

## ABSCHLUSSBERICHT TEILVORHABEN 3

# „Resorptionsverfügbarkeit und Expositionsabschätzung Beurteilung des Wirkungspfades Boden-Mensch“

Zeitraum: Juli 2007 bis Februar 2010

Forschungsverbund „Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf der Basis der Verfügbarkeit / Bioverfügbarkeit“ (**BioRefine**)

gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung,  
Förderkennzeichen Projektträger Jülich: 0330765 D

Berlin, 1. November 2010

Prof. Dr. Wolfgang Rotard  
(Projektleitung)

Der Forschungsverbund „Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf der Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit (BioRefine)“ hat eine Handlungsanleitung zur „Untersuchung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen zur Bewertung kontaminierter Flächen“ herausgegeben.

Folgende Teilprojekte wurden in dem Forschungsverbund BioRefine bearbeitet:

**TP 1: Verfügbarkeit von Schadstoffen, innovative Flächennutzung**

Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Terytze  
Freie Universität Berlin  
Institut für Physische Geographie  
AG Organische Umweltgeochemie  
Malteser Str. 74-100, Haus H, 12249 Berlin

**TP 2: Lebensraumfunktion und Abbaupotential**

Dr. Kerstin Hund-Rinke  
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte  
Ökologie (IME)  
Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg

**TP 3: Resorptionsverfügbarkeit und Expositionsabschätzung**

Prof. Dr. Wolfgang Rotard  
Technische Universität Berlin  
Institut für Technischen Umweltschutz  
Fachgebiet Umweltchemie  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

**TP 4: Referenzflächen, praktische Umsetzung und Kommunikation beim Flächenrecycling**

Prof. Dr. Macholz Umweltprojekte GmbH  
Prof. Dr. Rainer Macholz  
Potsdamer Allee 66/68, 14532 Stahnsdorf

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	4
2. Wissenschaftlicher und technischer Stand .....	5
3. Neues qualitatives Modell für den Stoffübergang Bodenpartikeln – Haut .....	6
4. Perkutane Resorptionsverfügbarkeit .....	10
4.1 Material und Methoden zur perkutanen Resorptionsverfügbarkeit .....	10
4.2 Ergebnisse zur perkutanen Resorptionsverfügbarkeit .....	18
4.3 Ausblasversuche zur Ermittlung des Schweißeinflusses .....	21
5. Ingestive Resorptionsverfügbarkeit .....	24
5.1 Material und Methoden zur ingestiven Resorptionsverfügbarkeit .....	24
5.2 Ergebnisse zur ingestiven Resorptionsverfügbarkeit .....	27
6. Bewertung der Resorptionsverfügbarkeit für den Wirkungspfad Boden-Mensch .....	29
7. Voraussichtlicher Nutzen .....	34
7.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten .....	34
7.2 Wissenschaftliche Erfolgsaussichten .....	34
8. Literaturverzeichnis .....	35
9. Anhang .....	37

## 1. Einleitung

Das FV „Resorptionsverfügbarkeit und Expositionsabschätzung - Beurteilung des Wirkungspfad des Boden-Mensch“ über dessen Ergebnisse hier berichtet wird, war Teil des Forschungsverbundes „Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf der Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit (BioRefine)“ im Rahmen des BMBF-Projektverbundes „Forschung für die Reduzierung der Flächeninanspruchnahme und ein nachhaltiges Flächenmanagement (REFINA)“ und dient der Erarbeitung von Bewertungsmaßstäben für kontaminierte Brachflächen (Altlastenflächen). Hauptziel von BioRefine ist die Konzepterstellung zur Flächenbeurteilung auf der Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von Kontaminanten in Hinblick auf das Flächenrecycling unter Berücksichtigung der geplanten Nutzung.

Das Teilvorhaben 3 (TV 3) ist innovativer und integraler Bestandteil des Gesamtvorhabens BioRefine und bezieht sich auf den Wirkungspfad Boden-Mensch. Mit der erstmaligen Einbeziehung der ingestiven und perkutanen Resorptionsverfügbarkeit in die Gefährdungsabschätzung der betrachteten Flächen wird eine realistischere Einschätzung der Gefahren für das Schutzziel Mensch möglich. Als Resorptionsverfügbarkeit wird der messbare prozentuale Massenanteil des Schadstoffes bezeichnet, der aus dem Boden mobilisiert werden kann und für die Resorption zur Verfügung steht, sei es perkutan oder gastro-intestinal. Die tatsächliche Resorption ist daher immer kleiner bis maximal gleich der Resorptionsverfügbarkeit.

Mit den bisher verwendeten konventionellen Bewertungsverfahren wurde aufgrund fehlender Daten vollständige Resorption angenommen, was meistens zu einer großen Überschätzung möglicher Gesundheitsrisiken führte. Die realistischere Gefährdungseinschätzung mit Hilfe der Resorptionsverfügbarkeit ermöglicht effektivere und kostengünstigere Maßnahmen zur Wiedernutzbarmachung bzw. Sanierung kontaminierter Flächen.

## 2. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Für den oralen Aufnahmepfad (gastro-intestinale Aufnahme) wurde die ingestive Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 [1] bestimmt. Diese Norm wurde vom Forschungsnehmer maßgeblich mit erarbeitet und basiert auf einem vom Forschungsnehmer mit entwickelten Simulationsverfahren für die menschliche Verdauung [2].

Gerade bei organischen Schadstoffen kann die perkutane Resorption, also die Aufnahme über die Haut, bei direktem Bodenkontakt möglicherweise relevant sein. Im Gegensatz zur ingestiven und inhalativen Resorption wurden zur perkutanen Resorption jedoch bislang kaum Untersuchungen durchgeführt.

Für die Prüfwertableitung zur perkutanen Aufnahme von bodengebundenen Schadstoffen für die Bewertung von Altlasten in der BBodSchV wurden ein theoretisch hergeleitetes Stofftransportmodell von McKone [3] sowie Experimente von Wester et al. zur Resorption verschiedener Schadstoffe aus Boden am Rhesusaffen herangezogen [5-10].

Das McKone-Modell beschreibt einen stark vereinfachten Diffusionsprozess aus Bodenpartikeln in die Haut unter Berücksichtigung der Henrykonstanten  $K_H$  und der Octanol-Wasser-Verteilungskonstanten  $K_{OW}$  und versucht so eine Abschätzung des perkutan resorbierten Anteils. Dabei wird angenommen, dass die Zwischenräume der obersten Hautschicht (Stratum Corneum) mit Wasser gefüllt sind [3, 4]. Da es sich tatsächlich aber um spezialisierte Lipide handelt, ist diese Annahme falsch und führt zu einer fehlerhaften Modellierung. Außerdem werden die Bodenpartikel als anorganische zerklüftete Partikel angenommen, was nur zum Teil richtig ist. Der Henrykonstante, die ein Maß für die Verflüchtigungstendenz eines Stoffes aus Wasser und damit proportional dem Quotienten aus Dampfdruck und Löslichkeit ist, kommt hierbei eine unangemessen hohe Bedeutung zu.

Stoffe mit einem  $K_{OW}$  zwischen 10 und  $10^6$  werden nach dem McKone Modell gemäß ihrer Henry-Konstanten in 4 Klassen eingeteilt. Entsprechend dieser Einteilung würde die perkutane Resorption dieser Stoffe zwischen 100% und 3% liegen.

Noch problematischer wird das McKone-Modell dort, wo Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit und mittlerem Dampfdruck betrachtet werden. Diese Stoffe verfügen über eine hohe Henrykonstante, werden nach McKone also kaum resorbiert. Tatsächlich aber kann das Adsorptionsvermögen dieser Stoffe an Boden und die damit verbundenen Resorptionsrate recht hoch sein. Die Aufnahme durch die Haut kann daher anhand dieses Modells für diese Stoffe dramatisch unterschätzt werden.

Für sehr lipophile Stoffe mit kleiner Henrykonstante nimmt McKone eine 100%ige Resorption an, die Aufnahme durch die Haut wird hier sehr stark überschätzt. Das bedeutet, dass die Henrykonstante wenig geeignet ist den Stofftransport von auf der Haut haftenden kontaminierten Bodenpartikel in die Haut zu beschreiben – es sei

denn in Verbindung mit Wasser (Schweiß,) wo möglicherweise ein Stoffübergang Wasser-Luft stattfindet.

Poet [11] hat auf Basis eines PBPK-Modells (Physiologically Based Pharmacokinetic Modelling) ein Absorptionsmodell für Perchloroethen ( $C_2Cl_4$ ) aus Boden entwickelt. Die besten Vergleichswerte mit in vivo Versuchen am Menschen ergaben sich für das sog. „Layered Model“, das die folgenden Stoffübergänge berücksichtigt:

- Boden – Luft (Atmosphäre)
- Boden – Stratum Corneum
- Stratum Corneum – Lebende Epidermis / Dermis und
- Lebende Epidermis/Dermis – Blut

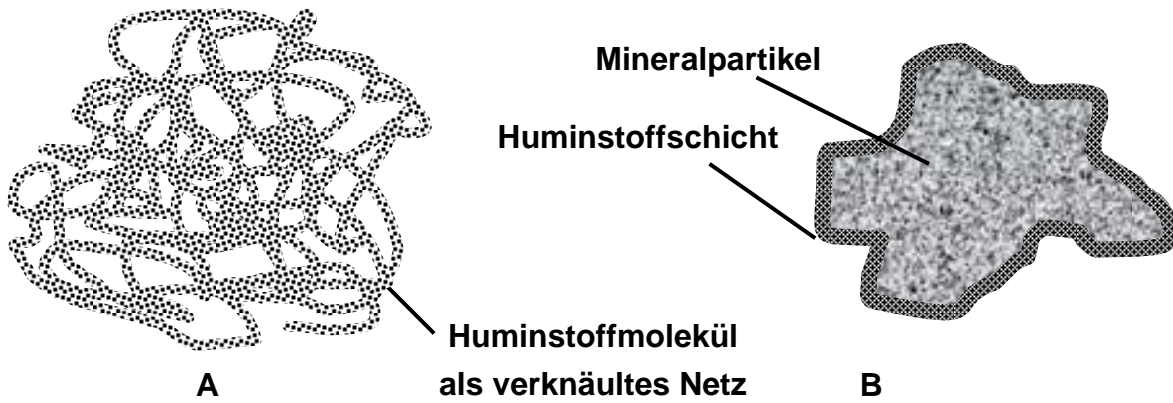
Für weniger flüchtige Stoffe sind keine vergleichbaren Modelle zum Stoffübergang aus auf der Haut haftenden Bodenpartikeln in die Haut in der Literatur vorhanden.

Bei der Ableitung der Prüfwerte für Schadstoffe in Böden in der BBodSchV werden die experimentellen Ergebnisse der Arbeitsgruppe um Wester und Maibach [5-10] zugrunde gelegt, deren Untersuchungen jedoch erheblichen Mängel auf weisen:

Als äußerst kritisch ist der Einsatz frisch kontaminierter Bodenproben einzuschätzen (nach den gemachten Angaben wurde lediglich das Abdampfen des Lösungsmittels abgewartet – exakte Zeitangaben fehlen jedoch, wahrscheinlich sind noch Lösemittelreste vorhanden). Die gewonnenen Erkenntnisse aus der Bodenchemie lassen darauf schließen, dass mit Sicherheit noch keine ausreichende Adsorption oder gar Absorption (siehe unten) der Stoffe an den Boden stattgefunden hat.

### **3. Neues qualitatives Modell für den Stoffübergang Bodenpartikeln - Haut**

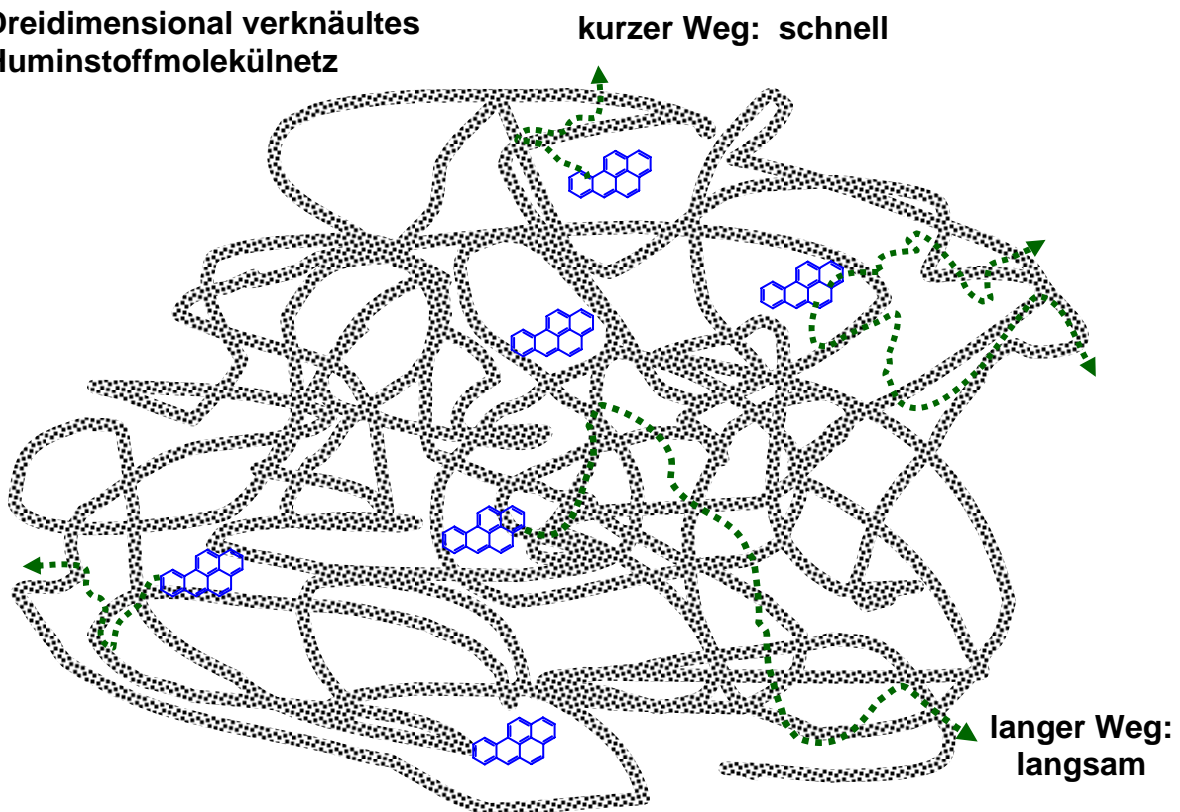
Die organische feine Bodenmatrix die hier betrachtet werden soll und als Gel vorliegt bzw. mineralische Partikel umhüllt, besteht mehr oder weniger aus Mischungen von Huminstoffen (Humine, Huminsäuren, Fulvosäuren), Fetten, Ölen, Wachsen, Lignine, Tannine, Cellulose, Pektine Polysacchariden, Polyphenole, Proteinen usw. Das Huminstoffmolekül oder mehrere liegen als strukturgebender Grundkörper wahrscheinlich als eine Art verknäultes Netz (Abbildung 1) vor, mit dem die vorgenannten Stoffe mehr oder weniger teilweise vermischt sind bzw. durch Van der Waals'sche Kräfte elektrostatisch oder sogar chemisch verbunden sind. Die Knäuelstruktur bzw. der Gelcharakter und damit die Sorptions- und Desorptionsfähigkeit wird beeinflusst durch den Wassergehalt und besonders mehrwertige Kationen ( $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ...). Bei Anwesenheit vieler mehrwertiger Kationen wird die Struktur starrer.



**Abbildung 1:** A: Huminstoffmolekül als vernetztes dreidimensionales Knäuel;  
B: mit Huminstoffschicht überzogenes Mineralpartikel

Wenn die von Huminstoffen umhüllten Bodenpartikel oder die Huminstoffe selbst auf der Haut als dünne Schicht aufliegen, herrscht von innen nach außen ein Konzentrationsgradient, wodurch insgesamt ein steter Diffusionsfluss nach außen auftritt – unter der Voraussetzung, dass die Kontamination im Boden älter und die umgebende Atmosphäre bzw. Haut eine geringere Konzentration aufweist, was meist der Fall sein dürfte. Aufgrund der dreidimensionalen verknäulten Netzstruktur können die Kontaminantenmoleküle nur durch ausreichend große Zwischenräume wandern.

### Dreidimensional verknäultes Huminstoffmolekülnetz



**Abbildung 2:** Modell eines dreidimensional verknäulten Huminstoffmolekülnetzes mit sorbierten BaP-Molekülen, die auf verschiedenen Wegen von innen nach außen diffundieren. Triebkraft der Diffusion ist der Konzentrationsgradient.

Diese Wanderungsbewegung dürfte je nach den sich öffnendem und wieder verengenden Räumen und vor allem je nach den von den begegnenden Molekülgruppen ausgehenden Van der Waals'schen elektrostatischen Anziehungs- oder Abstoßungskräften schneller und wieder langsamer sein. Möglicherweise übt auch der Quellzustand durch Wasser einen wichtigen Einfluss aus. Je tiefer im Knäuel die Kontaminantenmoleküle sitzen, umso länger ist der Wanderungsweg und umso größer ist der Zeitraum der benötigt wird um das Knäuel zu verlassen. Da es insgesamt in allen drei räumlichen Dimensionen keine Vorzugsrichtung im Knäuel gibt verlassen die Kontaminantenmoleküle kontinuierlich das Knäuel nach allen Seiten hin, wobei die Wegstrecke vermutlich nicht linear ist. Zuerst und am schnellsten verlassen die oberflächlich adsorbierten und dann nach und nach die tiefer im inneren des Knäuels adsorbierten Moleküle das Huminstoffknäuel, wodurch im Laufe der Zeit die Desorption sich verlangsamen sollte.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Desorption unter Übertritt des Kontaminantenmoleküls in die Gasphase bzw. in einer das Knäuel umgebenden Flüssigkeit (Schweiß) und stehen somit für die Adsorption an der Hautoberfläche und damit für eine Resorption zur Verfügung. Die der Adsorption an die Hautoberfläche nachfolgenden Schritte, die Diffusion durch die Haut bis in die Blutbahn werden nicht mehr betrachtet, weil sie nicht als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden und daher für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit per Definition auch nicht von Bedeutung sind.

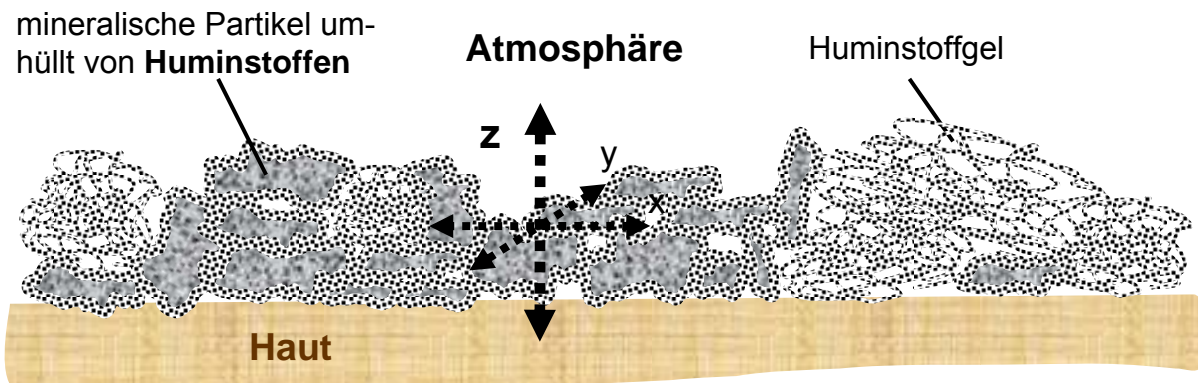
Die Diffusionsrichtungen  $+z$  und  $-z$  sind gleichberechtigt, es wird deshalb angenommen, das die Hälfte der Stoffmassenflüsse in die Atmosphäre, die andere Hälfte auf die Haut gelangt und damit für eine perkutane (dermale) Resorption zur Verfügung stehen! Die Diffusionsrichtungen  $x$  und  $y$  brauchen nicht berücksichtigt zu werden.

Der Stoffmassenfluss bzw. Stoffmengenstrom durch die Fläche  $A$  ließe sich mit dem 1. Fickschen Gesetz berechnen, wenn alle notwendigen Parameter bekannt wären:

$$J_i = - A \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} = \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

Zwar ist die Bodenpartikel bedeckte (durchströmte) Fläche  $A$  bekannt bzw. leicht ermittelbar aber der molekulare Diffusionskoeffizient ist nur in seiner Größenordnung wegen des Gelcharakters der Matrix abschätzbar. Der Konzentrationsgradient dagegen ist unbekannt, weshalb die Gleichung nicht nutzbar ist.





**Abbildung 3:** Diffusionsrichtungen im Modell „Bodenpartikel auf der Haut“

Aber aus dem 2. Fickschen Gesetz für die Beschreibung der instationären Diffusion

$$\frac{dc_i}{dt} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}$$

kann nach Einstein und Smoluchowski die Diffusionsdistanz  $z_\sigma$  abgeleitet und abgeschätzt werden:

$$z_{\sigma}(68,3\%) = \sqrt{2 \cdot D_i \cdot t}$$

Die Diffusionsdistanz  $z_\sigma$  bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit ein Molekül bei einer Entfernung  $< z_\sigma$  anzutreffen bei 68,3% liegt, bzw. dass dieser Prozentsatz an Molekülen noch nicht weiter als  $z_\sigma$  diffundiert ist. Bei  $2z_\sigma = z_{2\sigma}$  sind bereits 95,5 % der Moleküle noch nicht weiter als  $z_{2\sigma}$  gewandert.

$$z_{2\sigma}(95,5\%) = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot D_i \cdot t}$$

Folgende Abschätzungen zeigen wie weit die Kontaminantenmoleküle wandern können unter Annahme mittelgroßer Moleküle und 20 °C Umgebungstemperatur:

Diffusionskoeffizienten in Luft:  ${}^aD_i \approx 0,36 \text{ m}^2/\text{h}$

Diffusionskoeffizienten in Wasser:  ${}^lD_i \approx 3,6 \text{ mm}^2/\text{h}$

Diffusionskoeffizienten in Feststoffen:  ${}^sD_i \approx 35,4 \text{ }\mu\text{m}^2/\text{h}$

Nach 8 Stunden sind 95,5% der Moleküle in Luft nicht weiter als 5 m gewandert in Wasser nicht weiter als 15 mm und in Feststoffen nicht weiter als 48  $\mu\text{m}$  gewandert.

Die Huminstoffmatrix wird wahrscheinlich nicht Festkörper- sondern eher Geleigenschaften aufweisen – wodurch der Diffusionskoeffizient etwa zwischen Festkörper und Wasser liegen dürfte, was zur Folge hätte, dass 4,5 % der Kontaminantenmoleküle nach 8 Stunden eine Wegstrecke  $> 1\text{mm}$  und 95,5%  $< 1\text{mm}$  im Gel zurückgelegt haben könnten. Da die Wanderungswege nicht linear sind bedeutet dies keinesfalls, dass eine 1mm dicke Schicht durchwandert wird!

Aufbauend auf diesen Überlegungen wird angenommen, dass nur die Hälfte des Stoffanteils der Kontaminanten, der aus den Bodenpartikeln in die Gasphase gelangt, auch an der Hautoberfläche adsorbiert und schließlich absorbiert und somit aufgenommen (resorbiert) wird und in die Blutbahn gelangen kann.

#### 4. Perkutane Resorptionsverfügbarkeit

##### 4.1 Material und Methoden zur perkutanen Resorptionsverfügbarkeit

Als perkutane Resorptionsverfügbarkeit [2] wird der prozentuale Übergang der Schadstoffe von der Bodenprobe in die Gasphase der Diffusionszelle bezeichnet. Bezugsgröße ist der durch erschöpfende Lösemittel-Extraktion und anschließender Analyse bestimmte Gesamtgehalt der Stoffe  $i$  in der Bodenprobe  $w_{i,B}$  [ng/g]. Die aus der Bodenprobe in die Gasphase mobilisierte Masse  $^p m_{i,mob}$  [ng] des Stoffes  $i$  erhält man durch Analyse der Sorptionsröhrchen mittels Thermo- oder Lösemitteldesorption.

Die perkutane Resorptionsverfügbarkeit  $^p R_i$  [%] des Stoffes  $i$  wird berechnet aus dem Produkt aus mobilisierter Masse  $^p m_{i,mob}$  [ng] und 100 %, dividiert durch das Produkt aus bestimmten Gesamtgehalt  $w_{i,B}$  [ng/g] des Stoffes  $i$  in der Bodenprobe und der eingewogenen Masse  $m_B$  [g] der auf die Membran aufgetragenen Bodenprobe:

$$^p R_i = ^p m_{i,mob} \cdot 100\% / w_{i,B} \cdot m_B$$

Aufbauend auf früheren eigenen Untersuchungen mit einer Vorläuferdiffusionszelle, auf der die Diffusionszelle in Abbildung 4 aufbaut, wurden folgende anzustrebende Versuchsbedingungen herausgearbeitet:

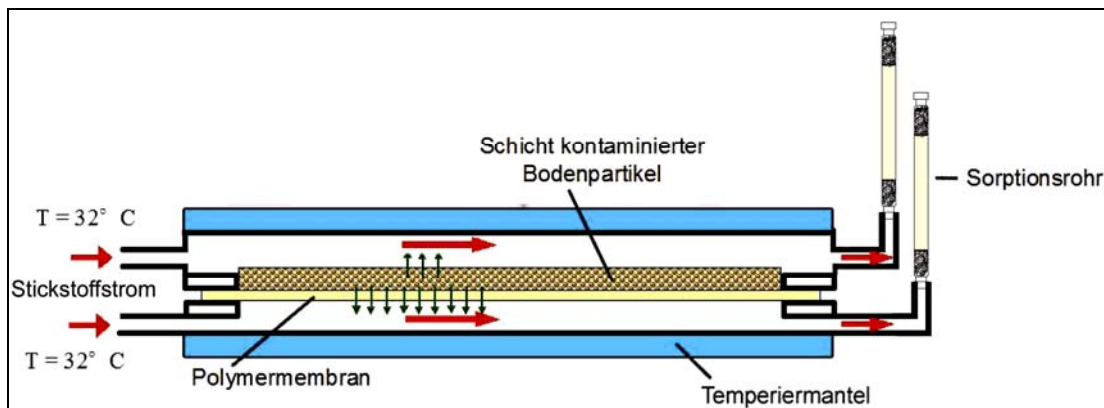
- Über den Bodenpartikeln der Probe in der Diffusionszelle wird eine leichte Luftbewegung durch einen Luftstrom gewährleistet, um möglichst reale Bedingungen abzubilden [12].
- Nach [13] kann bei einer Haut-Auftragsmasse von  $1,7 \text{ mg/cm}^2$  davon ausgegangen werden, dass der größte Teil des Schadstoffes mit der Haut in Berührung kommt. Eine derart geringe Masse pro  $\text{cm}^2$  Hautoberfläche bedingt Schichtdicken von nur ca.  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , was zur Konsequenz hat, dass der Bodenpartikeldurchmesser nur  $d_p \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$  betragen dürfte. Derart kleine Partikel müssten durch Sieben des Bodens hergestellt werden. In [14] wird behauptet, dass die Bodenschichtdicke bei Einhaltung einer bestimmten "Mindestbeschichtung" einen eher vernachlässigbaren Einfluss auf die Resorbierbarkeit der Substanzen hat.
- Während der Expositionszeit erfolgte eine regelmäßige Probenahme, um nicht nur die gesamte Masse des Stoffübergangs sondern auch wenn möglich, seinen zeitlichen Verlauf darzustellen.

Folgende Arbeitshypothesen lagen den Untersuchungen zugrunde:

- Die Desorption von an Bodenpartikel adsorbierten Stoffen sollte mit abnehmendem Dampfdruck und zunehmendem  $K_d$ -Wert der Substanzen abnehmen.
- Die Desorption von an Bodenpartikel adsorbierten Stoffen sollte in Böden mit hohem Gehalt an org. C geringer sein als in Böden mit niedrigem org. C.
- Der gesamte Freisetzungsprozess der Stoffe ist ein kontinuierlicher aber nicht linearer Prozess. Die Desorption der adsorbierten, d.h. an der Oberfläche gebundenen Stoffe erfolgt schneller als die der absorbierten Stoffe!
- Die Desorption von an Bodenpartikel sorbierten Stoffen nimmt mit zunehmendem Alter der Kontamination ab! Diese Abnahme gilt insbesondere für Böden mit hohem organischen Kohlenstoffgehalt, da der organische Gehalt maßgebend für die Sequestrierung von Stoffen ist!

Bei der Abschätzung der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit mittels eines Modellsystems ist es wichtig, konstante Bedingungen zu schaffen, um reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse zu ermöglichen. Die Temperatur, welche der Hautoberfläche entsprechen soll, muss konstant gehalten werden können. Der Fluss der Luft die über die Bodenpartikel strömt soll den atmosphärischen Abtransport, der Fluss der Luft unterhalb der Membran soll den Transport der Schadstoffe auf die Hautoberfläche simulieren, müssen regelbar sein. Des Weiteren sollte eine geeignete permeable Membran verwendet werden, die einerseits voll durchlässig für die Schadstoffe andererseits undurchlässig für die Bodenpartikel ist. Um dies zu gewährleisten ist ein Versuchsaufbau (Diffusionszelle) entwickelt worden, in dem sich genannten Faktoren kontrollieren lassen, um reale Bedingungen möglichst gut abzubilden. entwickelt. Die Diffusionszelle besteht aus zwei voneinander getrennten Glashalbrohren (Ø). Beide Hälften werden in einem Gestell mit den planen Schliifffläche unter Verwendung einer Dichtung zusammengelegt und fixiert. Beide Hälften sind jeweils doppelt verglast, um sie durch einen Wasserstrom auf konstanter Temperatur halten zu können. Das Wasser wird in einem Wasserbad (W13) der Firma Haake auf eine Temperatur von 32°C erwärmt. Dies entspricht der durchschnittlichen Temperatur der Hautoberfläche. Die Länge im Innenraum der Zelle beträgt 12 cm, der Radius 1 cm. Somit ergibt sich ein Volumen von ca. 38 cm<sup>3</sup>. Zwischen beiden Hälften wird eine Membran eingespannt. Zur Abdichtung wird die Membran zwischen zwei Vitondichtungen gelegt. Ursprünglich wurde als Dichtung Teflon verwendet, da jedoch immer wieder bei den Versuchen temporäre kleine schwer aufzuspürende und zu lokalisierende Leckagen auftraten wodurch die Ergebnisse nicht reproduzierbar waren, wurde Teflon schließlich verworfen. Die freie Fläche der Membran hat die Maße 2 cm x 10 cm und beträgt 20 cm<sup>2</sup>. Anstelle der Membran wurde bei speziellen Untersuchungen auch eine un-

durchlässige Alufolie verwendet. Bei den Untersuchungen werden die Bodenpartikel gleichmäßig auf dieser Fläche verteilt.



**Abbildung 4:** Diffusionszelle

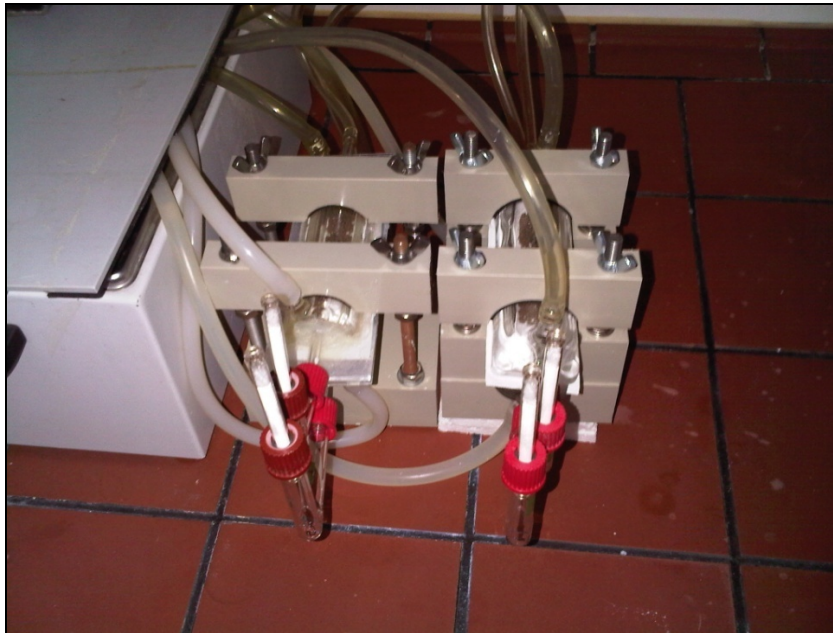
Die eingespannte Membran sollte keine oder eine nur geringe Barrierefunktion gegenüber den Schadstoffen besitzen. Im Versuch wird eine Membran verwendet, die vollständig aus PTFE besteht. Die Membran der Firma Donaldson (Tetratex ePTFE-Membran) hat einen Porendurchmesser von 1,5  $\mu\text{m}$  und besitzt eine Luftdurchlässigkeit von 25 bis 55  $\text{L}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$

Der Innenraum der Diffusionszelle wird mit reinem Stickstoff durchströmt. Die Durchflüsse auf Ober- und Unterseite der Membran können dabei mittels eines Messrohrs der Firma Aalborg (200 mL/min; Länge: 150 mm) separat voneinander geregelt werden. Die Zuleitung des Stickstoffs wird durch das Wasserbad geführt, um den Stickstoff auf die Temperatur der Diffusionszelle zu erwärmen. An beiden Auslässen (Ober- und Unterseite) werden Sorptionsröhrchen über rechtwinklige Doppelgewinderohre (GL 14) mit Hilfe von Gleitdichtungen aus PTFE gasdicht angeschlossen. Durch die senkrechte Lage der Sorptionsröhrchen werden präferentielle Flüsse vermindert und eine gleichmäßigere Belegung erreicht. Die Röhrchen werden jedoch nicht gekühlt, da es beim Betrieb zur Kondensation von Wasser in den Röhrchen kommt. In 05 sind zwei parallel betriebene Zellen zu sehen.

Nach Gebrauch der Zelle werden beide Zellenhälften mehrfach mit Methanol zur Reinigung gespült, um evtl. anhaftende BTEX-Moleküle zu entfernen bzw. mit Toluol, um evtl. anhaftende PAK-Moleküle zu entfernen. Die Vitondichtungen werden mit Methanol bzw. Toluol überschichtet und mindestens eine Stunde in einem Ultraschallbad gereinigt. Anschließend werden sie über Nacht bei 120°C in einem Trockenschrank ausgeheizt.

Beim Betrieb der Diffusionszelle mit Bodenpartikeln beeinflussen neben der Desorption (Stoffübergang Bodenpartikel-Gasphase), die Strömungsgeschwindigkeit und der Transportwiderstand der Membran das Verhältnis zwischen dem Stoffanteil, wel-

cher die Membran passiert und dem Anteil, welcher in der oberen Zellenhälfte verbleibt und abtransportiert wird.



**Abbildung 5:** Zwei Diffusionszellen mit Sorptionsröhrchen in Betrieb

Der Widerstand der Membran ist so gewählt, dass sie eine möglichst hohe Durchlässigkeit für gasförmige unpolare bis wenig polare organische Stoffe zeigt, um den Widerstand zu minimieren. Dabei eignet sich eine Membran aus PTFE mit einem großen Porendurchmesser. Diese Membranen zeigen eine hohe Durchlässigkeit für BTEX und andere KW. An der Oberfläche der Membran werden sie zudem weder zersetzt noch nennenswert sorbiert [15].

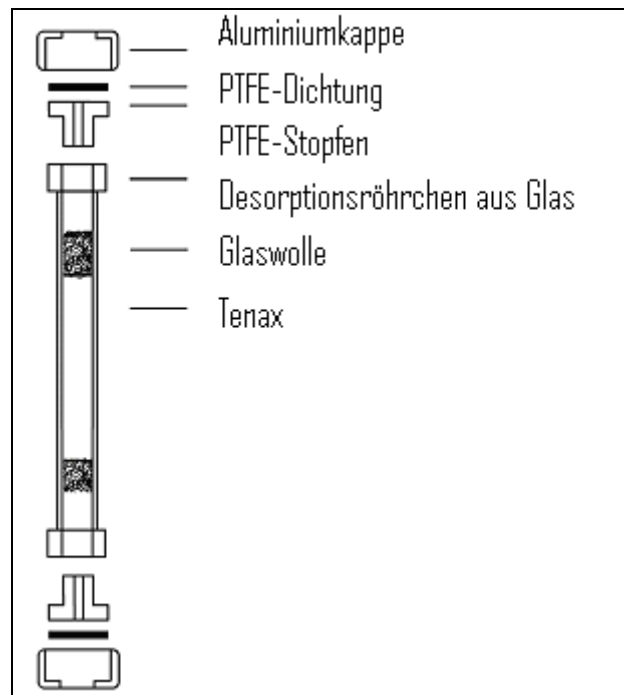
Der Übergang eines methanolischen BTEX-Standards auf Alufolie in die Gasphase erfolgt rasch in weniger als 5 min. Auch der Stoffdurchgang durch die Membran vollzieht sich ebenfalls ausreichend schnell in weniger als 10 min. Bei der Ausgasung von BTEX aus Bodenpartikeln zeigt sich hingegen, dass dieser Prozess weitaus langsamer ist. Im Versuch war dieser Prozess erst nach ca. 240 min abgeschlossen. Die Diffusion ist im Vergleich zur Konvektion sehr langsam. Deswegen spielt die Strömungsgeschwindigkeit beim Betrieb der Zelle eine untergeordnete Rolle, sie muss ausreichend groß sein, um den Abtransport zum Sorptionsröhrchen zu gewährleisten, darf aber nicht zu groß sein, um einen Durchbruch zu vermeiden.

Ursprünglich war geplant, die obere Hälfte der Diffusionszelle mit einem geringeren Gasfluss (wenige ml pro Minute) als die untere zu betreiben, um oben den Abtransport der desorbierten Stoffe durch die Atmosphäre zu simulieren. In der unteren Hälfte sollte der Gasfluss so hoch sein, dass der Abtransport der durch die Membran diffundierenden Stoffe ausreichend schnell sein sollte. Da jedoch durch den Transport-

widerstand der Sorptionsröhrchen insbesondere bei Füllung mit Kieselgel der Druck in der unteren Hälfte so groß war, dass ein nennenswerter Stickstoffstrom durch die Membran in die obere Hälfte gelangte wurde die Konzeption geändert und die Gasströme oben und unten angeglichen.

Bei den Versuchen werden bei einem Fluss von 20mL/min hohe Wiederfindungsraten erzielt. Daher wird die Zelle im späteren Versuch mit Bodenproben auf Membranen bei einem Fluss von 20 mL/min betrieben. Diese geringe aber ausreichende Strömungsgeschwindigkeit garantiert auch bessere Wiederfindungsraten bzw. eine gute Dichtigkeit der Diffusionszelle.

Ein weiteres Kriterium für einen erfolgreich durchgeführten Versuch ist auch die Wahl des richtigen Sorptionsmaterials. Für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von BTEX-belasteten Böden hat sich Tenax [21, 22] als geeignet erwiesen. In die Desorptionsröhrchen aus Glas mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Länge von 85 mm werden mit 0,35 g Tenax TA befüllt. Die Röhrchen werden auf beiden Seiten mit einem Stopfen aus Glaswolle und mit einem PTFE-Stopfen versehen. Anschließend werden sie mit einer Aluminiumkappe mit PTFE-Dichtung verschlossen. 0 zeigt schematisch ein Sorptionsröhrchen. Vor der Verwendung im Versuchsaufbau werden die Röhrchen thermisch bei 300 °C unter einem Stickstofffluss von 100mL/min für 2 Stunden konditioniert; vor ihrem allerersten Gebrauch werden sie bei 300°C für 24 Stunden gereinigt.



**Abbildung 6:** Sorptionsröhrchen für die Thermodesorption

Nach der Beaufschlagung wurden die Sorptionsröhrchen analysiert. Im Falle von Tenax / BTEX erfolgte die direkte Thermodesorption (Combi Pal mit Thermodesorptionseinheit von CTC Analytics) der Röhrchen bei 250°C in einem Heliumstrom von 50 mL/min für 10 min unter Kryofokussierung der desorbierten Substanzen bei – 50°C am Anfang einer Kapillartrennsäule im PTV-Injektor (UNIS 2100 von Jas). Anschließend wurde der PTV mit einer Heizrate von 720°C/min auf 250°C unter einem Trägergasstrom von 1 mL Helium aufgeheizt und die Analyte mittels GC-MS (HP 6890-MSD 5973) analysiert. Folgendes Temperaturprogramm für die Kapillartrennsäule (Agilent DB 624, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 1,4 µm) wurde verwendet: 30°C, 1 min, 15°C/min bis 240°C, 5 min. Der MSD wurde im SIM Modus betrieben (m/z 77, 78, 91, 92, 106), die Transferline Temperatur betrug 240°C.

Für die Untersuchung von PAK wurde Kieselgel (0,2 g, zur Reinigung mit Toluol und Pentan eluiert und anschließend mit Stickstoff trocken geblasen) als Sorbenz an Stelle von Tenax gewählt. Die Desorption erfolgte durch Elution mit 5 mL Toluol, da höherkernige PAK unzerstört nicht thermodesorbierbar sind. Anschließend erfolgte die Analyse mittels GC-MS.

Sowohl Tenax als auch Kieselgel als Sorbenz waren aufgrund ihrer Eigenschaften, Wiederfindungsraten und Durchbruchvolumina für die zu untersuchenden Stoffe und Untersuchungszeiträume von 6 h für BTEX und 24 h für PAK je Sorptionsröhrchen geeignet.

Die Kalibrierung der Tenax adsorbierten BTEX wurde folgendermaßen durchgeführt: Aus einem zertifizierten BTEX-Gemisch der Firma LGC Standards (Bezeichnung: NE 4622) mit 100 µg/mL je BTEX wurden zwei Stammlösungen durch Verdünnung mit Methanol hergestellt. Aus diesen Stammlösungen wurden vier Kalibrierlösungen unterschiedlicher Konzentration durch Verdünnung mit Methanol hergestellt. So sollte ein Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1 ng je BTEX abgedeckt werden. Die Stamm- und Kalibrierlösungen wurden in Kapillarfläschchen mit einem Volumen von 10 mL hergestellt.

In einem Doppelgewinderohr aus Glas ist auf der einen Seite mittels einer PTFE-Gleitdichtung das Sorptionsröhrchen eingespannt, auf der anderen Seite befindet sich ein PTFE-beschichtetes Septum (Abbildung 7).

Mit einer gasdichten Mikroliterspritze wird durch das Septum eine definierte Masse BTEX-Kalibrierstandard (Kalibriermasse) direkt auf die Glaswolle innerhalb des Sorptionsröhrchens gegeben. Anschließend wird für 10 min ein Stickstoffstrom von 100 mL/min über die Glaswolle durch das Röhrchen geleitet. Dabei verdampfen die Analyte vollständig und sorbieren vollständig auf Tenax. Die Umgebungstemperatur wird konstant auf 40 C gehalten, um vergleichbare Messwerte zu erhalten. Um dies zu gewährleisten, findet der Versuch in einem Gaschromatographieofen statt. Auf

diese Weise werden für jede Kalibriermasse drei Kalibrierproben hergestellt. Anschließend werden die so hergestellten Kalibrierproben mittels GC-MS analysiert und die ermittelten Peakflächen über die aufgegebene Kalibriermasse aufgetragen und eine Kalibrierfunktion berechnet.



**Abbildung 7:** Doppelgewinderohr mit Sorptionsröhrchen

Für die Bestimmung der PAK wurden die mit Kieselgel befüllten Sorptionsröhrchen vor dem Gebrauch mit Toluol und Pentan gespült, bei 110 °C im Stickstoffstrom getrocknet und danach verschlossen und in einer Glasflasche aufbewahrt. Die bei den Versuchen mit Analyt beaufschlagten Röhrchen wurden ebenfalls sofort nach Versuchsende verschlossen und bis zur Analyse in Glasflasche im Kühlschrank aufbewahrt.

Die beaufschlagten Sorptionsröhrchen wurden mit 5 ml Pentan in ein Reagenzglas eluiert (ca. 2,5 ml Pentan unter Druck auf Kieselgelröhrchen gegeben, bis keine Luftblasen mehr sichtbar, Rest unter Schwerkraft „durchtropfen lassen“). Anschließend wurde das Eluat mit 30 µl Dekan als Keeper versetzt, mit Stickstoff bis auf ca. 30 µl (Kontrolle durch Sichtmarke auf Reagenzglas) konzentriert, danach 1 µl SP 1 (deute-



rierter PAK-Standard) hinzugegen und schließlich ins Messvial überführt. Die quantitative Analyse erfolgte mit GC-MS durch Injektion von 1 – 2 µL (300 °C splitless, purge flow: 50 ml/min, 1,5 min) und Trennung über eine Agilent DB 5 ms Kapillarsäule (Länge: 30 m , Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 1,4 µm) bei einem konstanten Trägergasfluss von 1 ml/min He, mit folgendem Temperaturprogramm: 100°C, 1,5 min, 25°C/min auf 180°C, 6°C/min auf 240°C, 8 min, 6°C/min auf 310°C, 3 min. Der MSD wurde im SIM Modus bei einer Transferline- und Quelltemperatur von 280°C betrieben, mit folgenden m/z 178, 202, 228, 252, 276, 278.

Die Kalibrierung erfolgte dabei durch direkte Injektion verschiedener Kalibrierlösungen (EPA Standard mit 16 PAK). Die nach der Konzentrierung zugegebenen deuterierten Standards dienen zur Volumenkorrektur.

Für die Bestimmung der PAK-Bodengehalte wurden die gesiebten (< 2 mm) Bodenproben nach DIN ISO 18287 [24] mit dem Soxhlet extrahiert und die gereinigten und konzentrierten Extrakte mittels GC-MS analysiert.

Untersuchungen zu den Randbedingungen einer Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von MKW zeigten, dass weder das Verfahren der Thermodesorption noch die Lösemittlextraktion der Sorptionsröhrchen für den geforderten Summenparameter C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> der MKW anwendbar ist. Nach DIN ISO 16703 [23] muss der Summenparameter MKW durch eine split/splitlos Injektion einer Lösung mittels GC-FID bestimmt werden. Die Thermodesorption von MKW ist damit nicht DIN-Konform. Allerdings ist das DIN-Verfahren aufgrund der geringen Empfindlichkeit des FID auch generell nicht für die hier zu untersuchende Problematik geeignet. Da sich ein MKW-Gemisch zu dem noch aus leicht- und schwerer flüchtigen Verbindungen zusammensetzt, ist die Lösemittlextraktion wie bei den PAK wenig geeignet, aufgrund zu hoher Verluste für die Leichtflüchter. Aus diesen Gründen konnte die Bestimmung der dermalen Resorptionsverfügbarkeit der MKW nicht zu Ende geführt werden.

Zwar hat der Auftragnehmer eine Dissertation betreut, bei der die MKW zu mehreren Gruppen zusammengefasst und diese dann jeweils mit Kalibriergemischen mit GC-MS quantifiziert wurden [16]. Aber diese Methode eignet sich ebenfalls nicht für die Problematik, da die MKW zu unterschiedliche Eigenschaften insbesondere bei den Dampfdrücken, Responsefaktoren etc. aufweisen. Untersuchungen zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Einzelsubstanzen aus dem Bereich der MKW sind viel versprechender und werden im Rahmen einer separaten Dissertation im FG Umweltchemie weitergeführt.

Da aber die BTEX auch Bestandteil von MKW sind besteht immerhin mit den Ergebnissen dieser Arbeit doch die Möglichkeit von Analogieschlüssen und somit eine grobe Einschätzung der leicht bis mittelflüchtige Fraktionen der MKW.

## 4.2 Ergebnisse zur perkutanen Resorptionsverfügbarkeit

Die für die perkutane Resorption zur Verfügung stehenden Schadstoffmoleküle sind die, die unter den gewählten Versuchsbedingungen einerseits mit dem Inertgasstrom aus dem Oberteil der Zelle zum Sorptionsröhrchen transportiert werden und andererseits die Membran passierenden und mittels Inertgasstrom in ein Sorptionsröhrchen geführten und dort aufgefangenen Schadstoffmoleküle. Die desorbierten Stoffmassen die die Membran passierten (Fluss unterhalb der Membran) waren nur gering von der aufgetragenen Bodenmasse abhängig, wie Versuche mit 8 verschiedenen auf die Membran aufgetragenen Bodenmassen zwischen 1,2 und 2,4 g zeigten. Es wurde dabei ein Anstieg um 16 % bei einer rel. Standardabweichung von 17% beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde in der oberen Zellenhälfte (über der Membran) mit 77 % eine größere Abhängigkeit von der aufgetragenen Bodenmasse gefunden und damit auch eine insgesamt höhere desorbierte Masse. Grund dafür ist der direkt über den aufgetragenen Boden strömende Stickstoff und der Transportwiderstand der Membran, der zu einer verzögerten Abgabe führt. Im Folgenden wurden nur die Werte oberhalb der Membran berücksichtigt, um die maximal mögliche desorbierte Masse zu erhalten (schlimmster Fall) und auf der sicheren Seite zu liegen.

Um Aussagen über die potentielle Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im Boden treffen zu können, muss der Gesamtgehalt des jeweiligen Schadstoffes bekannt sein, da die Resorptionsverfügbarkeit der prozentuale Übergang des Schadstoffes vom Boden auf die Sorptionsröhrchen bei der Bestimmung der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit ist.

Allgemein ist die Bestimmung von leichtflüchtigen Substanzen im Boden schwierig, da es durch Verflüchtigung zu großen Verlusten kommen kann. Es ist ausschließlich mit gasdichten Gefäßen und Instrumenten zu arbeiten.

Um den Gesamtgehalt an BTEX im Boden zu bestimmen, was mittels Fest-Flüssig-Extraktion [15, 16] aufgrund des geringen Gehaltes an BTEX nicht möglich war, wurde der Boden bei 250°C für 10 min in einem Stickstoffstrom unter Kryofokussierung thermodesorbiert und der Gehalt anschließend mit GC-MS bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte dabei nach der unter Arbeitspaket 1.1.1. genannten Methode. Bei der Thermodesorption des Bodens gibt es eine Vielzahl von Faktoren, die zu beachten sind. Dies sind vor allem die Temperatur, die Desorptionszeit und der Inertgasstrom. Je höher die Temperatur eingestellt wird, desto schneller und vollständiger ist die Desorption. Die Desorptionszeit verkürzt sich demnach mit steigender Temperatur. Jedoch desorbieren bei höheren Temperaturen auch Substanzen, welche Grundrauschen erhöhen. Durch höhere Inertgasströme wird die Desorption zwar beschleunigt, jedoch kann es bei zu hohen Inertgasströmen zu Durchbrüchen kommen.

Die Widerfunde lagen bei dieser Methode jedoch auch nach Mehrfachdesorption unter 10 %.

Tabelle 1 zeigt als Ergebnis der Messungen mit der Diffusionszelle die jeweiligen Massen der untersuchten Stoffe, die aus den Bodenpartikeln in die Gasphase übergetreten sind und die daraus berechnete perkutane Resorptionsverfügbarkeit.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit für BTEX (n= 3)

1	2	3	4	5	6	7
Stoff	Probe	BTEX Boden- gehalte  [ng/g TM]	Masse Boden in Zelle  [g]	Masse BTEX in Zelle  [ng]	Diffusionszelle: nach 6 h  desorbierte Masse BTEX  [ng]	<b>perkutane Resorptions- verfügbarkeit</b>  <u>100 x Spalte 6</u> Spalte 5  [%]
Ethyl- benzol	a	0,85	2,37	2,01	0,70	35
	b	0,85	2,39	2,03	0,74	36
	c	0,85	2,55	2,16	0,69	32
	Mittel					<b>34</b>
Summe m- und p- Xylol	a	1,74	2,37	4,12	1,97	48
	b	1,74	2,39	4,16	2,05	49
	c	1,74	2,55	4,44	1,81	41
	Mittel					<b>46</b>
o-Xylol	a	1,21	2,37	2,86	0,52	18
	b	1,21	2,39	2,89	0,56	19
	c	1,21	2,55	3,08	0,56	18
	Mittel					<b>18</b>

Für die Bestimmung der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit der BTEX (hier nur Ethylbenzol und Xylole) wurde ein künstlich kontaminierter Boden verwendet, da die Böden der realen Liegenschaften, die für das Projekt genutzt werden sollten luftgetrocknet waren und somit keine leichtflüchtigen Substanzen mehr nachgewiesen werden konnten. In einer 250 mL Schottflasche wurden 250g luftgetrockneter Boden (KU-2) eingewogen, mit einer Mikroliterspritze 600 µL einer methanolischen BTEX-Lösung hinzu gegeben, mit einem teflonkaschiertem Schraubdeckel verschlossen, anschließend zusätzlich mit Parafilm gasdicht versiegelt und 24 h über Kopf geschüt-

telt. Die Probe wurde dann im Kühlschrank 90 Tage bei 5°C zur Alterung gelagert. Der BTEX-Gehalt der künstlich kontaminierten Bodenprobe ergab sich anfänglich aus der Einwaage (je 2,4 ng/g Boden).

Von den im Rahmen des Verbundprojektes untersuchten kontaminierten Flächen im Raum Berlin/Brandenburg wurden durch den Projektpartner aus TP 4 (Prof. Macholz) Bodenproben (Tabelle 2) gezogen und durch den Projektpartner des TP 1 (Prof. Terytze) wurden die Böden aufbereitet und zur Verfügung gestellt. Nähere Informationen zu den Standorten, zur Bodenprobenahme sowie Aufbereitung und Charakterisierung der Böden können den Berichten zu den Teilprojekten TP1 und TP4 entnommen werden.

**Tabelle 2:** Charakterisierung der verwendeten Bodenproben

	Innerstädtische Industriebrache			Ehem. Industriefläche			Ehem. militär. Werkstatt		ehem. Militär
	HO-1	HO-2	HO-3	WO-2	WO-3	WO-4	KU-1	KU-2	FZ-1
<b>Bodencharakterisierung %</b>									
C-org.	0,23	2,32	1,90	3,48	6,5	1,56	1,13	0,47	1,57
Humusgehalt	0,40	3,99	3,27	5,99	11,18	2,68	1,94	0,81	2,70
Bodenart*	Ss	Su2	Ss	Su2	Sl2	Ss	Ss	Ss	Ss

Für die Bestimmung der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit der PAK wurden die Modellböden HO-1, HO-3 (beide innerstädtische Industriebrache ohne Mischkontamination mit MKW) genutzt. Der PAK-Gehalt der Bodenproben wurde nach DIN ISO 18287 [24] bestimmt, die Ergebnisse sind im Anhang dargestellt (Tabelle 9 -10).

**Tabelle 3:** Ergebnisse der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit PAK, Boden HO-1

1	2	3	4	5
	innerstädtische Industriebrache <b>Probe HO-1</b>			
Masse Boden in Zelle  5,52 g	PAK Boden- gehalte  [ng/g TM]	Masse PAK in Zelle  [ng]	Diffusionszelle nach 19 h	<b>perkutane Resorptions- verfügbarkeit</b>
			desorbierte Masse PAK  [ng]	<u>100 x Spalte 4</u> Spalte 3  [%]
Phenanthren	9.600	52.992	1,47	<b>0,003</b>
Benzo[b]fluoranthen	7.650	42.228	1,32	<b>0,003</b>
Indeno(1,2,3-cd) pyren	4.850	26.772	0,37	0,001

Für die perkutane Resorption von PAK wird in [17] ein Wert von 100 % angenommen. Bei den durchgeführten Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit der PAK lagen die nach 19 h bzw. 24 h gemessenen Werte meist im Bereich der Blindwerte. Tabelle 3 und 4 zeigen die Ergebnisse für die PAK, die eine ausreichend große Desorption, bzw. die eine ausreichend hohe Kontamination aufwiesen und mit dem Verfahren nachgewiesen werden konnten. Es zeigt sich, dass die gefundenen Resorptionsverfügbarkeiten maximal 0,024 % betragen.

**Tabelle 4:** Ergebnisse der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit PAK, Boden HO-3

1	2	3	4	5
	<b>innerstädtische Industriebrache Probe HO-3</b>			
Masse Boden in Zelle:  3,56 g	PAK Boden- gehalte  [ng/g TM]	Masse PAK in Zelle  [ng]	Diffusionszelle nach 19 h  desorbierte Masse PAK  [ng]	<b>perkutane Resorptions- verfügbarkeit</b>  <u>100 x Spalte 4</u> Spalte 3  [%]
Phenanthren	4.550	16.198	3,90	<b>0,024</b>
Fluoranthren	16.000	56.960	0,76	<b>0,001</b>
Pyren	14.000	49.840	0,89	<b>0,002</b>
Benz(a)anthracen	9.300	33.108	0,71	<b>0,002</b>
Benzo[k]fluoranthren	4.950	17.622	2,11	<b>0,012</b>

#### 4.3 Ausblasversuche zur Ermittlung des Schweißeinflusses

Ausgehend von den perkutanen Resorptionsverfügbarkeiten für PAK wurde noch ein einfacher Ausblasversuch (Abbildung 8) unabhängig von der Diffusionszelle durchgeführt, mit dem die Wirkung der Sättigung des Bodens mit einer künstlichen Schweißlösung untersucht werden sollte, da in der Diffusionszelle ist es nicht möglich war den aufgebrauchten Boden mit Schweiß zu sättigen, ohne die Membran-Barriere zu zerstören oder die Verluste durch Verflüchtigung zu erhöhen.

Der zu untersuchende Boden (ca. 5,5 g) wird in ein Röhrchen (identisch mit den Sorptionsröhrchen, Abbildung 8) gefüllt. Anschließend wird die exakte Masse des eingefüllten Bodens durch Differenzwägung bestimmt. Über einen Glasadapter mit teflonkaschierten Gleitdichtungen und Schraubkappen wird das mit Boden befüllte Röhrchen an ein Sorptionsröhrchen mit Kieselgel angeschlossen. Von oben wird ein Stickstoffstrom mit 20 ml/min durch das Röhrchen geleitet. Der Versuch findet bei einer Temperatur von 32 °C statt. Diese und die Strömungsgeschwindigkeit des Inertgases werden identisch zum Betrieb der Diffusionszelle gewählt. Im nachge-

schalteten Sorptionsröhrchen werden die desorbierenden PAK aufgefangen. Das Sorptionsröhrchen wird bei den Versuchen ohne Schweiß nach 12, 24, 48 und 72 Stunden Versuchsdauer, bei den Versuchen mit Schweiß nach 24 und 48 Stunden gewechselt und jeweils analysiert, um den Einfluss von Schweiß auf die Desorption abschätzen und mit den vorhergehenden Untersuchungen in der Diffusionszelle vergleichen zu können.

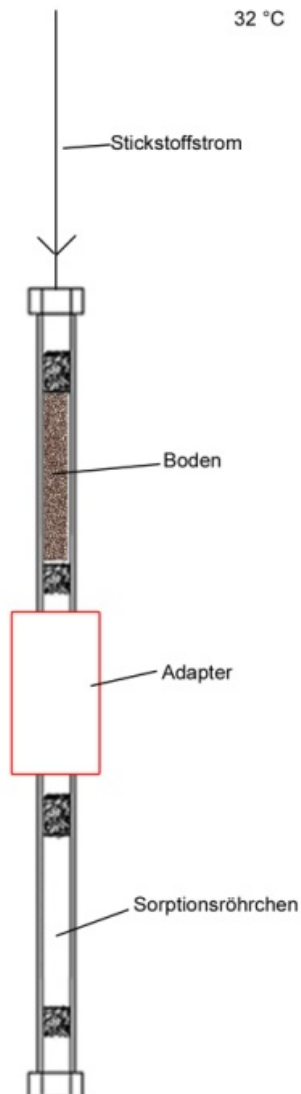
Bei den Versuchen mit künstlicher saurer Schweißlösung nach DIN EN ISO 105-E04 (2009-07) [18] wird der eingefüllte Boden vor dem Einbringen in den Versuchsaufbau mit der Schweißlösung gesättigt. Gleichwohl sind die so ermittelten Werte keinesfalls mit denen der Diffusionszelle vergleichbar, da hier der gesamte im Röhrchen befindliche Boden von Stickstoff durchströmt und somit eine wesentlich höhere Desorptionsrate zu erwarten ist. Die Situation auf der Haut ist mit dieser Methode zwar nicht simulierbar, wohl aber der Einfluss der Feuchte bzw. von Schweiß auf die Desorption im Vergleich mit Proben ohne Schweiß. Gleichwohl kann mit dieser Methode die maximal mögliche aus dem Boden ausgasbare Masse (mobilisierte Masse) abgeschätzt werden und mit den Ergebnissen aus der Diffusionszelle verglichen werden. Hierbei wurde bei der Auswertung der Ergebnisse die erhaltenen Massen an PAK durch zwei dividiert, da davon ausgegangen wurde, dass beim Vergleich mit der Diffusionszelle nur die Hälfte der desorbierenden Substanzen sich in die umgebende Luft verflüchtigen (siehe oben).

Die Ergebnisse sind im Anhang als Tabellen (Tabellen 11 – 15) beigefügt.

Für schwerer flüchtige PAK beginnt die Desorption aus dem Boden erst nach einer gewissen „Totzeit“. Generell liegt die „Mobilisierung“ beim Ausblasverfahren um 1 - 2 Größenordnungen höher als in der Diffusionszelle. Je höherkernig, also schwerer flüchtig der PAK ist, umso geringer ist die Mobilisierung. Die Mobilisierung ist unter Einwirkung von Schweißlösung im Vergleich zu den Versuchen ohne Schweißlösung bei höherkernig PAK größer. Die mobilisierte Masse wächst in den ersten 24 Stunden nahezu linear an, danach nimmt die Mobilisierung ab.

Weitere Untersuchungen mit verschiedenen Bodenarten und unterschiedlich gealterten Kontaminationen sind für die Zukunft unabdingbar, da sich die durchgeführten Untersuchungen nur auf die hier verwendeten, überwiegend sandigen Böden mit Korngrößen  $< 2$  mm beziehen. Das Alter der Kontamination ist ein wichtiger Faktor. Bei einer älteren Kontamination können die Schadstoffmoleküle durch Diffusion auch in feinere Poren der Bodenpartikel vordringen. Die Substanzen werden nur langsam wieder abgegeben. Durch Diffusion müssen sie an die Oberfläche der Partikel gelangen und gehen dann in die Gasphase über. Im Falle einer jüngeren Kontamination sind die Schadstoffmoleküle vor allem oberflächlich sorbiert, was dazu führt, dass sie

auch leicht wieder desorbieren und eher für eine Resorption zu Verfügung stehen [19].



**Abbildung 8:** Desorption durch Ausblasen der Kontaminanten aus dem Boden

Des Weiteren ist die Körngrößenverteilung des Bodens wichtig. Bei trockenen Böden haften kleinere Partikel besser auf der Haut als Partikel mit einem größeren Durchmesser. Es ist bekannt dass ein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Schadstoffbeladung besteht [2, 20]. Zu erklären ist dieser Effekt damit, dass mit kleiner werdendem Durchmesser der Partikel das Verhältnis von Oberfläche zu Masse zunimmt. Somit können mehr Schadstoffmoleküle pro Masse an Boden sorbieren.

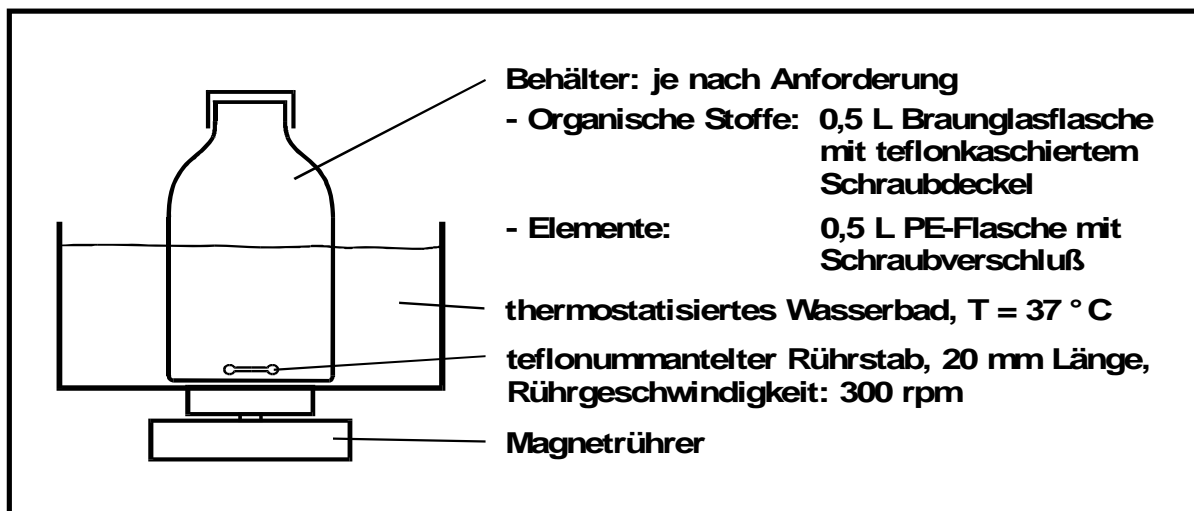
## 5. Ingestive Resorptionsverfügbarkeit

### 5.1 Material und Methoden zur ingestiven Resorptionsverfügbarkeit

Ziel war die Untersuchung der kontaminierten Bodenproben (siehe Kap. 4.2, Tab. 2) auf ingestive Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738 [1] für PAK, BTEX und MKW.

Da die Schadstoffaufnahme im Magen- und Darmtrakt des Menschen nicht modellierbar ist, wird die Resorptionsverfügbarkeit mit Hilfe künstlicher Verdauungssäfte physiologienah unter genormten Bedingungen bestimmt.

Die Zusammensetzung der synthetischen Magen- und Darmsäfte (Tabelle 5) entspricht hinsichtlich ihrer Hauptkomponenten in etwa der durchschnittlichen stofflichen Zusammensetzung von natürlichen Verdauungssäften des Menschen. Die Behandlungsdauer (Abbildung 9 und 10) der Proben von 2 h mit Magensaft entspricht den mittleren Verweilzeiten von Nahrungsmitteln im Magen und die Behandlungsdauer von 6 h mit Darmsaft orientiert sich an den Höchstwerten der Verweildauer von Nahrungskomponenten im gesamten Dünndarm. Die so mobilisierten Schadstoffe entsprechen den zur Verfügung stehenden Schadstoffen, die aus dem Gastrointestinaltrakt in den Organismus resorbiert werden können. Die Schadstoffe, welche gebunden bleiben, werden zum größten Teil unverändert wieder ausgeschieden.



**Abbildung 9:** Versuchsaufbau zur Mobilisierung von Schadstoffen [1]

Als ingestive Resorptionsverfügbarkeit wird der prozentuale Übergang des Schadstoffes von der Bodenprobe in die wässrige Phase des Digestionsmodells definiert. Bezugsgröße ist der durch erschöpfende Lösemittel-Extraktion für organische Stoffe und anschließender Analyse gemessene Gesamtgehalt der Stoffe in der Bodenprobe. Der mobilisierte Gehalt  ${}^{\circ}w_{i,mob}$  [ $\mu\text{g/g}$ ] des Stoffes  $i$  aus der Bodenprobe berechnet sich aus dem Produkt der gemessenen Massenkonzentration  $\beta_i$  [ $\mu\text{g/L}$ ] des Stoffes  $i$  in der wässrigen Phase des Testsystems und dem Gesamtvolumen  $V$  [L] der wässrigen Phase dividiert durch die Einwaage  ${}^{\circ}m_B$  [g] der Bodenprobe:



$$^{\circ}w_{i,mob} = \beta_i \cdot V / ^{\circ}m_B = ^{\circ}m_{i,mob} / ^{\circ}m_B .$$

Die ingestive Resorptionsverfügbarkeit  $^{\circ}R_i$  [%] des Stoffes  $i$  wird berechnet aus dem auf 100 % normierten Quotienten von mobilisiertem Gehalt  $^{\circ}w_{i,mob}$  [ $\mu\text{g/g}$ ] und dem gemessenen Gesamtgehalt  $^{\circ}w_{i,B}$  [ $\mu\text{g/g}$ ] des Stoffes  $i$  in der Bodenprobe:

$$^{\circ}R_i = ^{\circ}w_{i,mob} \cdot 100\% / ^{\circ}w_{i,B} = ^{\circ}m_{i,mob} \cdot 100\% / ^{\circ}w_{i,B} \cdot ^{\circ}m_B .$$

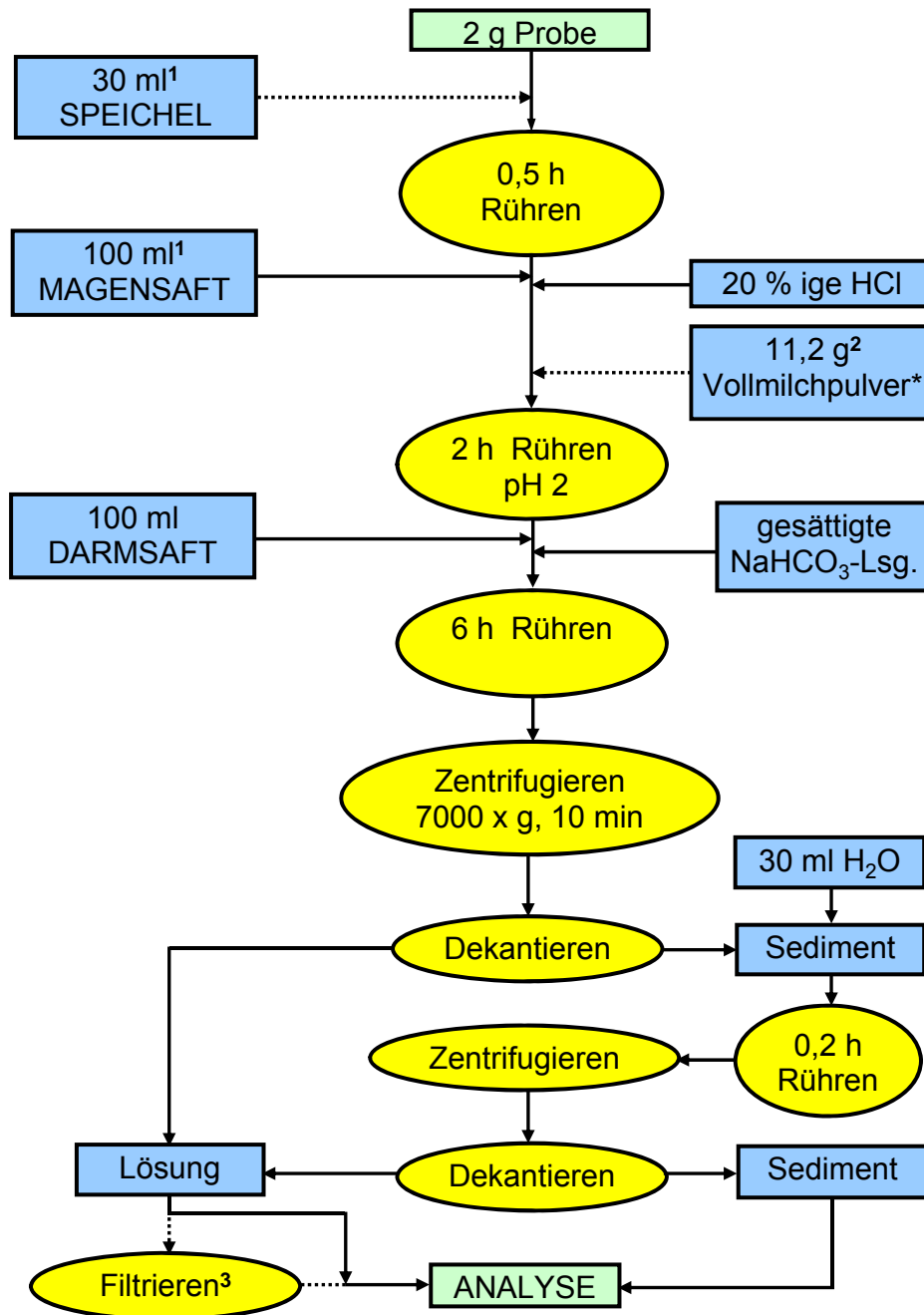


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs [1]

<sup>1</sup> Bei Speichelzusatz wird Magensaftvolumen um 30 ml Wasser verringert

<sup>2</sup> Modell für Lebensmittelzusatz, Verwendung bei Bedarf

<sup>3</sup> Falls notwendig

**Tabelle 5:** Synthetischer Speichel, synthetischer Magen- und Darmsaft [1]

<b>Speichel 30 mL</b>			
Anorganische Stoffe	mg	Organische Bestandteile	mg
NaCl	50	Mucin	75
NaSCN	15	$\alpha$ -Amylase	25
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55	Harnstoff	10
NaHCO <sub>3</sub>	15	Harnsäure	1
KCl	45		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	60		
CaCl <sub>2</sub>	15		
<b>Magensaft 100 mL</b>			
Anorganische Stoffe	mg	Organische Bestandteile	mg
NaCl	290	Pepsin	100
KCl	70	Mucin	300
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	27		
HCl	370		

<b>Darmsaft 100 mL</b>			
Anorganische Stoffe	mg	Organische Bestandteile	mg
KCl	30	Trypsin	30
CaCl <sub>2</sub>	150	Pancreatin	900
MgCl <sub>2</sub>	20	Galle, lyophilisiert	900
NaHCO <sub>3</sub>	900	Harnstoff	30

Die auf ingestive Resorptionsverfügbarkeit untersuchten Stoffe waren Benzo(a)pyren als Leitsubstanz für PAK und MKW von C<sub>10</sub> bis C<sub>40</sub>. Die DIN 19738 [1] wurde im Zuge der Normung für PAK validiert, nicht jedoch für MKW. Gleichwohl können MKW aber auch mit dem Verfahren unter Berücksichtigung ihrer teilweise etwas höheren Flüchtigkeit und Löslichkeit untersucht werden. Die Analyse der MKW erfolgte in Anlehnung an die DIN ISO 18287 für PAK [24]. Die Extraktion der MKW aus dem Mobilisat erfolgte durch dreimalige Extraktion mit insgesamt 45 mL Hexan. 10 mL des Hexanextraktes wurden über eine Florisilsäule gereinigt. Die Wiederfindung von Dekan betrug 75%.

Um Aussagen über die potentielle Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im Boden treffen zu können, muss der Gesamtgehalt des jeweiligen Schadstoffes bekannt sein, da die ingestive Resorptionsverfügbarkeit der prozentuale Übergang des Schadstoffs vom Boden in das wässrige Testsystem bei der Bestimmung der ingestiven Resorptionsverfügbarkeit. Der Gehalt des Bodens an PAK (Ergebnisse in Tabelle 6) wurde nach DIN ISO 18287 [24] und der Gesamtgehalt an KW (C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub>; Ergebnisse in Tabelle 7) wurden nach DIN ISO 16703 [23] bestimmt.

## 5.2 Ergebnisse zur ingestiven Resorptionsverfügbarkeit

In Tabelle 8 und Tabelle 9 sind die Untersuchungsergebnisse zur ingestiven Resorptionsverfügbarkeit für Benzo(a)pyren (**BaP**) bzw. für MKW zusammengefasst.

**Tabelle 6:** PAK-Gehalte der Bodenproben (siehe Tab. 2)

PAK <sup>1)</sup> mg/kg TM	HO-1 A	HO-1 B	HO-3 A	HO-3 B	WO-2 A	WO-2 B	H-WO-3 A	H-WO-3 B	H-WO-4 A	H-WO-4 B
Naphthalin	0,9	1,4	0,9	0,8	4,6	2,3	2,7	1,4	1,1	1
Acenaphthylen	1,7	2,2	2,4	2,3	4,5	4,5	4,7	3,8	3,5	3,5
Acenaphthen	0,2	0,3	0,3	0,5	8,5	7,9	5,6	3,4	5,7	4,5
Fluoren	1	1,6	0,5	0,7	7,7	7,1	6,1	3,8	5	3,7
Phenanthren	9,2	10	4	5,1	68	67	55	32	47	39
Anthracen	2,9	3,5	2,8	2,9	27	27	19	12	24	23
Fluoranthen	16	17	16	16	130	140	97	61	120	110
Pyren	13	14	14	14	110	120	74	47	100	95
Benz(a)anthracen	7,1	7,8	9,3	9,3	70	70	46	31	55	50
Chrysen	5,2	5,9	7	7,3	62	60	40	27	47	46
Benzo(b)fluoranthen	7,5	7,8	10	10	76	75	49	35	58	53
Benzo(k)fluoranthen	3,6	3,7	5	4,9	32	32	21	15	24	22
Benzo(a)pyren	7,4	7,8	11	11	67	68	42	30	50	47
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4,8	4,9	7,1	7	37	37	26	19	26	25
Dibenzo(a,h)anthracen	1,1	1,1	1,6	1,6	10	10	7,3	5,2	7,6	7,2
Benzo(g,h,i)perylen	4	3,9	6,1	6,1	32	32	22	16	23	22
<b>Summe PAK (EPA)</b>	<b>85,6</b>	<b>92,9</b>	<b>98</b>	<b>99,5</b>	<b>746</b>	<b>760</b>	<b>517</b>	<b>343</b>	<b>597</b>	<b>552</b>

<sup>1)</sup> Doppelbestimmung (A, B) der Originalbodenprobe (Fraktion < 2 mm) nach DIN ISO 18287

**Tabelle 7:** KW-Gehalte der Bodenproben (siehe Tab. 2)

KW <sup>1)</sup> mg/kg TM	H-WO-3 A	H-WO-3 B	H-WO-4 A	H-WO-4 B	KU-1 A	KU-1 B	KU-2 A	KU-2 B	H-FZ-1 A	H-FZ-1 B	FZ 2 A	FZ-2 B	FZ-3 A	FZ-3 B	FZ-4 A
C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	3400	3400	2500	2500	2800	2800	5900	6400	2300	2200	4000	3800	2100	2200	2400

<sup>1)</sup> Doppelbestimmung (A, B) der Originalbodenprobe (Fraktion < 2 mm) nach DIN ISO 16703

**Tabelle 8:** Ingestive Resorptionsverfügbarkeit von BaP in den Böden (Tab. 2)

<b>B(a)P</b>	Innerstädtische Industriebranche		ehemalig industriell genutzte Fläche		
	HO-1	HO-3	WO-2	WO-3	WO-4
Gehalt im Boden [mg/kg TM]	7,6	11	67,5	36	48,5
Mobilisiert [mg/kg TM]	0,9	1	1,8	1,4	3,1
<b>ingestive Resorptions- verfügbarkeit [%]</b>	<b>12</b>	<b>9</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>

**Tabelle 9:** Ingestive Resorptionsverfügbarkeit von MKW in den Böden (Tab. 2)

<b>KW C<sub>10</sub> - C<sub>40</sub></b>	ehemalig industriell genutzte Fläche			ehemalige Reparatur- einheit		ehemalig militärisch genutzte Fläche			
	WO-2	WO-3	WO-4	KU-1	KU-2	FZ-1	FZ-2	FZ-3	FZ-4
Gehalt im Boden [mg/kg TM]	-	3400	2500	2800	6150	2250	3900	2150	2400
Mobilisiert [mg/kg TM]	-	360	260	655	1300	800	1010	965	785
<b>ingestive Resorptions- verfügbarkeit [%]</b>	-	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>23</b>	<b>22</b>	<b>36</b>	<b>26</b>	<b>45</b>	<b>33</b>

Im Anhang sind alle Ergebnisse in 2 Gesamttabellen (Tabelle 9 - 10) dargestellt.

Im Zuge der Qualitätssicherung durchgeführte Doppelbestimmungen einer Referenzprobe IRM zeigen sowohl für KW als auch PAK Ergebnisabweichungen unter 20 %, darüber hinaus liegen die ermittelten Werte im Toleranzbereich (Tabelle 16).

Die Ergebnisse zeigen, dass die ingestive Resorptionsverfügbarkeit sowohl bei den PAK als auch bei den MKW weit unter 100 % liegt. Da die tatsächliche Resorption maximal gleich oder kleiner ist als die Resorptionsverfügbarkeit, ist unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse davon auszugehen, dass die bei der Gefährdungsabschätzung in [25] angenommene Resorption von 100 % für PAK und von 85

% bis 100 % für MKW zu hoch ist. Diese Aussagen gelten streng genommen nur für die hier untersuchten, überwiegend sandigen Böden. Für die Zukunft sind weitere Tests mit verschiedenen Bodenarten mit unterschiedlich gealterten Kontaminationen unabdingbar.

## **6. Bewertung der Resorptionsverfügbarkeit für den Wirkungspfad Boden-Mensch**

Es muss nach [17] davon ausgegangen werden, dass selbst für das Szenario Industrie- und Gewerbefläche eine einmalig hohe Bodenaufnahme durch Kinder möglich ist, da solche Flächen im ungünstigsten Fall nur ungenügend gesichert sind und Kinder sich Zutritt verschaffen können. Aus diesem Grund sollte auf allen untersuchten Flächen das Szenario Kinderspielfläche das relevante sein. Nach [17] wird für die Berechnung der Exposition bei perkutaner Resorption im Szenario „Kinderspielfläche“ von einer Expositionszeit von 5 h ausgegangen, ehe der Boden von der Haut durch Abwaschen entfernt wird. Bei Ausgasungsversuchen aus dem Boden konnte (bei stündlichem Wechsel der Tenaxröhrchen nachgewiesen werden, dass, nach 5 h die Gehalte an BTEX auf dem Tenaxröhrchen in den Bereich der Blindwerte sanken und somit innerhalb dieses Zeitraumes die größtmögliche Menge an BTEX ausgegast war. Als Betriebsdauer der durchgeführten Untersuchungen für BTEX wurde deshalb, mit einem Sicherheitszuschlag von einer Stunde, 6 h gewählt. Außerdem ist unter den o.g. Bedingungen bei einer Betriebsdauer von 6 h auch sichergestellt, dass das Durchbruchsvolumen von Tenax für BTEX nicht erreicht wird.

Für die Bestimmung der Masse an desorbierten PAK wurde mit 19 Stunden eine wesentlich längere Betriebsdauer der Diffusionszelle gewählt. In Studien [17] zur perkutanen Resorption betrug die Untersuchungsdauer 24 h. Bei den Ausblasversuchen zur Abschätzung einer maximal möglichen Desorption wurden Zeiträume zwischen 12 und 72 Stunden gewählt, um die schwerflüchtigen PAK auf dem Sorptionsröhrchen nachweisen zu können. Da die Durchbruchsvolumina der verwendeten Kieselgel-Sorptionsröhrchen für die PAK unter den genannten Bedingungen nicht erreicht wurden, sind die Röhrchen für die beschriebenen Untersuchungen geeignet.

Ein direkter Vergleich der ingestiven und der perkutanen Resorptionsverfügbarkeit ist hier nur für Benzo(a)pyren möglich, da diese Verbindung in beiden Aufnahmepfaden untersucht wurde. Die Ergebnisse für die untersuchten Böden zeigen deutlich, dass der orale Aufnahmepfad der dominierende ist und die erhaltenen ingestiven Resorptionsverfügbarkeiten je nach Boden mit 3% bis 12% um bis zu 4 Größenordnungen höher sind als die bei dermalen Aufnahme, wo die perkutane Resorptionsverfügbarkeiten zwischen 0,001 % und 0,024 % liegen.

In der BBodSchV werden folgende Expositionsannahmen zur Ableitung von Prüfwerten für den Direktpfad Boden-Kind getroffen:

- einmalige orale Aufnahme einer **Bodenmasse** von  ${}^o m_B = 10 \text{ g}$
- über ganze Kindheit tägliche Aufnahme einer Bodenmasse von  ${}^o m_B = 0,5 \text{ g}$
- mit kontaminierten Bodenpartikeln bedeckte Körperoberfläche:  $2100 \text{ cm}^2$
- Zeitraum der mit kontaminierten Bodenpartikel bedeckten Haut  $t = 5 \text{ h}$

In den Versuchen zur perkutanen Resorptionsverfügbarkeit bedecken  $2,4 \text{ g} - 5,5 \text{ g}$  Bodenpartikel eine Fläche von  $20 \text{ cm}^2$ . Bei einer Dichte der locker auf der Membran liegenden Bodenpartikel (Korngröße  $\leq 2 \text{ mm}$ ) von ca.  $1,1 - 1,5 \text{ g/cm}^3$  resultieren daraus Schichtdicken etwa zwischen  $0,8$  und  $2,5 \text{ mm}$  – solche Schichtdicken sind auf der Haut jedoch unrealistisch (Erklärung siehe weiter unten). Die in der BBodSchV angenommene bedeckte Körperfläche ist mit  $2100 \text{ cm}^2$  gegenüber dem Versuch mit der Diffusionszelle 105-fach größer. Die Bedingungen der Diffusionszelle übertragen auf die Hautfläche z.B. eines Kindes ergibt rechnerisch eine Masse an Bodenpartikeln auf der Haut von ca.  $400 - 600 \text{ g}$ , was unrealistisch hohe Werte ergibt – realistisch wären bei einer Schichtdicke von maximal  $0,1 \text{ mm}$  höchstens ca.  $20 - 30 \text{ g}$ . Diese Masse Bodenpartikel auf der Haut liegt 40- bis 60-fach höher als die einmalige orale Aufnahme von  $10 \text{ g}$  Boden!

Entscheidend für die Bedeutung der beiden Aufnahmepfade zueinander ist das Verhältnis  $V_{o/p}$  von **oral mobilisierter Schadstoffmasse**  ${}^o m_{i,mob}$  aus den **Bodenpartikeln** zu **perkutan mobilisierter Schadstoffmasse**  ${}^p m_{i,mob}$  aus den **Bodenpartikeln**, wobei jeweils die **Bodengehalte**  $w_{i,B}$  des Stoffes  $i$  gleich sind. Diese jeweils mobilisierten und damit für die Resorption zur Verfügung stehenden Schadstoffmassen sind das Produkt aus Bodengehalt  $w_{i,B}$ , **oral aufgenommener Bodenmasse**  ${}^o m_B$  oder auf die **Haut (perkutan) aufgetragener Bodenmasse**  ${}^p m_B$  und **ingestiver Resorptionsverfügbarkeit**  ${}^o R_i$  oder **perkutaner Resorptionsverfügbarkeit**  ${}^p R_i$  eines Stoffes  $i$  dividiert durch  $100\%$ :

$$\text{Gleichung 1} \quad {}^o m_{i,mob} = {}^o m_B \cdot w_{i,B} \cdot \frac{{}^o R_i}{100 \%}$$

$$\text{Gleichung 2} \quad {}^p m_{i,mob} = {}^p m_B \cdot w_{i,B} \cdot \frac{{}^p R_i}{100 \%}$$

$$\text{Gleichung 3} \quad \frac{{}^o m_{i,mob}}{{}^p m_{i,mob}} = \frac{100 \%}{{}^p m_B \cdot w_{i,B} \cdot {}^p R_i} \cdot \frac{{}^o m_B \cdot w_{i,B} \cdot {}^o R_i}{100 \%} = \frac{{}^o m_B \cdot {}^o R_i}{{}^p m_B \cdot {}^p R_i} = V_{o/p}$$

$$\text{Gleichung 4} \quad V_{o/p} = \frac{{}^o m_{i,mob}}{{}^p m_{i,mob}} = \frac{{}^o m_B \cdot {}^o R_i}{{}^p m_B \cdot {}^p R_i}$$

Unter Zugrundlegung der Daten aus der BBodSchV für die einmalige Aufnahme von Schadstoffen (oral bzw. aus mit Boden bedeckter Haut) errechnet sich aus den Versuchsergebnissen beispielsweise folgendes Verhältnis  $V_{o/p}$  oral zu perkutan:

Gleichung 5

$$V_{o/p} = \frac{{}^o m_{i, mob}}{{}^p m_{i, mob}} = \frac{10g \cdot 12\%}{400g \cdot 0,003\%} = 100$$

Für die orale Schadstoffaufnahme von 5 kernigen PAK wie z.B. BaP aus Boden errechnet sich so ein 100 bis 300-fach höherer Wert als für die perkutane Aufnahme. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten realistischeren Annahme von nur 1/10 der auf der Haut vorhandenen Bodenmasse (statt 400 g nur 40 g) führt dies zu einem nochmals 10-fach höheren Verhältnis zugunsten der oralen Aufnahme. Dies bedeutet, dass die perkutane Aufnahme für 5 kernige PAK gegenüber der ingestiven zu vernachlässigen ist.

Für die Kohlenwasserstoffe ergibt sich ein vollständig anderes Bild, hier ergibt sich mit dem gewählten Beispiel das die perkutane Aufnahme um ca. das 51-fache bedeutsamer ist als die orale Aufnahme – wird allerdings die realistische Annahme von nur 1/10 der auf der Haut vorhandenen Bodenmasse berücksichtigt, verringert sich der Faktor auf das 5,1-fache:

Gleichung 6

$$V_{o/p} = \frac{{}^o m_{i, mob}}{{}^p m_{i, mob}} = \frac{10g \cdot 36\%}{400g \cdot 46\%} = 0,0196$$

Für die chronische (andauernde tägliche) Aufnahme von persistenten Stoffen z.B. Dioxine o.ä. könnte die Aufnahme über die Haut möglicherweise einen höheren Stellenwert als bei den PAK (nicht persistent im Organismus) besitzen, weil hier eine orale Bodenaufnahme von nur 0,5 g/d angenommen wird aber perkutan die gleiche Fläche wie zuvor mit Boden bedeckt ist. Dies führt zu einem Verhältnis der aufgenommenen zur aufgetragenen Bodenmasse von  $0,5/40 = 0,0125$  (vorher  $10/40 = 0,25$ ) und damit zur 20-fach höheren Gewichtung der perkutanen gegenüber der ingestiven Aufnahme, allerdings ohne Berücksichtigung der Resorptionsverfügbarkeit.

Um die Gesamtbelastung also die Dosisrate [ $\mu\text{g}/\text{kg d}$ ] eines Menschen bzw. Kindes aus den kontaminierten Bodenpartikeln zu berechnen, müssen die jeweils mobilisierten und damit für die Resorption zur Verfügung stehenden Schadstoffmassen (oral:  ${}^o m_{i, mob}$ ; perkutan mobilisierten:  ${}^p m_{i, mob}$ ) addiert und auf einen definierten Zeitraum (t) sowie das Körpergewicht ( $m_{KG}$ ) bezogen werden.

Bei chronischer Einwirkung wird z.B. auf 1 Jahr bezogen. Dazu wird mit der Nutzungsfrequenz ( $N_f$ , Anteil Tage im Jahr, bei dem Kontakt mit dem Boden bestand) im

betrachteten Zeitraum multipliziert. Die Nutzungsfrequenz bezogen auf 1 Jahr sind die Tage der Nutzung pro Jahr dividiert durch die Tage des Jahres. Die für eine tägliche Aufnahme geltenden Bodenmassen ( ${}^o m_B$ ,  ${}^p m_B$ ) müssen bei Betrachtung eines Zeitraumes von einem Jahre jeweils mit 365 multipliziert werden.

Gleichung 7

$$D_i = \frac{{}^o m_{i, mob} + {}^p m_{i, mob}}{m_{KG} \cdot t} = \frac{w_{i, B} \cdot \left( {}^o m_B \cdot \frac{{}^o R_i}{100 \%} + {}^p m_B \cdot \frac{{}^p R_i}{100 \%} \right)}{m_{KG} \cdot t}$$

Die tolerierbare resorbierte Dosisrate (TRD) unterhalb derer mit hinreichender Wahrscheinlichkeit keine Gefährdung des Menschen auftritt ist für eine Reihe von Stoffen toxikologisch abgeleitet worden. Da meist bereits eine Grundbelastung mit dem Schadstoff besteht, wird als Regelannahme festgelegt, dass 80% der Körperdosis durch die Grundbelastung (z.B. Nahrungsmittel, Inhalation o. a.) ausgeschöpft wird und 20% durch den Bodenpfad ausgeschöpft werden darf. In begründeten Fällen darf von dieser Quotierung abgewichen werden (BBodSchV).

Gleichung 8 
$$0,2 \cdot TRD_i \geq D_i$$

Übersteigt die oben berechnete Dosisrate  $D_i$  20% des  $TRD_i$ -Wertes so kann Handlungsbedarf angezeigt sein (BBodSchV).

Alternativ kann geprüft werden ob der gemessene Schadstoffgehalt im Boden multipliziert mit der ingestiven Resorptionsverfügbarkeit  ${}^o R_i$  dividiert durch die Resorptionsrate, die in der BBodSchV genannt ist (bislang 100%), unterhalb des Prüfwertes (BBodSchV) des Schadstoffes für die einmalige Bodenaufnahme liegt:

Gleichung 9 
$$w_{i, Prüfwert} \geq w_{i, B} \cdot \frac{{}^o R_i}{R_i}$$

Falls dies der Fall ist, braucht nichts besorgt zu werden.

Die perkutane Resorptionsverfügbarkeit  ${}^p R_i$  darf hier nicht zur ingestiven Resorptionsverfügbarkeit  ${}^o R_i$  addiert werden, da die oral aufgenommenen ( ${}^o m_B$ ) sich von den die Haut bedeckenden Bodenmassen ( ${}^p m_B$ ) unterscheiden (siehe Gleichungen 1, 2 und 7). Der Prüfwert der BBodSchV wurde bislang nur für die orale Aufnahme abgeleitet, daher kann die perkutane Aufnahme bislang nur über die Dosisrate berücksichtigt werden (Gleichung 7). So kann immerhin festgestellt werden, ob der TRD-Wert überschritten wird (Gleichung 8).

Ein Prüfwert der sowohl die ingestive als auch die perkutane Aufnahme von Schadstoffen aus Bodenpartikeln berücksichtigt, kann wie folgt abgeleitet werden:



Gleichung 10

$$w_{i,B} = \frac{0,2 \cdot TRD_i \cdot m_{KG} \cdot t}{{}^o m_B \cdot \frac{{}^o R_i}{100 \%} + {}^p m_B \cdot \frac{{}^p R_i}{100 \%}}$$

Nach Ablauf des hier vorgestellten TP3 haben weitere eigene Untersuchungen erhärtet, dass die Dicke der aufgetragenen Bodenschicht (Korngröße  $\leq 2$  mm) einen erheblichen Einfluss auf den Stoffübergang hat (entgegen den Darstellungen in der Literatur [14]), je dicker die Schicht umso größer die Masse des Stoffüberganges insbesondere in der gleichen Zellenhälfte, also oberhalb der Membran unmittelbar über der „Bodenschicht“.

Die auf die Haut gelangenden und dort über Stunden haftenden Bodenpartikel bilden eine sehr dünne Bodenschicht, denn die einzelnen Bodenpartikel haften direkt an der Haut durch van der Waals'sche Kräfte, „kleben“ also an der Fettschicht der trockenen Haut oder an der feuchten, verschwitzten Haut, wobei feuchte Bodenpartikel anfänglich besser haften. Über längere hier betrachtete Zeiträume von mehreren Stunden trocknet die Haut meist und nur sehr kleine Partikel können haften bleiben. Kleine Partikel können sogar bei starker Schweißbildung regelrecht abfließen und von Textilfasern aufgenommen werden. Die Dicke einer solchen die Haut dauerhaft bedeckenden Bodenpartikelschicht dürfte 100  $\mu$ m nicht übersteigen.

Von daher sollten nur Bodenpartikel mit Durchmessern  $d_p \leq 100$   $\mu$ m zukünftig betrachtet werden. Dem entsprechend müssten die Bodenproben auf diese kleinen Korngrößen gesiebt und analysiert sowie in die Versuche zur perkutanen Resorptionsverfügbarkeit eingesetzt werden. Die Dicke der auf die Membran aufzubringenden Bodenpartikelschicht sollte auf etwa 0,1 mm begrenzt werden, was dazu führen wird, dass die eingebrachte Bodenpartikelmasse etwa 250 mg betragen dürfte.

Weil mit kleiner werdendem Durchmesser der Partikel das Verhältnis von Oberfläche zu Masse zunimmt steigt die Schadstoffbeladung, wodurch kleinere Partikel mehrfach höhere Gehalte aufweisen [2, 26]. Aufgrund der oben genannten Reduktion der gesamten Bodenpartikelmasse in der Zelle auf etwa 1/10 der bisherigen Versuche führt das dazu, dass die insgesamt in die Diffusionszelle auf die Membran gebrachte Schadstoffmasse deutlich geringer sein wird. Dies führt zwangsläufig zu einer geringeren Empfindlichkeit des Verfahrens. Bei schwerflüchtigen Stoffen wie vier- bis fünfkernigen PAK kann das leicht zur Nichtbestimmbarkeit führen.

Zukünftig wäre noch zu testen ob, ausgehend von Stoffen mit höheren Dampfdrücken wie dreikernigen PAK, nicht generell doch mit den bisherigen Schichtdicken (ca. 1 – 2 mm) im Experiment gearbeitet werden kann. Der so ermittelte Massenübergang eines Stoffes muss dann mit dem Ergebnis aus der Untersuchung mit der realitäts-

näheren dünnen Bodenschicht verglichen werden und dann mittels eines Umrechnungsfaktors entsprechend korrigiert werden. Wahrscheinlich lässt sich so ein allgemeiner Korrekturfaktor für alle Stoffe ermitteln.

## **7. Voraussichtlicher Nutzen**

Die Verwertbarkeit der Ergebnisse ist gegeben. Ebenso stellt sich die wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit des Projektes aussichtsreich dar.

### **7.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten**

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten lagen auch in der Unterstützung der Zielsetzung des Gesamtprojektes und insbesondere in den erheblichen finanziellen Einsparpotenzialen die im Zuge von Flächenbewertungen und den daraus folgenden Sanierungsmaßnahmen auftreten.

### **7.2 Wissenschaftliche Erfolgsaussichten**

Auch in diesem Punkt lagen die Erfolgsaussichten insbesondere in der Unterstützung der Gesamtprojektzielsetzung. Darüber hinaus in der Implementierung der Resorptionsverfügbarkeit als Instrument der Flächenbewertung für den Schadstoff Wirkungspfad Boden - Mensch. Die Resorptionsverfügbarkeit eines Schadstoffes im Boden ist nicht die Summe aus perkutaner und ingestiver Resorptionsverfügbarkeit, weil unterschiedliche Bodenmassen bei oraler Aufnahme und Aufnahme über die Haut berücksichtigt werden müssen (siehe Gleichung 7). Die Prüf- und Maßnahmewerte der BBodSchV beziehen sich (noch) nur auf die ingestive Aufnahme und auf eine Resorption von 100 %. Wird nun eine geringere Resorption in Tierversuchen oder eine geringere Resorptionsverfügbarkeit mit den hier genannten Verfahren ermittelt, kann dieser Wert mit dem jeweiligen Prüf- oder Maßnahmewert nach Gleichung 9 abgeglichen werden.

Erst wenn die resorbierbare Menge den Prüf- oder Maßnahmewert überschreitet, sind die notwendigen Maßnahmen oder weitere Prüfungen (Expositionsabschätzung) einzuleiten. Hierbei muss sichergestellt sein, dass die Resorptionsverfügbarkeit von den betroffenen Böden ermittelt wurde. Ergebnisse aus Untersuchungen mit anderen Böden können nur zur Orientierung dienen.

Die Bewertung des Wirkungspfades Boden – Mensch hat auf folgende Nutzungsszenarien einen Einfluss: Kinderspielfläche, Wohngebiete, Park- und Freizeitanlagen, Industrie- und Gewerbegrundstücke. Räumt die Bewertung jeglichen Verdacht aus, sind alle Nutzungsszenarien realisierbar. Ist für einige oder alle Nutzungsszenarien der Verdacht bestätigt, sind Nutzungseinschränkungen festzulegen oder es besteht Handlungsbedarf und Sicherungsmaßnahmen sind einzuleiten. Erfolgt die Bewertung nutzungsbezogen, d.h. nicht unbedingt die sensibelste Nutzung wird bewertet, und eine Gefahr wird nicht festgestellt, liegen für diese und weniger sensible Nutzungen kein Verdacht vor. Bei einer sensibleren Nutzung bleibt der Verdacht jedoch beste-

hen und eine Neubewertung der Untersuchungsergebnisse ist erforderlich. Wird eine Gefahr festgestellt, kann auf eine weniger sensible Nutzung geprüft werden.

Das Verfahren zur Bestimmung der perkutane Resorptionsverfügbarkeit Bedarf aber noch der weiteren Optimierung und Validierung im Rahmen weiterer wissenschaftlicher Untersuchungen insbesondere auch für andere Schadstoffe.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] DIN 19738 (2004-07): Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial
- [2] Rotard W., Mailahn W., Knoth W., Pribyl J., *Abschätzung der Absorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in kontaminierten Materialien und Böden durch ein in vitro-Digestions-Testsystem*, in „Beiträge zur umwelthygienischen Standardsetzung“. Hsg. M. Fischer, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Bd.103, S. 201-236, 1999; Eigenverlag Verein WaBoLu Berlin
- [3] Mc Kone, T.E., *Dermal Uptake of Organic Chemicals from a Soil Matrix*. Risk Analysis, 1990. **10**(3): p. 407-419
- [4] Mc Kone, T.E. and R.A. Howd, *Estimating Dermal Uptake of Nonionic Organic Chemicals from Water and Soil:I. Unified Fugacity-Based Models for Risk Assessment*. Risk Analysis, 1992. **12**(4): p. 543-557
- [5] Wester, R.C.M., H. I.; Sedik, L.; Mèlendres, J. et al., *Percutaneous Absorption of <sup>14</sup>C-Chlordane from soil*. Journal of TOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL HEALTH, 1992. **35**: p. 269-277
- [6] Wester, R.C.M., H. J., *Cutaneous Pharmacokinatics: 10 Steps to Percutaneous Absorption*. Drug Metab. Rev., 1983. **14**: p. 169-205
- [7] Wester, R.C.M., H. I.; Sedik, L.; Mèlendres, J. et al., *Percutaneous absorption of pentachlorophenol from soil*. Fundamental and Applied Toxicology, 1993. **20**: p. 68-71
- [8] Wester, R.C.M., H. I.; Sedik, L.; Mèlendres, J. et al., *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, 1993. **39**: p. 375-382

- [9] Wester, R.M., J.; Logan, F.; Hui, X.; Maibach, H. I.; Wade, M. et al., *Percutaneous absorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from soil with respect to soil load and skin contact time: in vivo absorption in rhesus monkeys and in vitro absorption in human skin*. *Journal of TOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL HEALTH*, 1996. **47**: p. 335-344
- [10] Wester, R., et al., *Absorption, metabolism and clearance of <sup>14</sup>C atrazine in rhesus monkey and following intravenous or dermal administration*. Book of Abstracts, 211th ACS National Meeting, New Orleans, LA, March 24-28, 1996: p. AGRO -123
- [11] Poet, T., S., et al., PBPK modeling of the percutaneous absorption of perchloroethylene from a soil matrix in rats and humans. *TOXICOLOGICAL SCIENCES FIELD*, 2002. 67(1): p. 17 - 31
- [12] Reifenrath, W., G., et al., Percutaneous absorption of explosives and related compounds: an empirical model of bioavailability of organic nitro compounds from soil. *TOXICOLOGY AND APPLIED PHARMACOLOGY FIELD*, 2002. 182 (2): p. 160 - 8
- [13] Finley, B.L.S., P.; Mayhall, D. A., Development of a standard soil-to-skin adherence probability density function for use in Monte Carlo Analyses of dermal exposure. *Risk Analysis*, 1994. 14: p. 555-569
- [14] Duff, R.M. and J.C. Kissel, Effect of soil loading on dermal absorption efficiency from contaminated soils. *JOURNAL OF TOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL HEALTH FIELD*, 1996. 48 (1): p. 93-106
- [15] Andrew, K. N. and P. J. Worsfold (1995). "Quantification of BTEX compounds in model effluent systems using flow injection diode-array spectrophotometry and multivariate calibration." *Analytical Proceedings* 32 (12): 507-510.
- [16] Win, T., et al., Erarbeitung und Validierung eines standardisierten Analyseverfahrens für die Bestimmung von LHKW und BTEX in Boden, 2005, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung)
- [17] Bachmann, G., et al., *Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten*, 2007: Umweltbundesamt
- [18] DIN EN ISO 105-E04 (2009-07) Textilien –Farbechtheitsprüfungen –Teil E04: Farbechtheit gegen Schweiß

- [19] Alexander, M. (2000). "Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants." Environm. Sc. & Techn. 34 (20): 4259-4265
- [20] Sheppard, S. C. and W. G. Evenden (1992). "Concentration Enrichment of Sparingly Soluble Contaminants (U, Th and Pb) by Erosion and by Soil Adhesion to Plants and Skin." Environm. Geochemistry and Health 14 (4): 121-131
- [21] DIN ISO 16000 (2004). Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumlufte und in Prüfkammern, Probenahme auf TENAX TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID, Kommission Reinhaltung der Luft VDI-DIN
- [22] DIN EN ISO 16017-1 (2001). Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillargaschromatographie, D. Kommission Reinhaltung der Luft VDI-DIN
- [23] DIN ISO 16703 (2005-12): Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C10 bis C40
- [24] DIN ISO 18287 (2006-05): Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) – Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS)
- [25] Eikmann, Th., et al. (2007) Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Erich Schmidt Verlag GmbH Co
- [26] Rotard, W., Christmann, W., Knoth, W., Mailahn, W. (1995) Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von PCDD/F aus Kieselrot - Simulation der Digestion mit Böden, Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 7, 3-9

## Anhang

Tabelle 9: Ergebnisse der Bestimmung der PAK Gehalte in den Bodenproben und der Digestionslösung (Mobilisat)

mg/kg TM	HO-1 A	HO-1 B	HO-3 A	HO-3 B	WO-2 A	WO-2 B	H-WO-3 A	H-WO-3 B	H-WO-4 A	H-WO-4 B	KU-1 A	KU-1 B	KU-2 A	KU-2 B	H-FZ-1 A	H-FZ-1 B
<b>KW C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub></b> <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	-	3400	3400	2500	2500	2800	2800	5900	6400	2300	2200
<b>PAK</b> <sup>1)</sup>																
Naphthalin	0,9	1,4	0,9	0,8	4,6	2,3	2,7	1,4	1,1	1	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylen	1,7	2,2	2,4	2,3	4,5	4,5	4,7	3,8	3,5	3,5	-	-	-	-	-	-
Acenaphthen	0,2	0,3	0,3	0,5	8,5	7,9	5,6	3,4	5,7	4,5	-	-	-	-	-	-
Fluoren	1	1,6	0,5	0,7	7,7	7,1	6,1	3,8	5	3,7	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	9,2	10	4	5,1	68	67	55	32	47	39	-	-	-	-	-	-
Anthracen	2,9	3,5	2,8	2,9	27	27	19	12	24	23	-	-	-	-	-	-
Fluoranthren	16	17	16	16	130	140	97	61	120	110	-	-	-	-	-	-
Pyren	13	14	14	14	110	120	74	47	100	95	-	-	-	-	-	-
Benz(a)anthracen	7,1	7,8	9,3	9,3	70	70	46	31	55	50	-	-	-	-	-	-
Chrysen	5,2	5,9	7	7,3	62	60	40	27	47	46	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranthren	7,5	7,8	10	10	76	75	49	35	58	53	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranthren	3,6	3,7	5	4,9	32	32	21	15	24	22	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pyren	7,4	7,8	11	11	67	68	42	30	50	47	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4,8	4,9	7,1	7	37	37	26	19	26	25	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)anthracen	1,1	1,1	1,6	1,6	10	10	7,3	5,2	7,6	7,2	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylen	4	3,9	6,1	6,1	32	32	22	16	23	22	-	-	-	-	-	-
<b>Summe PAK (EPA)</b>	85,6	92,9	98	99,5	746	760	517	343	597	552	-	-	-	-	-	-
Mobilisiertes Benzo(a)pyren <sup>2)</sup>	0,9	0,9	1,3	0,7	2,0	1,6	1,2	1,6	3,3	2,8	-	-	-	-	-	-
Resorptionsverfügbarkeit %	12	12	12	6,3	3,0	2,4	3	4	6,6	6	-	-	-	-	-	-
Mobilisierte KW C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	-	390	330	260	260	520	790	1300	n.b.	750	850
Resorptionsverfügbarkeit %	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	20	30	20	n.b.	30	40

Tabelle 10: Ergebnisse der Bestimmung der KW Gehalte in den Bodenproben und der Digestionslösung (Mobilisat)

KW mg/kg TM	H-WO-3 A	H-WO-3 B	H-WO-4 A	H-WO-4 B	KU-1 A	KU-1 B	KU-2 A	KU-2 B	H-FZ-1 A	H-FZ-1 B	FZ 2 A	FZ-2 B	FZ-3 A	FZ-3 B	FZ-4 A	FZ-4 B
KW C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> <sup>1)</sup>	3400	3400	2500	2500	2800	2800	5900	6400	2300	2200	4000	3800	2100	2200	2400	2400
Mobilisierte KW C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> <sup>2)</sup>	390	330	260	260	520	790	1300	n.b.	750	850	820	1200	980	950	850	720
Resorptionsverfügbarkeit %	10	10	10	10	20	30	20	n.b.	30	40	20	32	47	43	35	30

Erläuterungen zu den Tabellen 9, 10:

<sup>1)</sup> Bestimmung aus Originalbodenprobe (Fraktion < 2 mm): PAK nach DIN ISO 18287, KW nach DIN ISO 16703

<sup>2)</sup> Bestimmung des resorptionsverfügbaren Anteils nach DIN 19738 ohne Zusatz von Milchpulver

Dreimalige Extraktion des Mobilisats mit insgesamt 45 mL Hexan, Reinigung von 10 mL des vereinigten Hexanextrakts über eine Florisilsäule nach DIN ISO 16703. Dieses Verfahren ist nicht validiert, eine BG wurde nicht ermittelt, würde aber 1000 mg/kg betragen. Die Wiederfindung von n-Decan aus dem Mobilisat beträgt 75%, Ergebnisse nicht korrigiert!

KW C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub>: BG für Resorptionsverfügbarkeit: 40 mg/kg TM; Blindwert für Resorptionsverfügbarkeit: 261 mg/kg TM

Tabelle 11: Ausblasversuch Boden HO-1

Boden HO 1	Mobilisierung %				
	nach h	12	24	48	72
<b>Acenaphthylen</b>	Probe 1	0,141	0,297	0,463	0,615
	Probe 2	0,204	0,563	0,830	1,092
	Probe 3 mit Schweiß		0,190		0,292
	Probe 4 mit Schweiß		0,123		0,228
<b>Acenaphthen</b>	Probe 1	0,778	1,601	2,370	3,213
	Probe 2	1,323	2,610	3,748	4,972
	Probe 3 mit Schweiß		0,638		1,327
	Probe 4 mit Schweiß		0,798		1,505
<b>Fuoren</b>	Probe 1	0,057	0,116	0,170	0,231
	Probe 2	0,095	0,186	0,269	0,355
	Probe 3 mit Schweiß		0,157		0,203
	Probe 4 mit Schweiß		0,113		0,159
<b>Phenanthren</b>	Probe 1	0,012	0,024	0,036	0,048
	Probe 2	0,020	0,038	0,055	0,073
	Probe 3 mit Schweiß		0,227		0,237
	Probe 4 mit Schweiß		0,121		0,131
<b>Anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,129		0,133
	Probe 4 mit Schweiß		0,083		0,088
<b>Fluoranthen</b>	Probe 1	0,005	0,011	0,016	0,021
	Probe 2	0,009	0,017	0,024	0,033
	Probe 3 mit Schweiß		0,101		0,108
	Probe 4 mit Schweiß		0,069		0,077
<b>Pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,096		0,103
	Probe 4 mit Schweiß		0,061		0,069
<b>Benz(a) anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,010		0,010
	Probe 4 mit Schweiß		< BG		< BG
<b>Chrysen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,005		0,005
	Probe 4 mit Schweiß		0,010		0,010
<b>Benzo[b] fluoranthen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		0,029		0,029
<b>Benzo[k] fluoranthen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		0,003		0,003
<b>Benzo[a]pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG



	Probe 3 mit Schweiß Probe 4 mit Schweiß		< BG 0,011		< BG 0,011
<b>Indeno (1,2,3-cd)pyren</b>	Probe 1 Probe 2 Probe 3 mit Schweiß Probe 4 mit Schweiß	< BG < BG	< BG < BG < BG < BG	< BG < BG	< BG < BG < BG < BG
<b>Dibenz[ah] anthracen</b>	Probe 1 Probe 2 Probe 3 mit Schweiß Probe 4 mit Schweiß	< BG < BG	< BG < BG < BG < BG	< BG < BG	< BG < BG < BG < BG
<b>Benzo[ghi] perylene</b>	Probe 1 Probe 2 Probe 3 mit Schweiß Probe 4 mit Schweiß	< BG < BG	< BG < BG < BG < BG	< BG < BG	< BG < BG < BG < BG

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 12: Ausblasversuch Boden HO-3

Boden HO 3	Mobilisierung %	12	24	48	72
	nach h				
<b>Acenaphthylen</b>	Probe 1	0,154	0,434	0,632	0,974
	Probe 2	0,170	0,268	0,500	0,683
	Probe 3 mit Schweiß		0,124		0,289
	Probe 4 mit Schweiß		0,139		0,211
<b>Acenaphthen</b>	Probe 1	1,200	2,554	3,742	5,089
	Probe 2	1,273	1,972	2,940	3,661
	Probe 3 mit Schweiß		0,807		1,413
	Probe 4 mit Schweiß		0,684		1,086
<b>Fluoren</b>	Probe 1	0,087	0,184	0,268	0,363
	Probe 2	0,091	0,139	0,208	0,258
	Probe 3 mit Schweiß		0,080		0,115
	Probe 4 mit Schweiß		0,082		0,110
<b>Phenanthren</b>	Probe 1	0,018	0,038	0,055	0,074
	Probe 2	0,019	0,029	0,044	0,054
	Probe 3 mit Schweiß		0,072		0,080
	Probe 4 mit Schweiß		0,073		0,079
<b>Anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,083		0,086
	Probe 4 mit Schweiß		0,083		0,085
<b>Fluoranthren</b>	Probe 1	0,008	0,017	0,026	0,035
	Probe 2	0,009	0,014	0,021	0,025
	Probe 3 mit Schweiß		0,062		0,067
	Probe 4 mit Schweiß		0,068		0,072
<b>Pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,059		0,064
	Probe 4 mit Schweiß		0,064		0,068
<b>Benz(a)anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		< BG		< BG
<b>Chrysen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,007		0,011
	Probe 4 mit Schweiß		0,010		0,013
<b>Benzo[b]fluoranthren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		0,021		0,021
<b>Benzo[k]fluoranthren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		0,002		0,002
<b>Benzo[a]pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		0,009		0,009

<b>Indeno(1,2,3-cd) pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		< BG		< BG
<b>Dibenz[ah]anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		< BG		< BG
<b>Benzo[ghi]perylen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		< BG		< BG

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 13: Ausblasversuch Boden WO-2

Boden WO 2	Mobilisierung %	12	24	48	72
	nach h				
<b>Acenaphthylen</b>	Probe 1	0,156	0,321	0,486	0,609
	Probe 2	0,075	0,252	0,328	0,869
	Probe 3 mit Schweiß		0,162		0,254
	Probe 4 mit Schweiß		0,198		0,315
<b>Acenaphthen</b>	Probe 1	0,916	1,887	2,864	3,710
	Probe 2	0,765	1,527	2,131	2,822
	Probe 3 mit Schweiß		2,913		3,491
	Probe 4 mit Schweiß		3,703		4,238
<b>Fluoren</b>	Probe 1	0,062	0,131	0,199	0,259
	Probe 2	0,050	0,102	0,145	0,194
	Probe 3 mit Schweiß		0,198		0,237
	Probe 4 mit Schweiß		0,221		0,256
<b>Phenanthren</b>	Probe 1	0,014	0,029	0,045	0,059
	Probe 2	0,011	0,023	0,032	0,044
	Probe 3 mit Schweiß		0,108		0,116
	Probe 4 mit Schweiß		0,103		0,111
<b>Anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	0,005	0,009	0,013	0,018
	Probe 3 mit Schweiß		0,109		0,113
	Probe 4 mit Schweiß		0,107		0,110
<b>Fluoranthren</b>	Probe 1	0,010	0,022	0,038	0,050
	Probe 2	0,007	0,016	0,022	0,031
	Probe 3 mit Schweiß		0,073		0,078
	Probe 4 mit Schweiß		0,067		0,071
<b>Pyren</b>	Probe 1	0,010	0,024	0,042	0,055
	Probe 2	0,006	0,016	0,021	0,032
	Probe 3 mit Schweiß		0,079		0,085
	Probe 4 mit Schweiß		0,075		0,078
<b>Benz(a)anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		0,024		0,024
<b>Chrysen</b>	Probe 1	< BG	0,004	0,012	0,021
	Probe 2	< BG	0,004	0,006	0,011
	Probe 3 mit Schweiß		0,022		0,025
	Probe 4 mit Schweiß		0,030		0,033
<b>Benzo[b]fluoranthren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,025		0,025
	Probe 4 mit Schweiß		0,033		0,051
<b>Benzo[k]fluoranthren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,011		0,013
	Probe 4 mit Schweiß		0,018		0,019
<b>Benzo[a]pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,012		0,020
	Probe 4 mit Schweiß		0,017		0,023

<b>Indeno(1,2,3-cd)pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,018		0,018
	Probe 4 mit Schweiß		0,024		0,024
<b>Dibenz[ah]anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,093		0,093
	Probe 4 mit Schweiß		0,121		0,121
<b>Benzo[ghi]perylen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,023		0,023
	Probe 4 mit Schweiß		0,030		0,030

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 14: Ausblasversuch Boden WO-3

Boden WO 3	Mobilisierung %	12	24	48	72
	nach h				
<b>Acenaphthylen</b>	Probe 1	0,151	0,304	0,436	0,627
	Probe 2	0,152	0,257	0,454	0,600
	Probe 3 mit Schweiß		0,127		0,227
	Probe 4 mit Schweiß		0,208		0,351
<b>Acenaphthen</b>	Probe 1	1,019	1,969	2,734	3,542
	Probe 2	0,862	1,618	2,258	2,894
	Probe 3 mit Schweiß		0,805		1,382
	Probe 4 mit Schweiß		2,940		3,408
<b>Fluoren</b>	Probe 1	0,074	0,142	0,197	0,252
	Probe 2	0,061	0,116	0,162	0,208
	Probe 3 mit Schweiß		0,165		0,204
	Probe 4 mit Schweiß		0,341		0,373
<b>Phenanthren</b>	Probe 1	0,018	0,033	0,045	0,058
	Probe 2	0,015	0,027	0,037	0,047
	Probe 3 mit Schweiß		0,210		0,221
	Probe 4 mit Schweiß		0,136		0,144
<b>Anthracen</b>	Probe 1	0,006	0,012	0,017	0,021
	Probe 2	0,005	0,010	0,014	0,017
	Probe 3 mit Schweiß		0,053		0,057
	Probe 4 mit Schweiß		0,034		0,037
<b>Fluoranthren</b>	Probe 1	0,010	0,019	0,028	0,036
	Probe 2	0,007	0,013	0,019	0,023
	Probe 3 mit Schweiß		0,045		0,051
	Probe 4 mit Schweiß		0,036		0,040
<b>Pyren</b>	Probe 1	0,009	0,018	0,027	0,033
	Probe 2	0,006	0,011	0,016	0,020
	Probe 3 mit Schweiß		0,038		0,043
	Probe 4 mit Schweiß		0,031		0,035
<b>Benz(a)anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,015		0,015
	Probe 4 mit Schweiß		0,013		0,022
<b>Chrysen</b>	Probe 1	< BG	< BG	0,004	0,011
	Probe 2	< BG	< BG	0,004	0,007
	Probe 3 mit Schweiß		0,007		0,010
	Probe 4 mit Schweiß		0,005		0,005
<b>Benzo[b]fluoranthren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,024		0,024
	Probe 4 mit Schweiß		0,023		0,023
<b>Benzo[k]fluoranthren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,003		0,003
	Probe 4 mit Schweiß		0,001		0,003
<b>Benzo[a]pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,010		0,010
	Probe 4 mit Schweiß		0,009		0,015

<b>Indeno(1,2,3-cd)pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,015		0,015
	Probe 4 mit Schweiß		< BG		< BG
<b>Dibenz[ah]anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		< BG		< BG
	Probe 4 mit Schweiß		< BG		< BG
<b>Benzo[ghi]perylen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,022		0,022
	Probe 4 mit Schweiß		< BG		< BG

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 15: Ausblasversuch Boden WO-4

Boden WO 4	Mobilisierung %	12	24	48	72
	nach h				
<b>Acenaphthylen</b>	Probe 1	0,121	0,307	0,444	0,513
	Probe 2	0,153	0,200	0,259	0,332
	Probe 3 mit Schweiß		0,163		0,265
	Probe 4 mit Schweiß		0,238		0,394
<b>Acenaphthen</b>	Probe 1	0,884	1,779	2,467	3,052
	Probe 2	0,515	0,897	1,297	1,749
	Probe 3 mit Schweiß		0,978		1,585
	Probe 4 mit Schweiß		1,175		1,928
<b>Fluoren</b>	Probe 1	0,058	0,120	0,169	0,211
	Probe 2	0,032	0,060	0,087	0,118
	Probe 3 mit Schweiß		0,280		0,312
	Probe 4 mit Schweiß		0,488		0,532
<b>Phenanthren</b>	Probe 1	0,017	0,031	0,046	0,058
	Probe 2	0,011	0,019	0,029	0,038
	Probe 3 mit Schweiß		0,255		0,269
	Probe 4 mit Schweiß		0,646		0,666
<b>Anthracen</b>	Probe 1	0,010	0,017	0,024	0,030
	Probe 2	0,007	0,012	0,018	0,024
	Probe 3 mit Schweiß		1,013		1,024
	Probe 4 mit Schweiß		2,068		2,086
<b>Fluoranthren</b>	Probe 1	0,016	0,036	0,058	0,073
	Probe 2	0,020	0,037	0,060	0,079
	Probe 3 mit Schweiß		0,272		0,298
	Probe 4 mit Schweiß		0,632		0,674
<b>Pyren</b>	Probe 1	0,016	0,038	0,063	0,081
	Probe 2	0,022	0,042	0,070	0,092
	Probe 3 mit Schweiß		0,282		0,314
	Probe 4 mit Schweiß		0,592		0,642
<b>Benz(a)anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,076		0,086
	Probe 4 mit Schweiß		0,045		0,061
<b>Chrysen</b>	Probe 1	< BG	0,004	0,011	0,017
	Probe 2	0,003	0,006	0,017	0,032
	Probe 3 mit Schweiß		0,092		0,100
	Probe 4 mit Schweiß		0,047		0,057
<b>Benzo[b]fluoranthren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	0,014	0,014	0,029	0,046
	Probe 3 mit Schweiß		0,086		0,103
	Probe 4 mit Schweiß		0,041		0,063
<b>Benzo[k]fluoranthren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	0,001	0,001	0,002	0,003
	Probe 3 mit Schweiß		0,061		0,062
	Probe 4 mit Schweiß		0,028		0,031
<b>Benzo[a]pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,065		0,071
	Probe 4 mit Schweiß		0,025		0,033



<b>Indeno(1,2,3-cd)pyren</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,072		0,072
	Probe 4 mit Schweiß		0,034		0,034
<b>Dibenz[ah]anthracen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,116		0,116
	Probe 4 mit Schweiß		0,130		0,130
<b>Benzo[ghi]perylen</b>	Probe 1	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 2	< BG	< BG	< BG	< BG
	Probe 3 mit Schweiß		0,074		0,074
	Probe 4 mit Schweiß		0,039		0,039

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 16: Qualitätssicherung für KW und PAK: Doppelbestimmung (A, B) von zertifiziertem Referenzmaterial IRM

mg/kg TM	IRM KW A	IRM KW B	IRM PAK A	IRM PAK B
<b>KW</b>	430	480	-	-
<b>PAK</b>				
Naphthalin	-	-	0,05	0,05
Acenaphthylen	-	-	0,5	0,4
Acenaphthen	-	-	0,4	0,5
Fluoren	-	-	0,4	0,4
Phenanthren	-	-	0,8	1
Anthracen	-	-	2,3	2
Fluoranthen	-	-	2,2	2,3
Pyren	-	-	1,8	1,8
Benz(a)anthracen	-	-	0,4	0,3
Chrysen	-	-	0,3	0,3
Benzo(b)fluoranthen	-	-	0,4	0,3
Benzo(k)fluoranthen	-	-	0,1	0,1
Benzo(a)pyren	-	-	0,3	0,2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	-	-	0,1	0,1
Dibenzo(a,h)anthracen	-	-	< 0,05	< 0,05
Benzo(g,h,i)perylen	-	-	0,1	0,1
Summe PAK (EPA)	-	-	10,2	9,85