, dass bei Abweichung bzw. einer Reduzierung der Extraktionsdauer für die Darmphase (< 6 h), nicht mehr von einem physiologienahen Verfahren gesprochen werden kann. Dieser Standpunkt wird hier nicht vertreten, weil die realen Verdauungszeiten im menschlichen Verdauungstrakt in Abhängigkeit der Physiologie (z.B. Kinder gegenüber Erwachsenen) unterschiedlich stark variieren. Durch die Verkürzung der Extraktionszeiten kann die Praxistauglichkeit des DIN-Verfahrens wesentlich erhöht werden. Für eine mögliche Evaluation einer optimierten Extraktionsdauer (im Sinne einer optimierten Praxistauglichkeit für Routineuntersuchungen in Laboratorien), ist in weiterführenden Ring- bzw. Vergleichsuntersuchungen die Gleichgewichtseinstellung der Stoffkonzentrationen in

der Testlösung zu untersuchen. Dabei ist so vorzugehen, dass nach der Startphase in kurzen Abständen von 15 oder 30 min Proben der Testlösung zu entnehmen und darin die jeweilige Stoffkonzentrationen analytisch zu bestimmen sind, um die Gleichgewichtseinstellung zwischen der in Lösungs- und Festphase befindlichen Schadstoffanteile in Abhängigkeit der Extraktionszeit zu ermitteln. Anhand der stoffspezifischen Konzentrationen können im Rahmen einer Vergleichsuntersuchung je nach Schadstoff und Probeneigenschaften verschiedene Systematiken abgeleitet werden. Demnach ist im Falle einer Gleichgewichtseinstellung der Stoffkonzentration nach bspw. 4 h die Reduzierung der Extraktionsdauer für die Darmphase nach DIN 19738:2004-07 je nach getestetem Stoff als begründet durchführbar.

Zusammenfassend können Extraktionsverfahren, die nicht den physiologischen Bedingungen des menschlichen Verdauungstraktes entsprechen und mit einfachen Extraktionsmitteln ausschließlich die Magenphase simulieren (z.B. DIN EN 71-3:2002-11), anhand der hier ermittelten Ergebnisse nicht empfohlen werden, da mögliche Fällungsreaktionen und somit die potenzielle Demobilisierung der Substanzen beim Übergang von der Magen- zur Darmstufe unberücksichtigt bleiben.

Eine weitere Kernfrage zielt auf die Extraktionsart ab, also mit welcher Methodik die Extraktion durchgeführt wird. Dem Anwender der DIN 19738 liegen hierzu zwei Möglichkeiten zur Verfügung, einerseits die Schüttel- und andererseits die Rührverfahrensweise. Für die abschließende Bewertung zum Einfluss beider Verfahrensweisen bezüglich der DIN 19738:2004-07 liegen bislang keine Vergleichsuntersuchungen vor. Darüber hinaus stellt sich die Frage, inwieweit ein Rührstäbchen den Magen- und Darmtrakt von Menschen simulieren kann. Die Vermutung liegt nahe, dass das Rührstäbchen durch die regelmäßige Stoßwirkung auf die Festsubstanz weitaus stärker als der Magendarmtrakt auf die Bodenmatrix und ihr Gefüge einwirkt. Jedoch sind die realen physiologischen Kräfte, die vorrangig im Darmtrakt vorherrschen, nicht zu unterschätzen. In welchem Maß die möglichen Unterschiede die ermittelte Resorptionsverfügbarkeit beeinflussen, kann an dieser Stelle nicht erläutert werden. Zusammenfassend besteht hinsichtlich der Unterschiede zwischen beiden Mischverfahren hinreichend Forschungsbedarf. Zum Vergleich wird die aktuelle Diskussion auf dem „Anwendertreffen zu Elutionsverfahren im Boden- und Abfallbereich“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im November 2010 in Berlin herangezogen. An dieser Stelle wurden Ergebnisse zur Elution von Feststoffen im Schüttelverfahren präsentiert, die allerdings nicht unmittelbar mit

der Fragestellung zur Extraktion von Stoffen in Verdauungssäften entsprechen, jedoch vergleichbare Adsorptions- und Desorptionsmechanismen und teils identische Auswirkungen durch die Bodenmatrix auf die Extrahierbarkeit bodengebundener Stoffe beinhalten. Die jeweils relevanten Versuchsdesigns der Schüttelverfahren sind die DIN 19529:2009-01 für anorganische Stoffe und die damalige E DIN 19527:2010-05 (aktuell DIN 19527:2012-08) für organische Stoffe. Zum Stand der Validierung der E DIN 19527 geben Berger et al. (2010; unveröffentlicht) für die organischen Stoffe PAK und MKW die folgenden relevanten Schlussfolgerungen: einerseits führen höhere Zentrifugationsgeschwindigkeiten zu niedrigen PAK-Konzentrationen und andererseits beeinflussen die Bodenmatrix sowie MKW-Verteilungsmuster offensichtlich die MKW-Elution. Detaillierte Ausführungen sind Kördel et al. (2011) zu entnehmen. Dies bedeutet, dass die jeweiligen Trennverfahren (Zentrifugation mit ggf. anschließender Filtration) einen erheblichen Einfluss auf die Wiederfindung der mobilisierten Schadstoffanteile in der wässrigen Testlösung haben. Wie erste Vergleichsuntersuchungen gezeigt haben, spielt das gewählte Trennverfahren und die angesetzte Intensität und Dauer der Zentrifugation, insbesondere für organische Schadstoffe, eine entscheidende Rolle. Es konnten Hinweise ausgemacht werden, die darauf hindeuten, dass für organische Kontaminanten die nach DIN 19738 vorgeschriebene Zentrifugationsdauer und -intensität zu hoch ist und deshalb herab zu setzen. Vergleichende Untersuchungen zum DIN-Verfahren stehen jedoch aus, woraus weiterer Forschungsbedarf abgeleitet wird.

Die Effekte der pH-Werteinstellung der Verdauungssäfte 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 können für das DIN-Verfahren anhand der hier ermittelten Forschungsergebnisse nicht abschließend bewertet werden.

Die im DIN-Verfahren angesetzten W/F-Verhältnisse, die sich aus der eingesetzten Menge an Probenmaterial, Magen- und Darmsaftmenge, zusätzlichen Verdauungsenzymen und von Nahrungsmittelsurrogat (optionale Zugabe) ergeben, sind anhand der Vergleichsuntersuchungen zu hinterfragen. Im Vergleich hierzu lieferten die RIVM- und UBM-Methode in Ringversuchen reproduzierbare und valide Ergebnisse, die beide eine Optimierung der DIN-Methode darstellen. Die W/F-Verhältnisse der drei

Methoden sind nahezu identisch (vgl. Tabelle 2), jedoch werden bei der RIVM- und UBM-Methode deutlich geringere Mengen an Probenmaterial und Verdauungssäften eingesetzt. Inwieweit eine Herabsetzung der eingesetzten Menge an Verdauungssäften und an Probenmaterial die gemessene Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 beeinflusst, ist nicht abschließend zu erörtern. Erste Vergleichsuntersuchungen deuten auf ein vernachlässigbaren Effekt hin (Hamel et al., 1998), wobei die Ergebnisse jedoch nicht mit einem DIN-ähnlichen Extraktionsverfahren erzielt wurden. Mögliche Effekte könnten im Rahmen weiterführender Robustheitstests eruiert werden.

Die ermittelten Forschungsergebnisse zeigen nur unzureichend den Einfluss der unterschiedlichen Zusammensetzung der synthetischen Verdauungssäfte auf die gemessene Resorptionsverfügbarkeit. Während der Entwicklung des DIN-Verfahrens wurden aber bereits verschiedene Rezepturen auf ihre Eignung überprüft und die für am besten eingeschätzte Rezeptur für das DIN-Verfahren vorgeschlagen und in der Norm festgeschrieben (Untersuchungen durch die AG Rotard sowie AG Hack). Aktuelle Untersuchungen zur Zusammensetzung unterschiedlicher Verdauungssäfte und weiteren synthetisch produziertem körperähnlichen Flüssigkeiten (z.B. Schweiß) zeigen Marques et al. (2011). Aufgrund der sehr komplexen Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Verdauungssäften und der gemessenen Resorptionsverfügbarkeit sowie unzureichender Vergleichsuntersuchungen, konnten die Einflüsse der Verdauungssäfte im Rahmen der Dissertation nicht hinreichend untersucht werden. Aus den vorhandenen Ergebnissen wird geschlussfolgert, dass die bereits bewährten Komponenten und Rezepturen keiner grundsätzlichen Änderung bedürfen, lediglich die Vertreter benötigter Komponenten sind zu aktualisieren (vgl. Kapitel 5.2)

Bezüglich einer Berücksichtigung von Nahrungsmittelkomponenten im Verdauungstrakt liegen Hinweise vor, dass trotz Zusatzes von Vollmilchpulver, der überwiegend mit einem Anstieg der Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen einhergeht, die in Tierversuchen gemessene Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen unterschätzt wird. Hieraus ist zu schlussfolgern, dass zur Beurteilung der Resorptionsverfügbarkeit organischer Schadstoffe weiterführende Vergleichsuntersuchungen für eine abschließende Bewertung benötigt werden. Zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit anorganischer Stoffe wird der Zusatz von Vollmilchpulver empfohlen, aufgrund der Tatsache, somit die tatsächliche Bioverfügbarkeit nicht zu unterschätzen.

Aus der täglichen Praxis von Laboratorien ist bekannt, dass der Einsatz von Vollmilchpulver nicht sonderlich geeignet ist. Nach der Versuchsdurchführung besteht die Möglichkeit, dass Bestandteile des Pulvers wieder ausfallen können und diese Pulverbestandteile zu großen Schwierigkeiten bei der chemischen Analytik führen (z.B. Verstopfung der Düsen bei ICP-Geräten). Dies ist jedoch ein allgemeines Problem der chemischen Analytik bei dieser Art von Extraktionsgemischen (hier bestehend aus Bodenmaterialien, Extraktionsmittel und Verdauungssäften). In den Versuchen von Grøn (2005) mit der RIVM-Methode wird Babynahrung anstatt Vollmilchpulver als Nahrungsmittelsurrogat eingesetzt. Die in diesem „Brei-Gemisch“ gelösten (resorptionsverfügbaren) Schadstoffanteile chemisch-analytisch zu bestimmen, wird für Routineüberprüfungen in Laboratorien als ungeeignet angesehen und führt gegenüber dem Vollmilchpulver zu größeren Schwierigkeiten mit den Analysegeräten (Claus Bornemann, Eurofins Umwelt West GmbH; Gespräch vom 24. Oktober 2012). Aktuell wird im Arbeitskreis 1 „Bioverfügbarkeit“ des DIN als Alternative zu Vollmilchpulver eine milch- oder kaffesahneähnliche Lösung diskutiert. Die Anforderungen an ein äquivalentes Nahrungsmittelsurrogat ist die deutschlandweite Verfügbarkeit bei (relativ) gleichbleibender Qualität. Als Beispiel wurde die Kondensmilch der Marke Bärenmarke aufgeführt.

Neben den Stoffeigenschaften sehen die meisten Autoren den ausschlaggebenden Einflussfaktor auf die orale Resorptionsverfügbarkeit von Metallen und organischen Schadstoffen in den unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften der Probenmaterialien.

Die Hypothese, dass die Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe nach dem DIN-Verfahren maßgeblich durch die unterschiedlichen chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften (insbesondere der Boden-pH-Wert, die Bodenart bzw. Korngrößenverteilung sowie der Anteil organischen Kohlenstoffs) beeinflusst wird, konnte anhand der statistischen Auswertung stoffspezifisch bestätigt und teilweise entkräftet werden. Dabei hat die Bodenart nachweislich einen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 von As, Pb und Cd. Für den Boden-pH-Wert konnte ein Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit von As und Pb nachgewiesen werden. Im Fall vom TOC-Anteil wurde für die ausgewählten Schadstoffe kein signifikanter Einfluss auf die gemessene Resorptionsverfügbarkeit festgestellt. Aufgrund der Vergleichsuntersuchungen wird vorgeschlagen, insbesondere für organische

Schadstoffe, den Einfluss der gelösten organischen Kohlenstoffkonzentration (DOC bzw. DOM) anstatt des gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC, C_{org}, OC oder OM) zu analysieren. Es wird vermutet, dass die DOC speziell für Organika einen stärkeren Effekt auf die Resorptionsverfügbarkeit ausübt als der TOC.

Zur Frage der Bindungsform sind nicht die jeweiligen Bindungsformen der Metalle aus Sicht des Versuchsdesigns interessant, sondern vielmehr ob und wie genau die aus der Bindungsformen resultierenden Unterschiede in der Resorptionsverfügbarkeit durch das Extraktionsverfahren wiedergegeben werden. Für eine abschließende Bewertung stehen notwendige Vergleichsuntersuchungen mit dem DIN-Verfahren aus. Untersuchungsergebnisse mit vergleichbaren Extraktionsverfahren deuten jedoch darauf hin, dass der Einfluss der unterschiedlichen chemischen Bindungsformen der Metalle auf die Resorptionsverfügbarkeit durch die Extraktionsverfahren berücksichtigt werden.

Die z.T. großen Spannweiten in den in-vitro wie auch in-vivo ermittelten Daten sind Ausdruck der komplexen Mobilisierungs- und Demobilisierungsvorgänge, die durch die unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften der Bodenmatrix und die chemischen Reaktionen im Verdauungstrakt beeinflusst und ggf. gesteuert werden. Durch verschiedene Forschungsgruppen konnten die verschiedenen Schwierigkeiten mit Modellberechnungen zur Resorptionsverfügbarkeit bestätigt werden (van de Wiele et al., 2004; Cave et al., 2011; Sips et al., 2001; Reifenrath et al., 2002). Die Modellierung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen bzw. Schadstoffgruppen in Böden ist deshalb mit bisherigem Kenntnisstand nicht zu empfehlen.

Der Ausschluss der ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten > 100 % (Extremwerte) in der statistischen Analyse, der mit DIN 19738 ermittelten Daten, ist als ein kritisches Vorgehen zu bewerten. Denn insbesondere solche Extremwerte sind für die Interpretation der Ausreißerwerte wichtig und können ganz einfach richtig sein. Das Vorgehen wird jedoch darauf begründet, dass nach DIN 19738:2004-07 zur Prüfung der resorptionsverfügbaren Konzentration eine Doppel- bis Mehrfachbestimmung durchzuführen ist. Anhand der Mehrfachbestimmung können diese Extremwerte detailliert bewertet werden, was aber im Rahmen der statistischen Analyse nicht möglich war. In Ringversuchen können unter identischen Extraktionsbedingungen geeigneter Probenmaterialien mit hohen zu erwartenden Resorptionsverfügbarkeiten solche Effekte näher untersucht werden. Zur Qualitätssicherung in der chemischen Analytik folgen in Kapitel 5.2 weitere Einschätzungen.

Zusammenfassend konnte die Validität der Methode DIN 19738 im Vergleich mit der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe in Tierversuchen für keine organischen Schadstoffe nachgewiesen werden. Hingegen ist das Verfahren nach DIN 19738 zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit der prioritären Metalle As, Cd und Pb als valide und robust zu bewerten.

Der Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 ist ein praxistaugliches und im Verhältnis zu Tierversuchen kostengünstiges und leicht reproduzierbares in-vitro-Verfahren. Inwieweit geeignete und validierte in-vitro-Verfahren Tierversuche reduzieren können, ist mit den ermittelten Ergebnissen eindrucksvoll nachgewiesen worden.

In fast sämtlichen Untersuchungsergebnissen (nur sehr wenige Ausreißer im Verhältnis zu analysierten Datenmenge) wurden resorptionsverfügbare Anteile anorganischer und organischer Schadstoffe bestimmt, die z.T. deutlich die entsprechenden Gesamtgehalte unterschreiten. Mit dem Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 lassen sich somit präzise Hinweise für die tatsächliche Resorption ableiten, wonach die Gesamtgehalte, die für die Risikoabschätzung bewertungsrelevanten bioverfügbaren Anteile, z.T. erheblich überbewerten und damit das von einer Altlastenfläche oder altlastverdächtigen Fläche ausgehende Risiko nicht realitätsnah bewerten. Denn nur der resorptionsverfügbare Gehalt gibt zufällige Anhaltspunkte zur Bioverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe, weil der resorptionsverfügbare Gehalt 100 % der potenziellen Menge entspricht, die zur Resorption im Verdauungstrakt freigesetzt wird (im Gegensatz zu 100 % des Gesamtgehaltes, vgl. Abbildung 1).

inhalative Resorptionsverfügbarkeit

Das Extraktionsverfahren zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit nach Wragg & Klinck (2007) liefert teilweise plausible Ergebnisse und scheint vor dem Hintergrund der komplexen Vorgänge im menschlichen Respirationstraktes als in-vitro-Verfahren geeignet zu sein. Es ist jedoch mit einer Extraktionsdauer von 630 h nicht unmittelbar als praxistauglich einzustufen. Jedoch gehen die hohen Extraktionszeiten des Verfahrens mit den realen Vorgängen (physiologienah) im menschlichen Respirationstrakt einher (Deposition, Retention und Clearancemechanismen, vgl. Kapitel 2.3) und muss bei Anspruch auf ein physiologienahes Versuchsdesign eine so lange Dauer simulieren. Für verlässlichere Aussagen sind weitere Untersuchungen mit

bodengebundenen anorganischen und organischen Schadstoffen zu veranlassen und mit bereits vorhandenen Ergebnissen aus Tierversuchen gezielt zu vergleichen.

dermale Resorptionsverfügbarkeit

Aus den Forschungsergebnissen zur dermalen Resorptionsverfügbarkeit boden- bzw. partikelgebundener Schadstoffe lässt sich die wesentliche Erkenntnis ableiten, dass die Freisetzung der Schadstoffe auf der Haut der limitierende Faktor der dermalen Resorption darstellt und nicht die Permeation durch die Haut (insbesondere mit Blick auf die Freisetzung von der Bodenmatrix). Deshalb werden Extraktionsverfahren, die die Freisetzung auf der Haut unter physiologienahen Bedingungen simulieren und abschätzen, als geeignet angesehen.

Das Versuchsdesign zur Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit nach Ertl (2006) wird als geeignetes in-vitro-Verfahren angesehen und scheint für Bodenproben geeignet zu sein. Es stehen jedoch nicht genügend Untersuchungsergebnisse zur Verfügung, um eine Bewertung über die Robustheit oder Validität des Verfahrens zu vollziehen. Erste Vergleichsuntersuchungen mit organischen Schadstoffen lassen jedoch vermuten, dass die Ergebnisse für bodengebundene Stoffe gegenüber in-vivo ermittelte Daten plausibel sind.

Zusammenfassung

Abschließend fasst die Tabelle 21 die relevanten Verfahren zusammen, die aufgrund der Forschungsergebnisse zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit im Wirkungspfad Boden - Mensch als geeignet bewertet wurden. Die Tabelle 21 ist in vorherigen Veröffentlichungen wiederzufinden (Macholz et al., 2011; Kaiser, 2012) und ist nun abschließend erweitert und verändert worden. Für die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit nach oraler Aufnahme hat sich eine Vielzahl von Verfahren, die bereits auf internationaler Ebene angewandt wurden, als geeignet erwiesen. Für Untersuchungen in der Bundesrepublik Deutschland wird lediglich das DIN-Verfahren, das bereits mehrfach in der Praxis angewandt wurde, vorgeschlagen. Das Verfahren nach DIN 19738:2004-07 wird anhand der ermittelten Forschungsergebnisse zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit der prioritären Schadstoffe As, Cd und Pb als valide angesehen.

Tabelle 21: Geeignete in-vitro-Verfahren zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit

Wirkungspfad Boden - Mensch	Methode	Standardisierung	Stoffspezifische Validierung
Orale Aufnahme	Extraktionsverfahren	DIN 19738:2004-07	As, Cd, Pb
Inhalation - partikelgebunden	Extraktionsverfahren nach Wragg & Klinck (2007)	<i>bisher nicht bearbeitet</i>	
	Partikelmessung durch Laserlichtbeugung	ISO 13320:2009-10	<i>bisher nicht bearbeitet</i>
Inhalation - Bodenluft	Ermittlung inhalierbarer Schadstoffanteile	Orientierende Hinweise für flüchtige Stoffe nach LABO (2008)	flüchtige Stoffe in der Bodenluft
Dermale Aufnahme	Elutionsverfahren nach Ertl (2006)	<i>bisher nicht bearbeitet</i>	

5.2 Verbesserungsvorschläge für das Versuchsdesign der DIN 19738:2004-07

Nachfolgend werden Verbesserungsvorschläge für das Versuchsdesign nach DIN 19738:2004-07 kapitelweise formuliert. Die Grundlage dafür bilden einerseits die eigenen Forschungsergebnisse und andererseits ein aktueller Bericht, der die wesentlichen Ergebnisse eines vom UBA geförderten Forschungsvorhabens durch die IFUA-Projekt-GmbH beinhaltet (Günther et al., 2012) und der im Arbeitskreis 1 „Bioverfügbarkeit“ des Deutschen Instituts für Normung (DIN) präsentiert wurden (Machtolf, 2012; unveröffentlicht).

Die Auswertung orientiert sich nach den vorhandenen Kapiteln der DIN 19738:2004-07, wobei einige Kapitel wegen geringer Relevanz in Bezug zu den Forschungsergebnissen ausbleiben.

Kapitel 2 - Normative Verweisungen

Die zitierten Normen sind nach Günther et al. (2012) zu überarbeiten und zu aktualisieren.

Kapitel 3 - Begriffe

Der Begriff "wässrige Phase" im Abs. 2 wird von Claus Bornemann (Eurofins Umwelt West GmbH) kritisiert. Der Begriff weist darauf hin, dass eine wässrige Phase auch im Sediment verbleibt. Der Begriff sollte daher durch "Mobilisat" ersetzt werden (Günther et al., 2012).

Kapitel 4 - Prüfmaterialeien

Die Mobilisierbarkeit wurde bereits für eine Vielzahl von Schadstoffen untersucht, ist aber gegenüber den organischen Schadstoffen bisher als nicht valide einzustufen. Notwendige Vergleichsuntersuchungen stehen noch aus. Die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit der Metalle As, Cd und Pb gilt unter Zusatz mit Vollmilchpulver als valide.

Im Gegensatz zu den Bodenmaterialien sind für andere Materialien ggf. Modifizierungen im Versuchsdesign notwendig.

Kapitel 5 - Probenahme

Die im Abs. 1 vorgeschriebene Richtlinie DIN 4021:1990-10 ist bereits zurückgezogen. Es wird der Ersatz durch DIN EN ISO 22475-1:2007-01 und DIN EN ISO 14688-1:2011-06 vorgeschlagen.

Zu Kapitel 6 - Reagenzien und Prüfeinrichtungen

Hierzu präsentierte Machtolf (2012) die Ergebnisse aus einer Befragung praktizierender Labore des DIN-Verfahrens. Die Fraunhofer IME weist auf veraltete Angaben im Anhang A hin, wobei vorrangig die Liste der Enzyme aktualisiert werden muss. Claus Bornemann verweist darauf, dass lyophilisierte Enzyme nur langsam rekonstituiert (verflüssigt) werden sollten und zwar in ihrer jeweiligen anorganischen Gebrauchslösung unter Beachtung weiterer Vorgaben (Temperatur, Schüttler). Deshalb werden von Eurofins Umwelt West GmbH und Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH & Co. KG gefordert, dass die Enzymaktivität als Grundlage der Reproduzierbarkeit der Messwerte entspricht und nicht die Einwaage der entsprechenden Chemikalie. Aus der Befragung geht zudem hervor, dass die Mehrzahl der Labore das Rührverfahren anwendet im Gegensatz zum Schüttelverfahren (Machtolf, 2012).

Zu Kapitel 7 - Prüfsystem

Das Extraktionsprinzip (Rühr- oder Schüttelverfahren) steht den Anwendern zur Wahl. Es wird empfohlen, das angewandte Verfahren im Prüfbericht (vgl. Kapitel 11 der DIN 19738:2004-07) zu vermerken. Machtolf (2012) verweist auf die Diskrepanz des vorgegebenen pH-Wertes der Magenstufe im Versuchsverlauf gegenüber der Einleitung des Textes. Aus Sicht von Claus Bornemann ist der pH-Wert von 2 in der Magenstufe bezüglich der Physiologie nicht richtig.

Die Erfahrungen haben gezeigt, dass ausschließlich frische Reagenzien (insbesondere beim Vollmilchpulver) zum Einsatz kommen müssen.

Machtolf (2012) weist an dieser Stelle auf die Probleme der ordentlichen Rekonstitution der Enzyme oder auch des verwendeten Milchpulvers hin. Daraus geht der Vorschlag hervor, bereits flüssig konstituierte Ersatzstoffe (H-Sahne, evtl. Kondensmilch) zu verwenden. Für Enzyme könnten ggf. Ammoniumsulfatsuspensionen auf dem Markt erhältlich sein, wodurch sich die Probleme der korrekten Rekonstitution vermeiden lassen.

Kapitel 8 - Vorbereitung und Analyse der Probe

Die angegebene Fraktion für die chemische Analyse mit ≤ 2 mm ist mit der Fraktion für die Analyse der Resorptionsverfügbarkeit (< 1 mm) zu harmonisieren. Günther et al. (2012) schlagen vor, beide Vorgaben zu vereinheitlichen.

Anhand der hier ermittelten Forschungsergebnisse ist auch diese Fraktion (< 1 mm) unsachgemäß, weil besonders die Fraktion $< 250 \mu\text{m}$ ($< 0,25$ mm) von Interesse ist, denn nur diese Feinfraktion bleibt vorrangig an den Händen (insbesondere bei Kindern) haften und ist für orale Aufnahme von Interesse. Des Weiteren adsorbieren an der Feinfraktion verhältnismäßig mehr organische und anorganische Substanzen. Eine Vereinheitlichung wird jedoch nicht empfohlen, weil erst typische Bodenuntersuchung mit ≤ 2 mm in der orientierenden Untersuchung nach BBodSchV (1999) erfolgen, um für eine mögliche Detailuntersuchung zu entscheiden, ob die Resorptionsverfügbarkeit untersucht wird oder nicht. Erst dann erfolgt die Betrachtung der Korngrößenfraktion < 1 mm oder besser $< 0,25$ mm. Somit ist man auf der „sicheren Seite“, denn gerade am Feinkornanteil haften verhältnismäßig höhere Gesamtgehalte als an der < 2 -mm-Fraktion. Hieraus ergibt sich für die Berechnung der Resorptionsverfügbarkeit (vgl. Formel (2)) die Schlussfolgerung, dass der Gesamtgehalt der festen Probe in der

Fraktion zu bestimmen ist, mit der auch die Extraktion erfolgt (in Bezug zu Kapitel 9 der DIN 19738:2004-07).

Die eingesetzte Probenmenge beträgt 2 g. Die DIN 19738 lässt aber auch Abweichungen zu, wonach mehr oder weniger als 2 g eingesetzt werden können. Auch eine Probenmenge < 2 g scheint gerechtfertigt, was mit den Maßstäben zur Prüfwertableitung nach BBodSchV begründet wird, weil darin eine tägliche orale Bodenaufnahmemenge von 0,5 g pro Tag angesetzt wird.

Die angesetzte Extraktionsdauer für die Magenphase (2 h) und die Darmphase (6 h) sind im Sinne einer praxistauglicheren Versuchsdurchführung ggf. zu optimieren. Es wird der Vorschlag unterbreitet, die Extraktionsdauer an die UBM-Methode (1 h + 4 h) anzugleichen und in Ringversuchen auf ihre Validität zu überprüfen.

Zu Kapitel 10 - Qualitätssicherung

Zur Qualitätssicherung schlägt Günther et al. (2012) vor, dass zu jeder beauftragten Resorptionsverfügbarkeitsmessung (in Doppelbestimmung) die Ermittlung des entsprechenden Gesamtgehaltes gehört. Dieses sollte ggf. als Doppelbestimmung vom gleichen Labor vorliegen. Dies könnte dazu führen, dass möglicherweise Untersuchungen der Resorptionsverfügbarkeiten als Mehrfachbestimmung vermieden werden können.

5.3 Die Resorptionsverfügbarkeit im Vollzug der BBodSchV

Der Ansatz der Verfügbarkeit und Bioverfügbarkeit von Schadstoffen wird bereits teilweise im gültigen Bodenschutzrecht berücksichtigt. Dabei ist für den Wirkungspfad Boden - Nutzpflanze der Ammoniumnitratenaufschluss zu nennen, der ausschließlich die im Boden aktuell pflanzenverfügbaren Schadstoffgehalte erfasst.

Wie bereits in Kapitel 3.6 erläutert, wird die Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe in den Maßstäben zur Ableitung der Prüfwerte der BBodSchV bisher noch nicht berücksichtigt im Gegensatz zur Resorption bzw. zu Resorptionsquoten. Anders verhält es sich mit den Maßstäben zur Ableitung der Maßnahmenwerte der BBodSchV (1999). Für die Maßnahmenwerte wird im Bundesanzeiger 161a (BMU, 1999) formuliert, dass mit Ausnahme der Dioxine keine Maßnahmenwerte angegeben werden, weil „die fachlichen Grundlagen und Methoden

noch ausstehen, um den Maßnahmenwert als den für den Menschen resorptionsverfügbaren Gehalt eines Schadstoffes im Boden anzugeben“ (BMU, 1999: 8; Frauenstein, 2010: 5). Die Ausnahme bilden die Dioxine, weil hierzu Untersuchungen zu PCDD/PCDF in Kieselrot durch die AG Rotard vorlagen, in denen eine geringe Resorptionsverfügbarkeit nachgewiesen wurde (vgl. Kapitel 4.1.2). Des Weiteren wird beschrieben, dass die Messung des resorptionsverfügbaren Anteils am Gesamtgehalt eines bodengebundenen Schadstoffes als wesentliche methodische Voraussetzung für die Einführung von Maßnahmenwerten gesehen wird (BMU, 1999: 8). Diese Einschätzung wird jedoch nicht vertreten, mit der Begründung den alltäglichen Umgang mit der BBodSchV für Gutachter und Behörden nicht noch weiter zu erschweren.

Obwohl mittlerweile die fachlichen Grundlagen und ein geeignetes sowie für einige Stoffe valides Verfahren zur Abschätzung der resorptionsverfügbaren Gehalte vorhanden sind, wird der Fortbestand von Prüfwerten für den Wirkungspfad Boden - Mensch empfohlen, weil der Charakter der sequentiellen Vorgehensweise, zuerst zu prüfen um anschließend ggf. notwendige Maßnahmen zu veranlassen, weiterhin konsequent zu verfolgen ist.

Dennoch können aus den Forschungsergebnissen interessante Rückschlüsse auf den Maßnahmenwert für PCDD/PCDF gezogen werden, wonach die Ableitungsmaßstäbe für den Maßnahmenwert (vgl. Kapitel 3.6) mit den Erkenntnissen durch Wittsiepe et al. (2007) nicht übereinstimmen. Deshalb besteht insbesondere mit Blick auf die PCDD/PCDF hinreichend Forschungsbedarf zur Validität der DIN-Methode gegenüber bodengebundenen organischen Schadstoffen.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse kann der Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit im nachsorgenden Bodenschutz wie folgt angewandt werden:

Für den Wirkungspfad Boden - Mensch wird im Rahmen einer Detailuntersuchung nach BBodSchV (1999) mit Hilfe der hier entwickelten Regressionsmodelle (vgl. Tabelle 15) eine rechnerische Erstabschätzung durchgeführt, ob die Veranlassung zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 für die Einzelfallbeurteilung sinnvoll erscheint. Dabei ist abzuschätzen, ob sich mit dem Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit eine neue Bewertungsgrundlage in Abhängigkeit der von der Nutzung zu betrachtenden Expositionsfade (vgl. Tabelle 3) ergibt. Mit den gemessenen resorptionsverfügbaren Gehalten erfolgt die Abschätzung gemäß den Prüfwerten der BBodSchV (1999) in der Detailuntersuchung erneut. Somit können Folgenutzungen bspw. für Industrie- und

Gewerbeflächen ermöglicht werden, für die bisher auf Grundlage der Gesamtgehalte eine Nutzung ausgeschlossen wurde, was wiederum zur Reduzierung der Flächeninanspruchnahme führt (vgl. Terytze et al., 2011). Denn nur der resorptionsverfügbare Gehalt lässt eine verlässliche Vorhersage für den potenziell bioverfügbaren Anteil im Wirkungspfad Boden - Mensch zu im Gegensatz zum Ansatz der Gesamtgehalte.

Ein besonderes Augenmerk für die Anwendung des Ansatzes der Resorptionsverfügbarkeit im nachsorgenden Bodenschutz gilt dem unterschiedlich ausgeprägten Akzeptanzverhalten gegenüber dem Verfahren. Für die Akzeptanz müssen z.T. Gutachter, Behördenvertreter und Betroffene gegenüber den aktuellen Forschungsergebnissen sensibilisiert werden. In erster Linie bedarf es jedoch der Implementierung des Ansatzes der Resorptionsverfügbarkeit und Bioverfügbarkeit in rechtliche Regelungen für den erfolgreichen Einsatz jeweiliger Untersuchungsverfahren. Auf internationaler Ebene wird dies ebenfalls durch verschiedene Experten gefordert (z.B. Brand et al., 2009; Cave et al., 2011; Grøn & Andersen, 2003). Die Dänische EPA bspw. möchte der internationalen Entwicklung auf diesem Gebiet folgen, doch die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit nur in Einzelfällen durchführen, also weiterführende Untersuchungen veranlassen, wenn z.B. die Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden nahe dem Grenzwert sind (Carlson (Hrsg.), 2007: 155).

5.4 Ausblick

Zur Anwendung der ermittelten Forschungsergebnisse müssen diese durch geeignete Maßnahmen in die Praxis übertragen werden. Für einen erfolgreichen Transfer von Forschungsergebnissen bedarf es jedoch eines integrierten Informations- und Wissensmanagements (vgl. Kaiser et al., 2012). Ein wesentlicher Schritt hierzu ist die Veröffentlichung der Dissertation auf der Internetplattform der Freien Universität Berlin für Dissertationen und Habilitationsschriften (<http://www.diss.fu-berlin.de>) als zum Download frei verfügbares Dokument.

Der nächste Schritt ist die Kommunikation der Forschungsergebnisse in den Arbeitskreis 1 „Bioverfügbarkeit“ des Deutschen Instituts für Normung (DIN), um

anhand der entwickelten Erkenntnisse die Überarbeitung der DIN 19738:2004-07 zu begleiten sowie die vorgesehenen Robustheitstests und Ringversuche in ihrer Planung und Durchführung zu unterstützen sowie zu optimieren.

Darüber hinaus ist es das Ziel, die Forschungsergebnisse dem Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU) des Umweltbundesamtes (UBA) zur Verfügung zu stellen, um möglicherweise den Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit im Entwurf der novellierten BBodSchV (BMU, 2011) zu konkretisieren.

Auch in Hinblick einer möglichen europäischen Bodenrahmenrichtlinie gilt es die Aspekte der Verfügbarkeit, Resorptionsverfügbarkeit und Bioverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe und die darüber vorliegenden Erkenntnisse den entsprechenden Gremien und Entscheidungsträgern rechtzeitig zu vermitteln. Hierzu wird eine Veröffentlichung der wesentlichen Dissertationsergebnisse in einer internationalen Fachzeitschrift beabsichtigt und dies ggf. in wechselseitiger Zusammenarbeit mit internationalen Experten bzw. Arbeitsgruppen (z.B. BARGE).

Es wird in Betracht gezogen, die wesentlichen Ergebnisse über eine geeignete (webbasierte) Plattform den Akteuren im nachsorgenden Bodenschutz, der Altlastensanierung und Flächenrecycling bereitzustellen, um die Entscheidungsfindung zur Anwendung der DIN 19738 durch Behörden, Gutachter und anderen Betroffenen zu erleichtern.

Des Weiteren geben die ermittelten Forschungsergebnisse Anlass zur Aktualisierung ausgewählter Stoffdatenblätter zur Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten gemäß Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999 (UBA, 1999).

6 Zusammenfassung

In der Risikobewertung bodengebundener Schadstoffe ist die Resorptionsverfügbarkeit ein Maß für die von der Festphase in die Lösungsphase übergegangene Schadstofffraktion, die für die orale, inhalative und dermale Aufnahme (Resorption) durch den Menschen auch tatsächlich zur Verfügung steht. Die Resorptionsverfügbarkeit gibt jedoch nicht die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen wieder, also die für die Wirkung auf den Organismus verantwortlichen Schadstoffanteile, ist aber ein ausgezeichneter Indikator für die potenziell bioverfügbaren Schadstoffanteile, weil höchstens die aktuell resorptionsverfügbaren Anteile auch tatsächlich zur Wirkung im Organismus kommen können.

Die ermittelten Forschungsergebnisse zeigen wesentliche Erkenntnisse zu vorhandenen Extraktionsverfahren zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener anorganischer und organischer Schadstoffe nach oraler, inhalativer und dermalen Aufnahme sowie zu deren Eignung und Validität für ausgewählte Schadstoffe. Neben dem vorrangig zu betrachtenden oralen Aufnahmepfad konnten für den inhalativen und dermalen Expositionspfad ebenso verwertbare Erkenntniszuwächse verzeichnet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Gefährdungsabschätzung von Bodenkontaminanten auf Basis der Gesamtgehalte das tatsächlich ausgehende Risiko zumeist überschätzt wird.

Im Anhang 1 des Entwurfs der novellierten BBodSchV (BMU, 2011) werden die Anforderungen an die Detailuntersuchung unter Punkt 1.2 so formuliert, dass die bei der Detailuntersuchung für die verschiedenen Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die bedeutsamen resorptionsverfügbaren, mobilen oder mobilisierbaren Anteile der Schadstoffgehalte, zu ermitteln sind. Eine geeignete Methode wird hingegen nicht genannt. Demnach ist die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Bodenkontaminanten mit einem praxistauglichen Verfahren zukünftig von großem Interesse.

Das in der Praxis bereits mehrfach angewandte Verfahren zur Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004-07 hat sich insbesondere gegenüber prioritären Metallen (As, Pb und Cd) als robust und valide erwiesen (nur unter Zusatz von Vollmilchpulver). Zur Bewertung der Validität der Methode gegenüber organischen

Schadstoffen bedarf es weiterführende Vergleichsuntersuchungen. Erste vergleichbare Ergebnisse zwischen in-vitro- und in-vivo-Daten weisen jedoch darauf hin, dass die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 für organische Stoffe ebenfalls unter Zusatz eines Nahrungsmittelsurrogats (z.B. Vollmilchpulver) durchzuführen ist, damit die tatsächlich bioverfügbare Fraktion nicht unterschätzt wird. Die Forschungsergebnisse zeigen, dass die ermittelten Resorptionsverfügbarkeiten z.T. erheblich schwanken. Dies ist auf die jeweilige Charakteristik der Schadstoffe und die Effekte der unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften der Bodenmatrix zurückzuführen. Abweichungen im Versuchsdesign des Extraktionsverfahrens beeinflussen jedoch ebenfalls die gemessenen Resorptionsverfügbarkeiten.

Die Einflüsse ausgewählter Bodenparameter (Bodenart, Boden-pH-Wert und TOC-Anteil) auf die Extraktion nach DIN 19738 unter Zusatz von Vollmilchpulver konnten nur teilweise bestätigt werden. Demnach hat der TOC-Anteil der Probenmaterialien keinen signifikanten Einfluss, wohingegen die Bodenart die Resorptionsverfügbarkeit von As, Cd und Pb sowie der Boden-pH-Wert die Resorptionsverfügbarkeit von As und Pb beeinflussen.

In der Schlussfolgerung der ermittelten Forschungsergebnisse wird das Verfahren nach DIN 19738 als derzeit bestgeeignetes Instrument angesehen, die Brücke zwischen Gesamtgehalten und bioverfügbaren Gehalten im nachsorgenden Bodenschutz zu schlagen, um einerseits einer realitätsnäheren Risikoabschätzung im Wirkungspfad Boden - Mensch gerecht zu werden und andererseits ggf. unsachgemäße Sanierungen von Bodenverunreinigungen zu vermeiden.

Mit dem Verfahren zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit nach Wragg & Klinck (2007) wurden bereits für ausgewählte Metalle (Pb, Cr und Ni) plausible Ergebnisse erzielt. Es stehen jedoch notwendige Vergleichsuntersuchungen zu weiteren Schadstoffen aus.

Zur Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit entwickelte Ertl (2006) ein einfaches und praxistaugliches Extraktionsverfahren, mit dem plausible Ergebnisse für ausgewählte organische Schadstoffe (DDT, γ -HCH und PCB) erzielt wurden.

7 Literatur

- AG Boden (2005). *Bodenkundliche Kartieranleitung*, 5. Aufl., (Hrsg.) BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, erarbeitet durch die AD-HOC-AG Boden.
- Alexander, M. (2000). Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 34, 4259-4265.
- Arts, J. H., Muijser, H., Jonker, D., van de Sandt, J., Bos, P., & Feron, V. (2008). Inhalation toxicity studies: OECD guidelines in relation to REACH and scientific developments. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 60 (2-3), 125-133.
- Aufderheide, M., Knebel, J. W., & Ritter, D. (2003). Novel approaches for studying pulmonary toxicity in vitro. *Toxicology Letters (140-141)*, 205-211.
- BAGS (2000). *Standards zur Expositionsabschätzung - Bericht des Ausschusses für Umwelthygiene*. (Hrsg.) Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, Hamburg (BAGS).
- Barkowski, D., Günther, P., Krause, H., & Machtholf, M. (1998). *Methoden und Ergebnisse zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit relevanter Schadstoffe in kontaminierten Böden und Materialien. Kurzstudie*. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH.
- Barkowski, D., Günther, P., Machtholf, M., Mittag, P., & Strehl, M. (2000). *Weitere Sachverhaltsermittlung bei Überschreitung von Prüfwerten nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für die Wirkungspfade Boden - Mensch und Boden - Nutzpflanze*. (Hrsg.) Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW).
- Barkowski, D., Ingwersen, J., Machtholf, M., & Raecke, F. (2003). *Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in der Einzelfallprüfung zur Gefahrenbeurteilung - Praxistest zur Vollzugshilfe und Kostenreduzierung am Beispiel Osnabrück-Wüste*. Institut für Umwelt-Analyse (IFUA) - Projekt GmbH.
- Barnett, M. O., & Turner, R. R. (2001). Bioaccessibility of Mercury in Soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 10 (3), 301-316.
- Basta, N. T., Foster, J. N., Dayton, E. A., Rodriguez, R. R., & Casteel, S. W. (2007). The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42 (9), 1275-1281.

- Berger, W., Kalbe, U., Krüger, O., Hennecke, D., & Kördel, W. (2010). *Stand der Arbeiten zum UFOPLAN-Vorhaben "Robustheitstests E DIN 19527" (FKZ 3709 74 223)*. Vortrag auf dem Anwendertreffen Elutionsverfahren im Boden- und Abfallbereich am 09. November 2010 in Berlin, unveröffentlicht.
- Berghof GmbH (2007). In Vitro Elution (Magen-Darm-Modell) des resorptionsverfügbaren Anteils von Schadstoffen aus belasteten Böden. Online verfügbar unter: http://www.berghof.com/fileadmin/Dateien-Einpflege/Seitenbaum/Home-Downloads/Produkte/Auftragsanalytik/Umwelt/Boden/BAU_Resorptionsverfgrbarkeit.pdf (letzter Zugriff am 12.03.2012)
- BfR (2006). *1. Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe PAK der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR*. (Hrsg.) Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR).
- BfR (2009). *PAK in verbrauchernahen Produkten müssen so weit wie möglich minimiert werden - Aktualisierte Stellungnahme Nr. 025/2009 des BfR vom 8. Juni 2009*. (Hrsg.) Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR).
- BMU (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). Bundesanzeiger vom 28. August 1999, Beilage 161a. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU).
- BMU (2011). Arbeitsentwurf der Mantelverordnung Grundwasser/ Ersatzbaustoffe/ Bodenschutz - Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen und das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzbaustoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material. Stand: 6. Januar 2011. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU).
- Von Borries, D. (2002). Resorptionsverfügbarkeit und Gefahrenbewertung für den Direktpfad Boden-Mensch. *Bodenschutz*, 7 (2), 48-49.
- Bracke, R., & Klümpen, C. (2005). *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz - Band 20: Leistungsbuch Altlasten und Flächenentwicklung*. (Hrsg.) Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Bradham, K. D., Scheckel, K. G., Nelson, C. M., Seales, P. E., Lee, G. E., Hughes, M. F., et al. (2011). Relative Bioavailability and Bioaccessibility and Speciation of Arsenic in Contaminated Soils. *Environmental Health Perspectives*, 119 (11), 1629-1634.

- Brand, E., Peijnenburg, W., Goenenberg, B., Vink, J., Lijzen, J., Hulscher, D. T., et al. (2009). *Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework*. (Hrsg.) National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
- Broadway, A., Cave, M. R., Wragg, J., Fordyce, F. M., Bewley, R. J., Graham, M. C., et al. (2010). Determination of the bioaccessibility of chromium in Glasgow soil and the implications for human health risk assessment. *Science of The Total Environment*, 409 (2), 267-277.
- Brockmann, R. (1992). Versuche zum Übergang von Inhaltsstoffen der Marsberger Schlacke "Kieselrot" auf Speiseöl in Abhängigkeit vom pH-Wert des Milieus und der Anwesenheit organischer Begleitsubstanzen. *Lebensmittelchemie*, 46, 39-40.
- Brümmer, G. (1986). Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E., & Sadler, P.J. (Hrsg.). *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes* (Bd. 33), 169-192. Springer Verlag.
- Brüning, T., Käfferlein, H. U., & Slowicki, A. (2009). *Azofarbstoffe und deren Hautgängigkeit beim Menschen* (Bd. 2). (Hrsg.) BGFA - Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Bochum.
- Büschel, M., Müller, L., & Müller, I. (2010). *Evaluierung Resorptionsverfügbarkeit - Schriftenreihe, Heft 3.*, (Hrsg.) Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Freistaat Sachsen (SMUL).
- Caboche, J. (2009). *Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité - Application à 4 éléments traces métalliques dans les sols : As, Cd, Pb et Sb*. Ph.D. Dissertation, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Carlou, C. (Hrsg.). (2007). Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization.
- Casteel, S. W., Brown, L. D., Dunsmore, M. E., Weis, C. P., Henningsen, G. M., Hoffman, E., et al. (1997). *Relative Bioavailability of Arsenic in Mining Wastes*. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA).
- Casteel, S. W., Evans, T., Dunsmore, M. E., Weis, C. P., Lavelle, B., Brattin, W. J., & Hammon, T. L. (2001). *Relative Bioavailability of Arsenic in Soils from the VBI70 Site*. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA).
- Casteel, S. W., Evans, T., Morris, S., Griffin, S., Brattin, W. J., & Wahlquist, A. M. (2003). *Relative Bioavailability of Arsenic in Soils from Butte, Montana*. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA).

- Casteel, S. W., Weis, C. P., Henningsen, G. M., & Brattin, W. J. (2006). Estimation of Relative Bioavailability of Lead in Soil and Soil-Like Materials Using Young Swine. *Environ Health Perspect*, 114 (8), 1162-1171.
- Cave, M. R., Wragg, J., Harrison, I., Vane, C. H., van de Wiele, T., Groeve, E. D., et al. (2010). Comparison of Batch Mode and Dynamic Physiologically Based Bioaccessibility Tests for PAHs in Soil Samples. *Environmental Science & Technology*, 44 (7), 2654-2660.
- Cave, M. R., Wragg, J., Denys, S., Jondreville, C., & Feidt, C. (2011). Oral Bioavailability. In: Swartjes, F.A. (Hrsg.). *Dealing With Contaminated Sites*, 287-324. Springer.
- Davis, S., & Mirick, D. K. (2006). Soil ingestion in children and adults in the same family. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16 (1), 63-75.
- DECHEMA (2001). *Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung*. (Hrsg.) Umweltbundesamt, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie (DECHEMA) e.V., Berlin.
- Delschen, T., Bertges, W.-D., & Leisner-Saaber, J. (2006). Bewertung von Schadstoffbelastungen auf Sport- und Bolzplätzen nach Maßstäben des Bodenschutzrechtes. *Bodenschutz*, 11 (2), 44-48.
- Dennis, N.A., Blauer, H.M., & Kent, J.E. (1982). Dissolution fractions and half times of single source yellowcake in simulated lung fluids. *Health Physics*, 42 (4), 469-477.
- Derz, K., Bernhardt, C., Hennecke, D., & Kördel, W. (2012). Ansätze der Bewertung der Verfügbarkeit von Schadstoffen im nachsorgenden Bodenschutz – Teil II: Verfügbarkeit für Stofftransport und Abbauprozesse in Böden. *Bodenschutz*, 17 (4), 108-112.
- Deschl, U., Vogel, J. & Aufderheide, M. (2011). Development of an in vitro exposure model for investigating the biological effects of therapeutic aerosols on human cells from the respiratory tract. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 63 (6), 593-598.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1998). *MAK- und BAT-Werte-Liste 1998 - Mitteilung der Senatskommission zur Prüfung Gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe*, 34. (Hrsg.) DFG-Senatskommission. Wiley-VCH.
- Döring, U., & Marschner, B. (1998). Die Mobilisierbarkeit von ausgewählten Schadstoffen in Rieselfeldböden. In: Wessolek, G., Kaupenjohann, M., & Renger, M. (Hrsg.). *Bodenökologie & Bodengeneese, Heft 26*, 43-52; Tagungsband: „Mobilität & Wirkung von Schadstoffen in urbanen Böden“ vom 16. Bis 17. Februar 1998, Schriftenreihe der Fachgebiete Bodenkunde/Standortkunde und Bodenschutz der TU Berlin.

- Drexler, J. (2000). *Bioavailability/Bioaccessability of Metals - The Need for In Vitro Assays and EMPA Speciation in Human Health Risk Assessment*. Lecture, University of Colorado at Boulder, Laboratory for Environmental and Geological Studies.
- Drexler, J. W., & Brattin, W. J. (2007). An In Vitro Procedure for Estimation of Lead Relative Bioavailability: With Validation. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 13 (2), 383-401.
- Drysdale, M. E. (2008). *Application of simulated lung fluid analysis to characterize the influence of smelter activity on the respiratory bioaccessibility of nickel-bearing soils in Kalgoorlie, Western Australia*. Ph.D. Dissertation, Queen's University Kingston, Ontario, Canada.
- EC (2004). Guidance Document on Dermal Absorption. European Commission (EC) - Health & Consumer Protection Directorate-General. Directorate E - Food Safety: plant health, animal health and welfare, international questions E1 - Plant health.
- Edwards, D. A., Ben-Jebria, A., & Langer, R. (1998). Recent advances in pulmonary drug delivery using large, porous inhaled particles. *Journal of Applied Physiology*, 85 (2), 379-385.
- EFSA (2009). Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on cadmium in food. European Food Safety Authority (EFSA). *The EFSA Journal*, 980, 1-139.
- Eidson, A.F., & Mewhinney, J.A. (1983). In-vitro dissolution of respirable aerosols of industrial uranium and plutonium mixed oxide nuclear fuels. *Health Physics*, 45, 1023-1037.
- Eikmann, T., & Eikmann, S. (1995). *Methoden der Expositionsabschätzung zur Beurteilung der Umweltgefährdung des Menschen durch Altlasten im Rahmen des Drei-Bereiche-Systems nach Eikmann-Kloke*. (Hrsg.) GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit.
- Eikmann, T., Heinrich, U., Heinzow, B., & Konietzka, R. (2010). *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen - Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung*. Erich Schmidt Verlag.
- Eisler, R. (2007). *Eislers encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals*. Amsterdam: Elsevier.
- Ertl, H. (2006). *In vitro-Resorptionsverfügbarkeit von Bioziden und PCB aus Hausstaub bei Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt bzw. durch die Haut*. Ph.D. Dissertation,

- Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.
- Ewers, U. (1994). Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden/Staub bei oraler und inhalativer Aufnahme - Humantoxikologische Beurteilung. In: DECHEMA e.V. (Hrsg.). *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium*.
- Fendorf, S., La Force, M. J., & Li, G. (2004). Temporal Changes in Soil Partitioning and Bioaccessibility of Arsenic, Chromium, and Lead. *Journal of Environmental Quality*, 33 (6), 2049-2055.
- Finley, B., Fehling, K., Warmerdam, J., & Morinello, E. J. (2009). Oral Bioavailability of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins/Dibenzofurans in Industrial Soils. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 15 (6), 1146-1167.
- Franz, T. J. (1975). Percutaneous Absorption. On The Relevance Of In Vitro Data. *Journal of Investigative Dermatology*, 64 (3), 190-195.
- Frauenstein, J. (2010). *Stand und Perspektiven des nachsorgenden Bodenschutzes*. (Hrsg.) Umweltbundesamt.
- Fuhrmann, G. F. (2006). Toxikologie für Naturwissenschaftler. (Hrsg.) Elschenbroich, C., Hensel, F. & Hopf, H., Teubner Verlag, Wiesbaden.
- 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*. (Hrsg.) Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW).
- GESTIS (2009). *GESTIS-Stoffdatenbank*, Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (GESTIS). Bearbeitungsstand: 2009.
- Giese, E. (2009). Resümee zum BfR-Statusseminar „Cadmium - Neue Herausforderungen für die Lebensmittelsicherheit“ vom 07. September 2009, unveröffentlicht.
- Gildemeister, D., Schaumann, G., & Rotard, W. (2005). Konzept zur Untersuchung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit bodenassoziierter Schadstoffe. *Mitteilungen der deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 107 (1), 131-132.
- Girouard, E., & Zagury, G. J. (2009). Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. *Science of The Total Environment*, 407 (8), 2576-2585.

- Godt, J. (2007). *Untersuchungen zur Resorption von Arbeits- und Umweltschadstoffen aus Bodenproben im Modell der isolierten, hämoperfunden Schweineextremität*. Ph.D. Dissertation, Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin.
- Grøn, C., & Andersen, L. (2003). *Human Bioaccessibility of Heavy Metals and PAH from Soil*. (Hrsg.) Danish Hydraulic Institute (DHI) - Water and Environment.
- Grøn, C. (2005). *Test for bioaccessibility of metals and PAH from soil*. (Hrsg.) Danish Hydraulic Institute (DHI).
- Grosse-Siestrup, C., Fehrenberg, C., von Baeyer, H., & Groneberg, D. A. (2002). Multiple-organ harvesting for models of isolated hemoperfused organs of slaughtered pigs. *ALTEX: Alternatives to Animal Experimentation*, 19 (1), 9-13.
- Günther, P., Krüger, G., Machtolf, M., & Schwarze-von der Höh, W. (2012). Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Daten zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in Böden und Bodenmaterialien - Teil 1. (Hrsg.) Umweltbundesamt; im Auftrag des Fachbeirates für Bodenuntersuchungen.
- Hack, A., & Selenka, F. (1996). Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model. *Toxicology Letters*, 88 (1-3), 199-210.
- Hack, A., Welge, P., Wittsiepe, J., Wilhelm, M., & Marschner, B. (2002). *Aufnahme und Bilanzierung (Bioverfügbarkeit) ausgewählter Bodenkontaminanten im Tiermodell (Minischwein)*. (Hrsg.) Umweltbundesamt.
- Hamel, S. C., Buckley, B., & Lioy, P. J. (1998). Bioaccessibility of Metals in Soils for Different Liquid to Solid Ratios in Synthetic Gastric Fluid. *Environmental Science & Technology*, 32 (3), 358-362.
- Heyder, J., Gebhardt, J., Rudolf, G., Schiller, C.F., & Stahlhofen, W. (1986). Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range of 0,005-15 µm. *Journal of Aerosol Science*, 17 (5), 811-825.
- 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.
- Janssen, J., & Laatz, W. (2005). *Statistische Datenanalyse mit SPSS für Windows*. Springer Verlag.

- Jongeneelen, F. J. (2001). Benchmark guideline for urinary 1-hydroxypyrene as biomarker of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Annals of Occupational Hygiene*, 45 (1), 3-13.
- Juhasz, A. L., Smith, E., Weber, J., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., et al. (2007a). Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. *Chemosphere*, 69 (6), 961-966.
- Juhasz, A. L., Smith, E., Weber, J., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., et al. (2007b). In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils. *Chemosphere*, 69 (1), 69-78.
- Juhasz, A. L., Smith, E., Weber, J., Naidu, R., Rees, M., Rofe, A., et al. (2008). Effect of soil ageing on in vivo arsenic bioavailability in two dissimilar soils. *Chemosphere*, 71 (11), 2180-2186.
- Juhasz, A. L., Weber, J., Smith, E., Naidu, R., Marschner, B., Rees, M., et al. (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 (12), 4503-4509.
- Juhasz, A. L., Weber, J., Naidu, R., Gancarz, D., Rofe, A., Todor, D., et al. (2010). Determination of Cadmium Relative Bioavailability in Contaminated Soils and Its Prediction Using in Vitro Methodologies. *Environmental Science & Technology*, 44 (13), 5240-5247.
- 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, & Konietzka, R. (Hrsg.), *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen - Ergänzbares Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung*. Erich Schmidt Verlag.
- Kalberlah, F., Schulze, J., Hassauer, M., & Oltmanns, J. (2002). Toxikologische Bewertung polychlorierter Biphenyle (PCB) bei inhalativer Aufnahme. (Hrsg.) Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. Materialien Nr. 62, Essen.
- Kappos, A., Bruckmann, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U. et al. (2003). Bewertung des aktuellen wissenschaftlichen Kenntnisstandes zur gesundheitlichen Wirkung von Partikeln in der Luft. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 8 (5), 257-278.
- Kelley, M. E., Brauning, S. E., Schoof, R. A., & Ruby, M. A. (2002). *Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil*. Battell Press.

- Koch, I., Reimer, K., Paquin, V., & Bailey, J. (2011). *Round Robin Experiment: Variability Of Bioaccessibility Results Using Seventeen Different Methods On A Standard Reference Material (NIST 2710)*. (Hrsg.) Bioaccessibility Research Canada (BARC).
- Kördel, W., Bernhardt, C., Kaiser, D.B., & Hennecke, D. (2011). *Untersuchungen zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung – Teil 1*. (Hrsg.) Umweltbundesamt.
- Kuhlbusch, T., & John, A. (2000). *Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen*. Gerhard-Mercator-Universität Duisburg.
- Laird, B. D., Peak, D., & Siciliano, S. D. (2011). Bioaccessibility of Metal Cations in Soil Is Linearly Related to Its Water Exchange Rate Constant. *Environmental Science & Technology*, 45 (9), 4139-4144.
- LABO (2008). *Bewertungsgrundlage für Schadstoffe in Altlasten - Informationsblatt für den Vollzug*. Ständiger Ausschuss Altlasten der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO).
- LAWA (2008). *AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*. Ergänzbare Sammlung von Merkblättern zu den AQS-Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA). Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Ljung, K., Torin, A., Smirk, M., Maley, F., Cook, A., & Weinstein, P. (2008). Extracting dust from soil: A simple solution to a tricky task. *Science of The Total Environment*, 407 (1), 589-593.
- Lohninger, H. (2011). *Grundlagen der Statistik*. (<http://www.statistics4u.info>).
- Macholz, R.M. (2010). *Ergebnisse der Befragung der Fachbehörden zu Untersuchungen und Erfahrungen im Umgang mit der Resorptionsverfügbarkeit von prioritären Schadstoffen aus Böden und Bodenmaterialien*. Vortrag am 18. Oktober 2010 bei der Landesvertretung Sachsen-Anhalt in Berlin, unveröffentlicht.
- Macholz, R., Kaiser, D.B., Kördel, W., Hund-Rinke, K., Derz, K., & Bernhardt, C. (2011). *Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit*. (Hrsg.) Umweltbundesamt.
- Machtolf (2012). *Bericht Verfahrensteil DIN 19738*. Vortrag und Bericht im Arbeitskreis 1 „Bioverfügbarkeit“ des Deutschen Instituts für Normung (DIN) vom 09.03.2012 in Berlin, unveröffentlicht.

- Maddaloni, M., Lolocono, N., Manton, W., Blum, C., Drexler, J., & Graziano, J. (1998). Bioavailability of Soilborne Lead in Adults, by Stable Isotope Dilution. *Environmental Health Perspectives*, 106 (Suppl 6), 1589-1594.
- Marquardt, H., & Schäfer, S. (Hrsg.). (2004). *Lehrbuch der Toxikologie*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.
- Marques, M., Loebenberg, R., & Almukainzi, M. (2011). Simulated Biological Fluids with Possible Application in Dissolution Testing. *Dissolution Technologies*, 18 (3), 15-28.
- Marschner, B. (1999). Sorption von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) im Boden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162 (1), 1-14.
- Maschmann, I. (2008). *Untersuchung der perkutanen Resorption von Benzoesäure an der isoliert hämoperfundierten Schweineextremität*. Ph.D. Dissertation, Charité Universitätsmedizin Berlin.
- Mayes, B. A., Brown, G. L., Mondello, F. J., Holtzclaw, K. W., Hamilton, S. B., & Ramsey, A. A. (2002). Dermal Absorption in Rhesus Monkeys of Polychlorinated Biphenyls from Soil Contaminated with Aroclor 1260. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 35 (3), 289-295.
- McKone, T. E. (1990). Dermal Uptake of Organic Chemicals from a Soil Matrix. *Risk Analysis*, 10 (3), 407-419.
- Meunier, L., Koch, I., & Reimer, K. J. (2011a). Effects of organic matter and ageing on the bioaccessibility of arsenic. *Environmental Pollution*, 159 (10), 2530-2536.
- Meunier, L., Koch, I., & Reimer, K. J. (2011b). Effects of dissolution kinetics on bioaccessible arsenic from tailings and soils. *Chemosphere*, 84 (10), 1378-1385.
- Meunier, L., Koch, I., & Reimer, K. J. (2011c). Effect of particle size on arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Nova Scotia. *Science of The Total Environment*, 409 (11), 2233-2243.
- Nessel, C., Amoroso, M., Umbreit, T., Meeker, R., & Gallo, M. (1992). Pulmonary Bioavailability and Fine Particle Enrichment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Respirable Soil Particles. *Fundamental And Applied Toxicology*, 19 (2), 279-285.
- Nestler, A. & Terytze, K. (2005). Tributylzinn-Verbindungen, unveröffentlicht.
- Nestler, A. (2007). *Bestimmung der Messunsicherheit für die Verfahren und Methoden zur Bodenanalytik des Anhanges 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung*. Ph.D. Dissertation, Freie Universität Berlin.

- Nestler, A., Terytze, K., Wagner, R., Hund-Rinke, K., Derz, K., Rotard, W., & Macholz, R. (2008). Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf der Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit (BioRefine) - Ein Verbundprojekt stellt sich vor. *Altlasten Spektrum*, 13 (1), 17-23.
- Nico, P. S., Ruby, M. V., Lowney, Y. W., & Holm, S. E. (2006). Chemical Speciation and Bioaccessibility of Arsenic and Chromium in Chromated Copper Arsenate-Treated Wood and Soils. *Environmental Science & Technology*, 40 (1), 402-408.
- Oomen, A. G., Sips, A. J. A. M., Groten, J. P., Sijm, D. T. H. M., & Tolls, J. (2000). Mobilization of PCBs and Lindane from Soil during in Vitro Digestion and Their Distribution among Bile Salt Micelles and Proteins of Human Digestive Fluid and the Soil. *Environmental Science & Technology*, 34 (2), 297-303.
- 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.
- Oomen, A. G., Rompelberg, C. J. M., Van de Kamp, E., Pereboom, D. P. K. H., De Zwart, L. L., & Sips, A. J. A. M. (2004). Effect of Bile Type on the Bioaccessibility of Soil Contaminants in an In Vitro Digestion Model. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46 (2), 183-188.
- Paetz, A. (2010). *Normung von Auslagungsverfahren oder Eine kleine Historie der genormten Auslagungsverfahren*. Vortrag auf dem Anwendertreffen Elutionsverfahren im Boden- und Abfallbereich am 09. November 2010 in Berlin, unveröffentlicht.
- Pelfrène, A., Waterlot, C., Mazzuca, M., Nisse, C., Bidar, G., & Douay, F. (2011). Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smelter-contaminated agricultural topsoils (northern France). *Environmental Geochemistry and Health*, 33 (5), 477-493.
- Pfeifer, S., Pfflegel, P., & Borchert, H. (1995). *Biopharmazie: Pharmakokinetik - Bioverfügbarkeit - Biotransformation*. Ullstein/Mosby GmbH.
- Rasmussen, P. E., Beauchemin, S., Nugent, M., Dugandzic, R., Lanouette, M., & Chénier, M. (2008). Influence of Matrix Composition on the Bioaccessibility of Copper, Zinc, and Nickel in Urban Residential Dust and Soil. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 14 (2), 351-371.
- Rees, M., Sansom, L., Rofe, A., Juhasz, A., Smith, E., Weber, J., et al. (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.
- Reichl, F.-X. (Hrsg.) (2002). *Taschenatlas der Toxikologie - Substanzen, Wirkung, Umwelt*. Georg Thieme Verlag.
- Reifenrath, W. G., Kammen, H. O., Palmer, W. G., Major, M. M., & Leach, G. J. (2002). Percutaneous Absorption of Explosives and Related Compounds: An Empirical Model of Bioavailability of Organic Nitro Compounds from Soil. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 182 (2), 160-168.
- Riediger, G. (2003). *BIA-Report 7/2003 - BIA Workshop "Ultrafeine Aerosole an Arbeitsplätzen"*. (Hrsg.) Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz (BIA).
- Roberts, S. M., Weimar, Vinson, J. R. T., Munson, J. W., & Bergeron, R. J. (2002). Measurement of Arsenic Bioavailability in Soil Using a Primate Model. *Toxicological Sciences*, 67 (2), 303-310.
- Roberts, S. M., Munson, J. W., Lowney, Y. W., & Ruby, M. V. (2007). Relative Oral Bioavailability of Arsenic from Contaminated Soils Measured in the Cynomolgus Monkey. *Toxicological Sciences*, 95 (1), 281-288.
- Rodríguez, R. R., Basta, N. T., Casteel, S. W., & Pace, L. W. (1999). An In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. *Environmental Science & Technology*, 33 (4), 642-649.
- Rodríguez, R. R., Basta, N. T., Casteel, S. W., Armstrong, F. P., & Ward, D. C. (2003). Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media. *Journal of Environmental Quality*, 32 (3), 876-884.
- Rotard, W., Christmann, W., Knoth, W., & Mailahn, W. (1995). Bestimmung der resorptionsverfügbaren PCDD/F aus Kieselrot - Simulation der Digestion mit Böden. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 7 (1), 3-9.
- Rotard, W., Mailahn, W., Knoth, W., & Pribyl, J. (1999). Abschätzung der Absorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in kontaminierten Materialien und Böden durch ein in vitro-Digestions-Testsystem. In: Fischer, M. (Hrsg.). *Beiträge zur umwelthygienischen Standardsetzung*, 201-236. Berlin: Eigenverlag Verein WaBoLu.
- Rotard, W. (2011). Resorptionsverfügbarkeit und Expositionsabschätzung - Beurteilung des Wirkungspfad es Boden-Mensch. Abschlussbericht zum Forschungsverbund *Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf der Basis der Verfügbarkeit/ Bioverfügbarkeit (BioRefine)*, Teilvorhaben 3: (FKZ: 0330765D).

- Roussel, H., Waterlot, C., Pelfrène, A., Pruvot, C., Mazzuca, M., & Douay, F. (2010). Cd, Pb and Zn Oral Bioaccessibility of Urban Soils Contaminated in the Past by Atmospheric Emissions from Two Lead and Zinc Smelters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58 (4), 945-954.
- Ruby, M. V., Davis, A., Link, T. E., Schoof, R., Chaney, R. L., Freeman, G. B., et al. (1993). Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environmental Science & Technology*, 27 (13), 2870-2877.
- Ruby, M. V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., & Sellstone, C. M. (1996). Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. *Environmental Science & Technology*, 30 (2), 422-430.
- Ruby, M. V., Fehling, K. A., Paustenbach, D. J., Landenberger, B. D., & Holsapple, M. P. (2002). Oral Bioaccessibility of Dioxins/Furans at Low Concentrations (50 - 350 ppt Toxicity Equivalent) in Soil. *Environmental Science & Technology*, 36 (22), 4905-4911.
- Ruby, M. V. (2004). Bioavailability of Soil-Borne Chemicals: Abiotic Assessment Tools. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 10 (4), 647-656.
- Sartorelli, P., Cenni, A., Matteucci, G., Montomoli, L., Novelli, M. T., & Palmi, S. (1999). Dermal exposure assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons: in vitro percutaneous penetration from lubricating oil. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 72 (8), 528-532.
- Scheffer, F., & Schachtschabel, P. (2010). *Lehrbuch der Bodenkunde* (16. Auflage). Spektrum Akademischer Verlag.
- Schneider, K., Schuhmacher-Wolz, U., Oltmanns, J., & Kalberlah, F. (2004). *Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des Bodens mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen*. (Hrsg.) Umweltbundesamt.
- 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*. (Hrsg.) Umweltbundesamt.
- Schroder, J. L., Basta, N. T., Si, J., Casteel, S. W., Evans, T., & Payton, M. (2003). In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Relative Bioavailable Cadmium in Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, 37 (7), 1365-1370.
- Schroder, J. L., Basta, N. T., Casteel, S. W., Evans, T. J., Payton, M. E., & Si, J. (2004). Validation of the In Vitro Gastrointestinal (IVG) Method to Estimate Relative

- Bioavailable Lead in Contaminated Soils. *Journal of Environmental Quality*, 33 (2), 513-521.
- Schulz, C., Angerer, J., Ewers, U., Heudorf, U., & Wilhelm, M. (2009). Revised and new reference values for environmental pollutants in urine or blood of children in Germany derived from the German Environmental Survey on Children 2003-2006 (GerES IV). *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212 (6), 637-647.
- Sips, A. J. A. M., Bruil, M. A., Dobbe, C. J. G., van de Kamp, E., Oomen, A. G., Pereboom, D. P. K. H., et al. (2001). *Bioaccessibility of contaminants from ingested soil in human*. (Hrsg.) National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
- Smith, B. A., Kirk, J. L., & Stephenson, G. L. (2010). The Influence of Liquid to Soil Ratios on Arsenic and Lead Bioaccessibility in Reference and Field Soil. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 16 (1), 149-162.
- Smith, E., Naidu, R., Weber, J., & Juhasz, A. L. (2008). The impact of sequestration on the bioaccessibility of arsenic in long-term contaminated soils. *Chemosphere*, 71 (4), 773-780.
- Smith, E., Weber, J., & Juhasz, A. L. (2009). Arsenic distribution and bioaccessibility across particle fractions in historically contaminated soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 31 - Supplement 1 (0), 85-92.
- Smith, E., Weber, J., Gancarz, D., Rofe, A., Naidu, R., & Juhasz, A. L. (2012). Assessment of DDT relative bioavailability and bioaccessibility in historically contaminated soils using an in vivo mouse model and fed and unfed batch in vitro assays. *Environmental Science & Technology*, 46 (5), 2928-2934.
- SMUL (2006). *Handbuch zur Altlastenbehandlung: Teil 7 Detailuntersuchung*. (Hrsg.) Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Freistaat Sachsen (SMUL), Sächsische Druck- und Verlagshaus AG.
- Stanek, E. J., & Calabrese, E. J. (1992). Soil ingestion in children: Outdoor soil or indoor dust? *Journal of Soil Contamination*, 1 (1), 1-28.
- Steinweg, B., & Günther, P. (2011). Resorptionsverfügbarkeit von schadstoffbelasteten Bodenmaterialien und Baustoffen (natürliche und technogene Substrate) in Stadtböden. *Altlasten Spektrum*, 20 (6), 245-250.
- 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). *Journal of Environmental Quality*, 32 (1), 129-137.

- Stewart, M. A., Jardine, P. M., Brandt, C. C., Barnett, M. O., Fendorf, S. E., McKay, L. D., et al. (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), 1-21.
- Stubenrauch, S., Hempfling, R., Simmleit, N., & Doetsch, P. (1994). III. Vorschläge für inhalative Aufnahmeraten. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 6 (5), 289-296.
- Stubenrauch, S., Mahr, A., Bauer, D., Koschmieder, H., & Grünhoff, D. (1997). *UMS-System zur Altlastenbeurteilung - Abschlussbericht*. (Hrsg.) Umweltbundesamt.
- Suschke, B., Borris, M., & Rotard, W. (2010). Expositionsabschätzung von Schadstoffen in Böden durch Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit. *Altlasten Spektrum*, 19 (2), 71-75.
- 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.
- Terfehr, S. (2004). *Die Bedeutung von Prüf- und Maßnahmewerten im Bodenschutzrecht*. Ph.D. Dissertation, Universität Lüneburg.
- Terytze, K. (2005). *Vergleichende Bewertung der Verfahren und Methoden des Anhanges 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) mit aktuellen Fassungen*. Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU), Umweltbundesamt.
- Terytze, K., Wagner, R., Schatten, R., Vogel, I., Hund-Rinke, K., & Kaiser, D.B. (2011). *Handlungsanleitung - Untersuchung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen zur Bewertung kontaminierter Flächen*. Shaker Verlag.
- Timbrell, J. A. (1995). *Introduction to Toxicology*. Taylor & Francis Ltd.
- Toutenburg, H., & Heumann, C. (2008). *Deskriptive Statistik*. Springer Verlag.
- TRGS 402 (2010). *Technische Regeln für Gefahrstoffe 402: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition*.
- Türk, T., Pelzer, G., & Schmotz, W. (2001). Zur Rolle der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Schadstoffe für den Direktpfad Boden-Mensch. *Bodenschutz*, 6 (4), 120-126.
- UBA (1998). *Bodenschutz - Ergänzbares Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*. bearbeitet durch: Rosenkranz, D., Bachmann, G., König, W., & Einsele, G., Loseblattwerk - aktueller Stand: 2012, Erich Schmidt Verlag.

- 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*. bearbeitet durch: Bachmann, G., Oltmanns, J., Konietzka, R., Schneider, K., Rück, F., & Albrecht, E., Loseblattwerk - aktueller Stand: 2007, Erich Schmidt Verlag.
- UBA (2003) *Aktualisierung von TRD (Tolerierbare Resobierte Diosis)-Werte- und Prüfwertbegründungen für den Direktpfad Boden/Mensch gemäß der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung*. (Hrsg.) Umweltbundesamt, bearbeitet durch: Akkan, Z., Gfatter, S., Hassauer, M., Schneider, K., & Schuhmacher-Wolz, U. (FoBiG GmbH). Freiburg i. Br.
- UBA (2011). Chemikalienpolitik und Schadstoffe, REACH - Dioxine. In: <http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/dioxine.htm>; letzter Zugriff am 5.5.2012.
- USEPA (1992). *Dermal Exposure Assessment: Principles and Applications*. (Hrsg.) U.S. Environmental Protection Agency (USEPA).
- USEPA (2007). *Estimation Of Relative Bioavailability Of Lead In Soil And Soil-like Materials Using In Vivo And In Vitro Methods*. (Hrsg.) U.S. Environmental Protection Agency (USEPA).
- Versantvoort, C. H. M., van de Kamp, E., & Rompelberg, C. J. M. (2004). *Development and applicability of an in vitro digestion model in assessing the bioaccessibility of contaminants from food*. (Hrsg.) RIVM.
- Wellhöner, H.-H. (Hrsg.) (1976). *Allgemeine und systematische Pharmakologie und Toxikologie* (2. Ausgabe). Springer.
- Wester, R. C., Maibach, H. I., Bucks, D. A. W., Sedik, L., Melendres, J., Liao, C., & DiZio, S. (1990). Percutaneous absorption of [14C]DDT and [14C]benzo[a]pyrene from soil. *Fundamental and Applied Toxicology*, 15 (3), 510-516.
- Wester, R. C., Maibach, H. I., Sedik, L., Melendres, J., DiZio, S., & Wade, M. (1992). In vitro percutaneous absorption of cadmium from water and soil into human skin. *Fundamental and Applied Toxicology*, 19 (1), 1-5.
- Wester, R. C., Maibach, H. I., Sedik, L., Melendres, J., Wade, M., & Dizio, S. (1993a). Percutaneous Absorption of Pentachlorophenol from Soil. *Fundamental and Applied Toxicology*, 20 (1), 68-71.

- Wester, R. C., Maibach, H. I., Sedik, L., Melendres, J., & Wade, M. (1993b). In vivo and in vitro percutaneous absorption and skin decontamination of arsenic from water and soil. *Fundamental and Applied Toxicology*, 20 (3), 336-340.
- Wester, R. C., Maibach, H. I., Sedik, L., Melendres, J., & Wade, M. (1993c). Percutaneous absorption of PCBs from soil: In vivo rhesus monkey, in vitro human skin, and binding to powdered human stratum corneum. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 39 (3), 375-382.
- WHO (1987). *Air Quality Guidelines*. WHO Regional Publication, European Series No. 23.
- Van de Wiele, T. R., Verstraete, W., & Siciliano, S. D. (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Release from a Soil Matrix in the In Vitro Gastrointestinal Tract. *Journal of Environmental Quality*, 33 (4), 1343-1353.
- Van de Wiele, T. R., Oomen, A. G., Wragg, J., Cave, M., Minekus, M., Hack, A., et al. (2007). Comparison of five in vitro digestion models to in vivo experimental results: Lead bioaccessibility in the human gastrointestinal tract. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42 (9), 1203-1211.
- Wilhelm, M., Hardt, J., Schulz, C., & Angerer, J. (2008). New reference value and the background exposure for the PAH metabolites 1-hydroxypyrene and 1- and 2-naphthol in urine of the general population in Germany: Basis for validation of human biomonitoring data in environmental medicine. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 211 (3-4), 447-453.
- 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 (4), 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.
- Wragg, J., & Klinck, B. (2007). The bioaccessibility of lead from Welsh mine waste using a respiratory uptake test. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42 (9), 1223-1231.
- Wragg, J., Cave, M., Taylor, H., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., et al. (2009). *Inter-laboratory Trial of a Unified Bioaccessibility Procedure*. (Hrsg.) British Geological Survey.

- Yang, J. J., Roy, T. A., Krueger, A. J., Neil, W., & Mackerer, C. R. (1989). In vitro and in vivo percutaneous absorption of benzo[a]pyrene from petroleum crude-fortified soil in the rat. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43 (2), 207-214.
- 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 (21), 4562-4569.
- 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 (2), 165-179.
- Zeddel, A., Machtolf, M., Barkowski, D., & Sohr, A. (2002). Leichtflüchtige Schadstoffe im Boden - orientierende Hinweise zur Bewertung von Stoffkonzentrationen in der Bodenluft beim Wirkungspfad Boden-Innenraumlufte-Mensch für Wohngebiete. *Altlasten Spektrum*, 10 (2), 78-88.
- Zeien, H., & Brümmer, G. (1989). Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilungen der deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 59 (1) 505-510.

Normen, Gesetze

- BBodSchG (1999). Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten. BBodSchG - Bundes-Bodenschutzgesetz. Vom 17. März 1998 (BGBl. I 1998 S. 502; 2001 S. 2331; 09.12.2004 S. 321404) Inkrafttreten zum 1. März 1999.
- BBodSchV (1999). Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554).
- DIN ISO 10381-1:2003-08. Bodenbeschaffenheit – Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen.
- DIN ISO 10381-2:2003-08. Bodenbeschaffenheit – Probenahme - Teil 2: Anleitung für Probenahmeverfahren.
- DIN ISO 10381-3:2002-08. Bodenbeschaffenheit – Probenahme - Teil 3: Anleitung zur Sicherheit.
- DIN ISO 10381-4:2004-04. Bodenbeschaffenheit – Probenahme - Teil 4: Anleitung für das Vorgehen bei der Untersuchung von natürlichen, naturnahen und Kulturstandorten.

- DIN EN 12341:1999-03. Luftbeschaffenheit - Ermittlung der PM₁₀-Fraktion von Schwebstaub - Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Meßverfahren und Referenzmeßmethode.
- DIN EN ISO 14688-1:2011-06. Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Benennung, Beschreibung und Klassifizierung von Boden - Teil1: Benennung und Beschreibung.
- DIN EN 14907:2005-11. Luftbeschaffenheit - Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM_{2,5}-Massenfraktion des Schwebstaubs.
- DIN EN ISO 17025:2005-08. Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien.
- DIN EN ISO 17402:2011-09. Bodenbeschaffenheit - Anleitung zur Auswahl und Anwendung von Verfahren für die Bewertung der Bioverfügbarkeit von Kontaminanten im Boden und in Bodenmaterialien.
- DIN ISO/TS 17924:2008-12. 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 19527:2012-08. Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Schadstoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- DIN 19529:2009-01. Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Schadstoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- DIN 19738:2004-07. Bodenbeschaffenheit - Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial.
- DIN EN ISO 22475-1:2007-01. Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Probenentnahmeverfahren und Grundwassermessungen - Teil 1: Technische Grundlagen der Ausführung.
- DIN 4021:1990-10 (Dokument zurückgezogen). Baugrund - Aufschluß durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben.
- DIN EN 481:1993-09. Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel.
- DIN EN 71-3:2002-11. Sicherheit von Spielzeug - Teil 3: Migration bestimmter Elemente.

DIN ISO 7708:1996-01. Luftbeschaffenheit - Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme (ISO 7708:1995).

ISO 13320:2009-10. Partikelmessung durch Laserlichtbeugung.

ISO 5725-1:1997-11. Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1:1994).

ISO 5725-2:2002-12. Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994).

OECD-TG403 (2009-09). OECD Guideline For The Testing Of Chemicals (No. 403) - Acute Inhalation Toxicity.

OECD-TG412 (2009-09). OECD Guideline For The Testing Of Chemicals (No. 412) - Subacute Inhalation Toxicity: 28-Day Study.

OECD-TG413 (2009-09). OECD Guideline For The Testing Of Chemicals (No. 413) - Subchronic Inhalation Toxicity: 90-Day Study.

OECD-TG428 (2004-04). OECD Guideline For The Testing Of Chemicals (No. 428) - Skin Absorption: in vitro Method.

OECD-TG433 (2004-06). OECD Guideline For The Testing Of Chemicals (No. 413 - Draft Guideline) - Acute Inhalation Toxicity - Fixed Concentration Procedure.

Richtlinie 86/609/EWG des Rates vom 24. November 1986 zur Annäherung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten zum Schutz der für Versuche und andere wissenschaftliche Zwecke verwendeten Tiere (*ABl. L 358 vom 18.12.1986*), die zuletzt durch die Richtlinie 2003/65/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Juli 2003 geändert worden ist.

Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft.

Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa.

Tierschutzgesetz (TierSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Mai 2006 (BGBl. I S. 1206, 1313), das zuletzt durch Artikel 20 des Gesetzes vom 9. Dezember 2010 (BGBl. I S. 1934) geändert worden ist.

VDI 2463:1999-11 (Blatt 1). Messen von Partikeln - Gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft - Grundlagen.

Relevante Internetseiten

<http://hypersoil.uni-muenster.de>

<http://www.atsdr.cdc.gov>

<http://www.chemgapedia.de>

<http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank> (vgl. GESTIS, 2009)

<http://www.statistics4u.info> (vgl. Lohninger, 2011)

<http://www.stoffdaten-stars.de> (Stand der Kontrolle: 03.05.2011)

<http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/index.htm>

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Tertyze für die Unterstützung und Förderung des Dissertationsvorhabens sowie für die Plattform zu zahlreichen Fachgesprächen mit Kollegen und Expertengremien.

Prof. Dr. Michael Schneider sowie Prof. Dr. Wolfgang Rotard danke ich vielmals für Ihre Unterstützung und die Begutachtung der Dissertation.

Mein Dank gilt außerdem dem Arbeitskreis 1 „Bioverfügbarkeit“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) am deutschen Institut für Normung (DIN) für den produktiven Wissensaustausch.

Meinen Dank richte ich ebenso an die IFUA-Projekt-GmbH in Bielefeld, das Umweltamt der Stadt Duisburg, das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie in Freiberg und weitere Institutionen für die Bereitstellung der umfangreichen Datensätze.

Meiner Familie und ganz besonders meiner Freundin danke ich innig für ihre Hilfe und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Nachdrücklich ein großes Dankeschön an all meine Freunde für die außergewöhnliche Unterstützung.

Anhang

Anhang 1

Methodenkurzbeschreibung

Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004-07

Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit nach Wragg & Klinck (2007)

Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit nach Ertl (2006)

Anhang 2

recherchierte aktuelle TRD-Werte (Tolerable Resorbierte Dosis)

Anhang 3

stoffspezifische Resorptionsquoten (nach UBA, 1999; Eikmann et al., 2010)

Anhang 4

TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt - für TOC-Wertebereich < 10 %

Anhang 1: Methodenkurzbeschreibung

Abschätzung der oralen Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2004-07

Prinzip:

In-vitro-Simulation der Mobilisierung von bodengebundenen organischen und anorganischen Schadstoffen im Verdauungstrakt unter Verwendung von synthetischen Verdauungssäften mit Hilfe eines sequentiellen Extraktionsverfahrens.

Versuchsdesign:

Für die chemisch-analytischen Untersuchungen von anorganischen sowie organischen Schadstoffen wird die Korngrößenfraktion ≤ 2 mm herangezogen. Zur Prüfung der Resorptionsverfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe wird aus mindestens 100 g des Ausgangsmaterials das Bodenmaterial der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm abtrennt. Für anorganische Schadstoffe wird mit einem Analysensieb aus Polyamid und für organische Schadstoffe mit einem Analysensieb aus Edelstahl gesiebt.

Es werden 2 g des kontaminierten Materials in 100 ml synthetischen Magensaft suspendiert und wird mit 10%iger HCl auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt. Unter physiologienahen Bedingungen wird die Suspension für 2 h bei konstanter Temperatur von 37 °C stetig bewegt. Dies kann in einem Schüttelwasserbad (Schüttelfrequenz von 200 min⁻¹) oder in einem Wasserbad und Magnetrührer mittels eines polytetrafluorethylenummantelten Rührstabes (300 min⁻¹) durchgeführt werden. Es kann dem Verdauungsansatz optional Vollmilchpulver hinzugegeben werden. Nach 2 h wird der Lösung 100 ml synthetischen Darmsaft hinzugefügt und der pH-Wert mittels NaHCO₃ auf 7,5 eingestellt. Die Mobilisierung der Schadstoffe mit dem synthetischen Darmsaft dauert 6 h, wobei der pH-Wert gehalten werden muss. Nach dem Mobilisierungstest wird die Prüfmischung für 20 min bei 7.000 g zentrifugiert. Die mobilisierbaren Schadstoffe gelangen in die überstehende Lösung, die partikelgebundenen Schadstoffe verbleiben im Sediment. Die überstehende Lösung wird dekantiert. Das Sediment wird in 30 ml destilliertem Wasser 0,2 h gerührt, und abermals zentrifugiert. Die dabei überstehende Lösung wird erneut dekantiert und mit der bereits dekantierten Lösungen vereinigt. Die resorptionsverfügbare bzw. mobilisierbare Anteil wird in der Testlösung bestimmt, mit dem Gesamtgehalt im Ausgangsmaterial gegenübergestellt und die Resorptionsverfügbarkeit in Prozent berechnet:

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

$$\text{mobilisierte Gehalt des Stoffes} = \frac{\text{gemessene Konzentration des Stoffes } (\mu\text{g/l}) \times \text{Gesamtvolumen (l)}}{\text{Einwaage der festen Probe (g)}}$$

<i>synthetischer Magensaft:</i>	anorganische Bestandteile:	NaCl, NaSCN, Na ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ , KCl, KH ₂ PO ₄ , CaCl ₂ · 2 H ₂ O
	organische Bestandteile:	Mucin, α -Amylase, Harnstoff, Harnsäure
<i>synthetischer Darmsaft:</i>	anorganische Bestandteile:	KCl, CaCl ₂ · 2 H ₂ O, MgCl ₂ · 6 H ₂ O, NaHCO ₃
	organische Bestandteile:	Trypsin, Pankreatin, Galle (lypophilisiert), Harnstoff

Richtlinie:

DIN 19738:2004-07; ergänzend DIN ISO/TS 17924:2008-12

Interpretation der Daten:

Der ermittelte mobilisierte Schadstoffgehalt ist die resorptionsverfügbare Fraktion. Mit dem Verfahren werden weder die tatsächliche Resorption noch Bioverfügbarkeit abgeschätzt, jedoch geben die Ergebnisse präzise Hinweise auf die potenzielle Resorption bodengebundener Stoffe.

Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit nach Wragg & Klinck (2007)

Prinzip:

Ein einfaches Extraktionsverfahren zur Abschätzung der inhalativen Resorptionsverfügbarkeit wurde durch Wragg & Klinck (2007) in Anlehnung an die Methode nach Dennis et al. (1982) entwickelt, wobei mit Hilfe einer künstlichen Lungenflüssigkeit als Extraktionsmittel die partikelgebundene Substanz auf ihren Verbleib im Probenmaterial nach dem Extrahieren der mobilisierbaren Fraktion untersucht.

Versuchsdesign:

Die Proben werden in einem Trockenschrank bei 35 °C bis zur Siebfähigkeit getrocknet und dann auf < 10 µm gesiebt.

Die Bestandteile des Extraktionsmittels, die als Gamble's solution bezeichnet wird und ursprünglich 1942 durch Eidson & Mewhinney entwickelt wurde (vgl. Eidson & Mewhinney, 1983), sind Salze, Säuren und ein Komplexbildner. Die Extraktion erfolgt mittels Schüttelverfahren in einem Wasserbad (Simulation der Körpertemperatur von 37 °C) für insgesamt 630 h. Die lange Versuchsdauer ist an die Verweilzeiten von Partikeln in der menschlichen Lunge angelehnt. Insgesamt 12-mal (nach 2, 4, 6, 8, 10, 24, 48, 76, 96, 168, 326 und 630 h) wird die Extraktionslösung der Schüttelapparatur entnommen, zentrifugiert und ein Teil des festen, zentrifugierten Probenbestandteils gesammelt. Im Anschluss jeder Zentrifugation wird der darauffolgenden Teilprobe die künstliche Lungenflüssigkeit wieder hinzugesetzt und der pH-Wert (7,3) kontrolliert. Der resorptionsverfügbare Gehalt ist der kumulative Schadstoffanteil aus den 12 zentrifugierten festen Proben. Im Gegensatz zur Herangehensweise bei der oralen Resorptionsverfügbarkeit wird die prozentuale inhalative Resorptionsverfügbarkeit RV_i [%] einer Substanz i aus dem kumulierten, nicht-mobilisierten Gehalt $w_{i,kumuliert}$ [mg/kg] und dem gemessenen Gesamtgehalt w_{Gesamt} [mg/kg] der Substanz i im Ausgangsmaterial berechnet:

$$RV_i = \frac{w_{i,kumuliert}}{w_{Gesamt}} \cdot 100 \%$$

<i>Gamble's solution:</i>	NaCl, NH ₄ Cl, NaHCO ₃ , Glycin, Na ₃ Citrat, CaCl ₂ , L-Cystein, H ₂ SO ₄ , NaH ₂ PO ₄ , DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure), ABAC (Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid)
---------------------------	--

Richtlinie:

Keine vorhanden

Interpretation der Daten:

Der kumulierte Feststoffgehalt wird für die Berechnung ausgewählt, weil der darin enthaltene Schadstoffanteil nach dem Extrahieren den Anteil darstellt, der im Respirationstrakt verbleibt und für die Resorption aus der Lungenflüssigkeit in den Blutkreislauf zur Verfügung steht.

Abschätzung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit nach Ertl (2006)

Prinzip:

Das in-vitro-Verfahren nach Ertl (2006) simuliert die Freisetzung von hausstaubgebundenen organischen Schadstoffen auf der Haut unter Verwendung einer einfachen Elutionsmethode mit künstlichem Schweißpräparat.

Versuchsdesign:

Es wird eine Rezeptur für einen künstlichen Schweiß-Oberflächenfilm erstellt, die im Wesentlichen aus Kochsalz, Milchsäure, Aminosäuren und Lipide besteht (pH-Wert 5,2) und vorerst 1 h stark gerührt wird. Es werden 6 ml der künstlichen Schweißlösung mit 60 mg der Probe zusammen für 1 h bei 32 °C durchmischt (80 U/min), bei einem ähnlichen W/F-Verhältnis wie nach DIN 19738. Die Elution erfolgt auf einem Reagenzglas-Rotator in verschlossenen Zentrifugengläsern. Anschließend folgt die Zentrifugation für 10 min bei 7.000g sowie Konservierung der Proben (Probenlagerung), um abschließend analysiert zu werden. Die penetrationsverfügbaren Anteile werden dabei im Eluat bestimmt.

Die komplexe Zusammensetzung aus anorganischen und organischen Komponenten des künstlichen Schweiß-Oberflächenfilms ist der Dissertation von Ertl (2006: 33, Tab. 7) zu entnehmen.

Richtlinie:

Keine vorhanden

Interpretation der Daten:

Die experimentell ermittelten mobilisierbaren Schadstoffgehalte werden als resorptionsverfügbar bzw. penetrationsverfügbar für die Aufnahme über die Haut bezeichnet. Zur Abschätzung der Validität des Verfahrens wurden Vergleichsuntersuchungen mit einem in-vitro-Test und einem Human-Experiment mit echtem Schweiß durchgeführt.

Anhang 2: recherchierte aktuelle TRD-Werte (Tolerable Resorbierte Dosis)

(Quellen: Marquadt & Schäfer, 2004; UBA, 2003; UBA, 1999; Zeddel et al., 2002)

Substanz	oral		inhalativ	
	[µg/(kg·d)]	Resorption [%]	[µg/(kg·d) bzw. µg/m ³]	Resorption [%]
Aldrin	0,08	100	0,1 / 0,7 (V)	50
Antimon	0,07 (V)	20	- / 0,08	
Arsen	0,3	100	0,00094 / 0,011	30
Benzol			0,16 / 1,12	50
Beryllium	0,015	1	- / 0,01	
Blei	1 (V)	50 (Kinder)	1 / 9 (V)	40
Cadmium	0,025 (V)	5		
Chlorbenzol	70	100	60 / 400	50
Chloroform	10 (V)	100	- / 9 (V)	
Trichlormethan	10 (V)	100		
Chrom (VI)	5 (V)			
Cyanide	10	100	10 / 50 (Gas) 70 (Part.)	70
DDT	1 (V)	100		
Diethylhexylphthalat	30	60		100
o-, m-Dichlorbenzol	900	100	500 / 2.900	60
p-Dichlorbenzol	300	100	300 / 1.800	60
Dichlorethan-1,2	190	100	200 / 900	75
Dichlorethen-1,2	100	100	50 (V) / 200	75
Dichlormethan	60 (V)	100	150 / 1.000	60
Dichlorphenol-2,4	9 (V)	100		
1,2-Dichlorpropan	25 (V)	100		
1,3-Dinitrobenzol	1	100	1 / 7	50
Diphenylamin	20	100		
Ethylbenzol	300 (V)	100	700 / 5.000	50
α-Hexachlorcyclohexan	0,1	100	0,025 / 0,088	100
β-Hexachlorcyclohexan	0,02	100	0,005 / 0,02 (V)	100
γ-Hexachlorcyclohexan (Lindan)	0,33	100	0,08 / 0,3	100
Hexachlorcyclohexan, techn. Gemisch ¹⁾	0,02	100	0,005 / 0,02	100
Kupfer	25 (V)	50		
Nickel	0,08	6	- / 0,17	
Nitrobenzol	2 (V)	100	2 / 7	100
2-Nitrotoluol	45	100		
3-Nitrotoluol	85	100		
4-Nitrotoluol	15	100		
Pentachlorphenol	3	100		
Phenol			15 / 50 (V)	100
PCB	0,015 (V)	100		

Substanz	oral		inhalativ	
	[µg/(kg·d)]	Resorption [%]	[µg/(kg·d) bzw. µg/m ³]	Resorption [%]
Quecksilber, anorg.	0,015	7	0,03 / 130	80
Quecksilber, org.	0,05	100		
Styrol	260(V)	100	260 / 100	70
Tetrachlorethen	20 (V)	100	30 / 200 (V)	50
Tetrachlormethan	5	100	15 / 130	40
Toluol	200 (V)	100	100 / 700	50
1,2,4-Trichlorbenzol	15 (V)	100	5 / 18 (V)	100
1,1,1-Trichlorethan	500 (V)	100	500 / 5.800	30
Trichlorethen			80 / 560 (V)	50
Trimethylbenzol-Isomere			100 (V)	60
2,4,6-Trinitrotoluol	0,5	100	0,5 / 2,3	75
Vanadium	0,15	3	- / 1 (V ²⁰⁵)	
Vinylchlorid	2	100	2 / 18	40
Xylole	150	100	200 / 1.000	65

V: Vorläufiger Wert, der mit besonderen Unsicherheiten verbunden ist.
¹⁾ S (((α-HCH) / 5) + β-HCH + ((γ-HCH) / 16,5))

Anhang 3: stoffspezifische Resorptionsquoten (nach UBA, 1999; Eikmann et al., 2010)

Schadstoff	Matrix	angenommene Resorption [%]			Referenz **
		Mensch (oral)	Mensch (inhalativ)*	Mensch (dermal)	
<i>Anorganika</i>					
As	Boden	100	30	0	ATSDR, 1993 WHO, 1987 UBA, 1999 (Annahme)
Cd	Boden	5		0	ATSDR, 1993 UBA, 1999 (Annahme)
Cr				0	UBA, 1999 (Annahmen)
Hg, anorg.	Boden	7	80	0	EPA, 1988 WHO, 1991 UBA, 1999 (Annahme)
Hg, org.	Boden	100			WHO, 1990
Ni	Boden	6		0	EPA, 1986 UBA, 1999 (Annahme)
Pb	Boden	50 (Kinder)	40	0	Alexander et al. 1973 Henschler, 1989; Wilhelm & Ewers, 1993 UBA, 1999 (Annahme)
Tl	Boden	100		0	WHO, 1996 UBA, 1999 (Annahme)
V	Boden	3		0	Conklin et al, 1982 UBA, 1999 (Annahme)
<i>Organika</i>					
Aldrin	Boden	100	50	0	UBA, 1999 (Annahmen)
BaP	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Benzin	Boden	100	100	n. a.	UBA, 1999 (Annahme)
Chlorbenzol	Boden	100	50		UBA, 1999 (Annahmen)
Chloroform	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Cyanide	Boden	100	70		UBA, 1999 (Annahme) ATSDR, 1995
DDT	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Dichlorbenzole	Boden	100	60		Azouz et al., 1955; Hawkins et al., 1980 EPA, 1988
Dichlormethan	Boden	100	60	0	UBA, 1999 (Annahme) Di Vincenzo & Kaplan, 1981 UBA, 1999 (Annahme)
Dichlorpropan-1,2	Boden	100	50		Timchalk et al., 1991 WHO, 1993 (Annahme)
Dinitrobenzol-1,3	Boden	100	50	10	UBA, 1999 (Annahmen)
DNT-2,4 ; DNT-2,6; DNT-techn.	Boden	80	80	10	UBA, 1999 (Annahmen)
HCH-beta; -gamma	Boden	100	100		UBA, 1999 (Annahmen)
Hexachlorbenzol	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)

Schadstoff	Matrix	angenommene Resorption [%]			Referenz **
		Mensch (oral)	Mensch (inhalativ)*	Mensch (dermal)	
MKW (EC > 9 bis 10)	Boden		60		Schneider et al., 2005 (Annahmen; für aromatische Fraktionen)
MKW (EC > 10 bis 12)	Boden	85	entfällt		
MKW (EC > 12 bis 15)	Boden	85	entfällt		
Nitrobenzol	Boden	100	100		UBA, 1999 (Annahmen)
PCB	Boden	100		0	ATSDR, 1993; EPA, 1988 UBA, 1999 (Annahme)
PCP	Boden	100			UBA, 1999 (Annahme)
Phenole	Boden	100	100		WHO, 1993; Hansen, 1993 Henschler & Lehnert, 1990; Hansen, 1993
Tetryl	Boden	100	50	10	UBA, 1999 (Annahmen)
Tetrachlorethen	Boden	100	50		UBA, 1999 (Annahmen)
Toluol	Boden	100	50		EPA, 1983 Henschler, 1985; EPA, 1983; Lof et al., 1993; IARC, 1999
Trichlorbenzol-1,2,4	Boden	100	100		UBA, 1999 (Annahmen)
Trichlorethan-1,1,1	Boden	100	30		UBA, 1999 (Annahme) Monster et al., 1979; Nolan et al., 1984
Trichlorethen	Boden	100	50		ATSDR, 1997 ATSDR, 1997
Trimethylbenzol-1,3,5;-Isomere	Boden		60		UBA, 1999 (Annahme)
Trinitrobenzol-1,3,5	Boden	100	50	10	UBA, 1999 (Annahmen)
Trinitrotoluol-2,4,6	Boden	100	75	10	UBA, 1999 (Annahmen)
Xylole	Boden	100	65		ATSDR, 1995 ATSDR, 1995

* Bei fehlenden Daten wurde für die organischen Kontaminanten als Standardwert eine Resorption von 50 % der inhalierten Staubmenge angesetzt

** Die Referenzen sind UBA (1999) sowie Eikmann et al. (2010) entnommen

grau hinterlegt von 100 % abweichende angenommene Resorption

Anhang 4: TOC-Anteil / Gesamtgehalt / RV-Gehalt - für TOC-Wertebereich < 10 %

